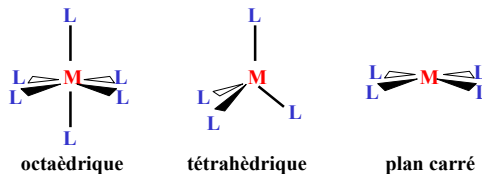


## C – Chimie de coordination

### Chimie de coordination

Complexes formés d'un métal de transition au centre, entouré de plusieurs ligands.

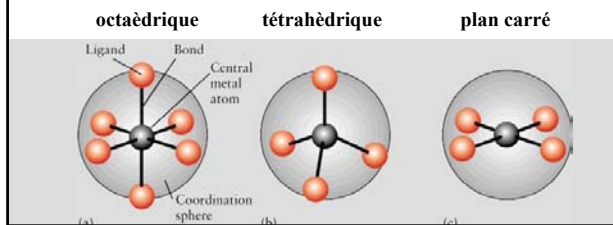
Le **nombre de coordination** correspond au nombre de ligands entourant le centre métallique (les nombres de coordination les plus communs sont 6 ou 4).



### Chimie de coordination

Complexes formés d'un métal de transition au centre, entouré de plusieurs ligands.

Le **nombre de coordination** correspond au nombre de ligands entourant le centre métallique (les nombres de coordination les plus communs sont 6 ou 4).



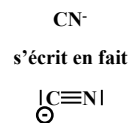
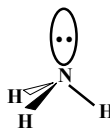
### Interactions métal-ligands

Le métal interagit avec les ligands à travers ses orbitales d (possibilité d'hybridation  $sp^3d$  et  $sp^3d^2$  pour les autres atomes)

Les ligands présentent aux orbitales du métal

- leurs doublets libres

- leurs atomes chargés



### Charges formelles

Le métal central est chargé positivement  
Les ligands peuvent être neutres, ou chargés négativement

→ complexes souvent chargés

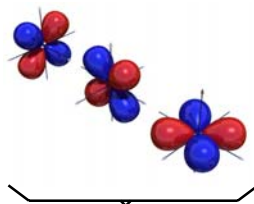
### Formation de chelates



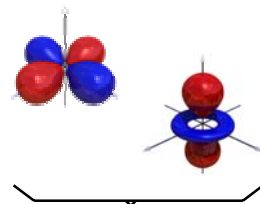
Ligands formant un cycle autour du métal

ex : EDTA  
 $(CH_2COO^-)_2-N-CH_2-CH_2-N-(CH_2COO^-)_2$

### Structure des complexes

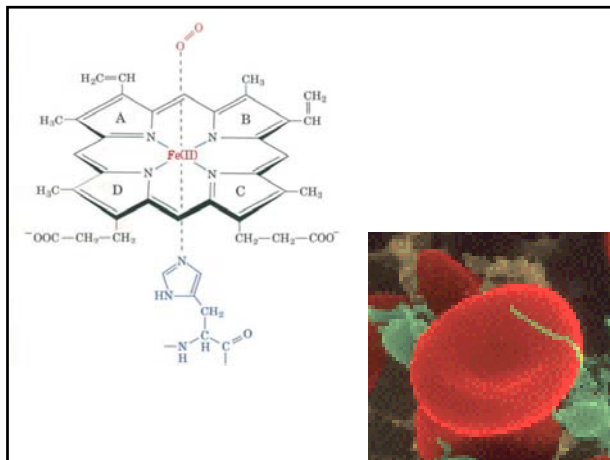
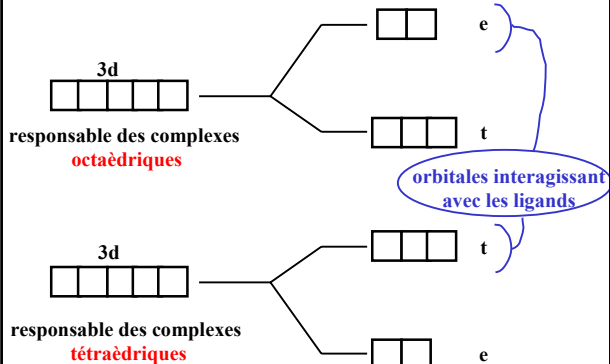


$d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  responsables de la formation de complexes tétraédriques niveau t



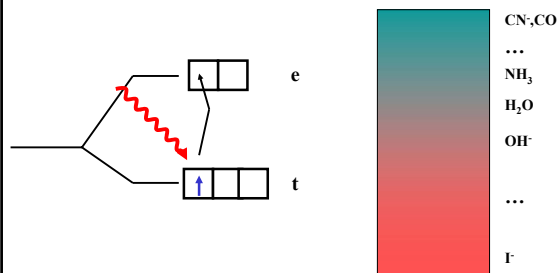
$d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  responsables de la formation de complexes octaédriques niveau e

## Levée de dégénérescence : split des orbitales d



## Effets du métal et des ligands

La nature du métal et la nature des ligands vont influencer sur la configuration de la levée de dégénérescence (théorie du champ cristallin et théorie du champ des ligands)



## Types de liaison : résumé

### Interactions fortes

- Liaison covalente
- Liaison ioniques
- Liaison métalliques

### Interactions faibles

- liaison hydrogène
- liaison de van der Waals

# Révisions

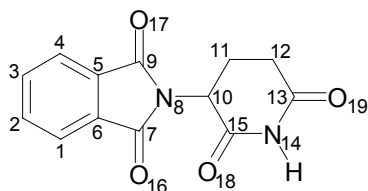
# Rappels

# Méthodologie

## Résolution type d'un problème

- 1 – déterminer la structure électronique des atomes
- 2 – séparer couche de cœur et couche de valence
- 3 – écrire en utilisant le formalisme des cases quantiques la description des couches de valence
- 4 – valence principale ou secondaire ?
- 5 – écrire la formule de Lewis des différents atomes
- 6 – établir les liaisons
- 7 – déterminer le sous-type et le grand type VSEPR pour chaque atome
- 8 – à partir des types VSEPR, déterminer les hybridations
- 9 – rechercher les systèmes  $\pi$  délocalisés (compter les électrons)
- 10 – rechercher la délocalisation maximale
- 11 – rechercher les doublets accessibles (liaisons H, basicité...)

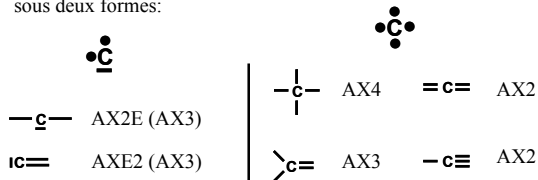
Correction de l'examen d'atomistique de janvier 2005



La thalidomide était un médicament utilisé chez les femmes enceintes pour combattre les nausées matinales et d'autres symptômes. Son utilisation a été arrêtée dès 1961 lorsque l'on découvrit ses effets tératogènes sur le développement fœtal. On découvrit par la suite que les handicaps et déformations de bien des survivants à la thalidomide se transmettaient à leurs propres enfants par le truchement de l'ADN.

1 – Ecrire la formule de Lewis d'un atome de carbone. Quand l'atome de carbone est l'atome central d'un ensemble de liaisons, quelles sont les différentes formes VSEPR qui peuvent lui être associées? Justifiez vos réponses.

L'atome de carbone possède six électrons sur sa couche de valence. Sa structure électronique est alors :  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dans sa valence secondaire, la structure électronique du carbone s'écrit :  $1s^2 2s^1 2p^3$ . En utilisant le formalisme de Lewis, le carbone peut alors s'écrire sous deux formes:



2 – Répondre aux mêmes questions pour les atomes d'azote et d'oxygène.

Atome d'oxygène :  $1s^2 2s^2 2p^4$ , soit  $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot$

$\text{—}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\text{—}$  qui est du type VSEPR AX2E2 (sous-type de AX4):

$\text{IO}=\text{}$  qui est du type VSEPR AXE2 (sous-type de AX3)

Atome d'azote :  $1s^2 2s^2 2p^3$ , soit  $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$

$\text{—}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\text{—}$  VSEPR AX3E (sous-type de AX4)

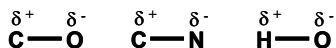
$\text{—}\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\text{=}$  VSEPR AX2E (sous-type de AX3)

$\text{IN}\equiv\text{}$  VSEPR AXE (sous-type de AX2)

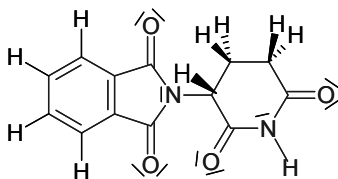
3 – En vous appuyant sur les données ci-dessus, indiquer lesquelles de ces liaisons sont polarisées dans cette molécule. Justifier.

La polarisation d'une liaison provient d'une différence de caractère électro-négatif de deux atomes liés. Il est admis qu'une différence d'électro-négativité de plus de 0,5 entre deux atomes impliqués dans une liaison génère la formation d'un dipôle : l'atome le plus électro-négatif attire à lui les électrons de la liaison, créant ainsi le pôle négatif de la liaison; l'atome le plus électro-positif cède les électrons, créant ainsi le pôle positif.

Ici, dans la structure, toutes les liaisons CN, CO et NH seront polarisées selon :

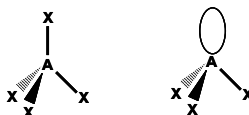


4 – Compléter, si possible avec un crayon d'une autre couleur, la formule semi-développée de cette molécule afin d'obtenir sa formule de Lewis complète.



5 – Classifier les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène en différentes familles VSEPR distinctes. Donner la géométrie VSEPR idéale autour de l'atome central pour chacune de ces familles, en indiquant la valeur théorique des angles.

Famille VSEPR AX4 :  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$   
 Famille VSEPR AX3E :  $\text{N}_8$ ,  $\text{N}_{14}$  (AX3E est un sous-type de AX4)



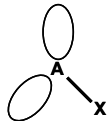
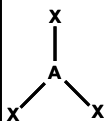
Pour ces familles AX4 et AX3E, la géométrie idéale autour de A est tétraédrique. L'angle idéal est alors de  $109^\circ 47'$ .

5 – Classifier les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène en différentes familles VSEPR distinctes. Donner la géométrie VSEPR idéale autour de l'atome central pour chacune de ces familles, en indiquant la valeur théorique des angles.

Famille VSEPR AX3 : C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C9, C13, C15

Famille VSEPR AXE2 : O16, O17, O18, O19

(AXE2 est un sous-type de AX3)



Pour ces familles AX3 et AXE2, la géométrie idéale autour de A est trigonale plane. L'angle idéal est alors de  $120^\circ$ .

6 – Déterminer l'hybridation de chacun des atomes de carbone de la thalidomide. Justifier.

Quatre directions de liaison "équivalentes" entourent les atomes associés à une forme VSEPR AX4 : quatre orbitales équivalentes. Il faut donc former des orbitales hybrides  $sp^3$ , basées sur les orbitales atomiques 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub> des atomes centraux.

**Atomes hybridés  $sp^3$  :** C10, C11, C12

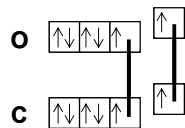
Trois directions de liaison "équivalentes" entourent les atomes associés à une forme VSEPR AX3: trois orbitales équivalentes. Il faut donc former des orbitales hybrides  $sp^2$ , basées sur l'orbitale atomique 2s et deux orbitales 2p des atomes centraux.

**Atomes hybridés  $sp^2$  :** C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C9, C13, C15

7 – Déterminer l'hybridation de chacun des atomes d'azote et d'oxygène. Pour chacun des atomes d'azote, spécifier également dans quel type d'orbitale se trouvent les doublets libres (ou électrons non-liants). Justifier.

Atomes d'oxygène:

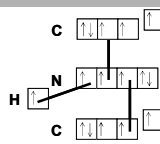
L'hybridation des atomes de forme VSEPR AXE2 est la même que celle des atomes AX3 :  $sp^2$ .



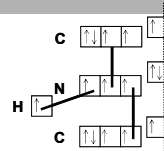
L'atome d'oxygène est impliqué dans une liaison double. Ses électrons de valence célibataires sont impliqués dans cette liaison. Les deux doublets de l'oxygène sont donc localisés dans des orbitales de type  $sp^2$ .

Seul l'électron de l'orbitale p pure participe au système  $\pi$ .

7 – Déterminer l'hybridation de chacun des atomes d'azote et d'oxygène. Pour chacun des atomes d'azote, spécifier également dans quel type d'orbitale se trouvent les doublets libres (ou électrons non-liants). Justifier.



Initialement, l'atome d'azote est hybridé  $sp^3$ . Il participe à trois liaisons sigma. Son doublet libre est localisé dans une orbitale  $sp^3$ .



L'azote partage son doublet libre avec le système  $\pi$  contiguë. L'atome d'azote se réhybride et le doublet libre est localisé dans une orbitale p pure.

8 – Combien existe-t-il de systèmes  $\pi$  dans cette molécule? Sur quels atomes se délocalise(nt) le(s) système(s)  $\pi$ ? Décompter le nombre d'électrons présents dans ce(s) système(s)  $\pi$  délocalisé(s). Quels sont les atomes qui sont coplanaires? La rotation entre N8 et C10 est-elle libre, empêchée ou impossible? Justifiez vos réponses.

Deux systèmes  $\pi$  existent dans cette molécule. Le premier se délocalise sur les atomes :

- C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, N8, C9, O16, O17

le second sur les atomes :

- N14, C13, C15, O18, O19

12 électrons sont délocalisés dans ce premier système  $\pi$ . Tous ces atomes sont coplanaires, y compris les atomes d'hydrogène liés aux carbones C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, et l'atome de carbone C10 (il fait partie d'une des trois directions équivalentes autour de l'atome d'azote N8 réhybridé en  $sp^2$ )

8 – Combien existe-t-il de systèmes  $\pi$  dans cette molécule? Sur quels atomes se délocalise(nt) le(s) système(s)  $\pi$ ? Décompter le nombre d'électrons présents dans ce(s) système(s)  $\pi$  délocalisé(s). Quels sont les atomes qui sont coplanaires? La rotation entre N8 et C10 est-elle libre, empêchée ou impossible? Justifiez vos réponses.

Deux systèmes  $\pi$  existent dans cette molécule. Le premier se délocalise sur les atomes :

- C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, N8, C9, O16, O17

le second sur les atomes :

- N14, C13, C15, O18, O19

6 électrons sont délocalisés dans ce système  $\pi$ . Tous ces atomes sont coplanaires, y compris l'atome d'hydrogène lié à l'azote N14, et les atomes de carbone C10 et C12 (ils font partie d'une des trois directions équivalentes autour des atomes de carbone C13 et C15)

9 – Indiquer quelle partie de la thalidomide est la plus susceptible de s'insérer entre deux bases de l'ADN. Justifiez votre réponse.

Le cycle délocalisé le plus important (constitué des atomes : C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, N8, C9, O16, O17) de la thalidomide proposera la meilleure interaction avec les bases de l'ADN, qui sont constituées de plusieurs cycles délocalisés.

10 – Définir les interactions mises en jeu dans ce processus d'intercalation. Donner un ordre de grandeur des énergies correspondant à ces interactions.

Il s'agit d'interactions faibles. Le mode d'interaction impliqué est de type  $\pi$ -stacking. Par extension des valeurs données en cours, on peut supposer que l'interaction de la thalidomide avec une des deux bases ADN entre lesquelles cette molécule s'insère vaut de 30 à 50 kcal/mol (soit deux fois plus lorsque les deux bases sont considérées).

La structure de l'ADN comportant une thalidomide intercalée est donc très stable et peut expliquer les modifications fonctionnelles du brin d'ADN.