

UNIVERSITE MOSTFA BEN BOULAÏD - BATNA

FACULTE DE MEDECINE

DEPARTEMENT DE PHARMACIE

Module : **Chimie Minérale Pharmaceutique**

Responsable du module : **LALAYMIA Youcef**

Contact : lalaymiayoucef@hotmail.com

Année universitaire : **2019 - 2020**

Cours VI :

LES ELEMENTS DU GROUPE 14

Plan du cours :

❖ INTRODUCTION

I. PROPRIETES

I.1. PROPRIETES ELECTRONIQUES

A. Configuration électronique / B. Charge nucléaire effective / C. Etats d'oxydation

I.2. PROPRIETES PHYSIQUES

A. Caractère métallique / B. Allotropie / C. Densité, rayon, points de fusion et points d'ébullition

I.3. PROPRIETES CHIMIQUES

A. Electronégativité / B. Caténation

II. ETUDE DES CORPS COMPOSES

II.1. LES OXYDES DU CARBONE

A. Monoxyde de carbone (CO) / Dioxyde de carbone (CO₂)

II.2. LES OXYDES DE SILICIUM

A. La silice (SiO₂) / B. Silicates / C. Le verre / D. Les polysiloxanes (silicone)

III. ASPECTS BIOLOGIQUE ET PHARMACEUTIQUE

III.1. COMPOSES DU CARBONE

A. Rôle biologique du monoxyde de carbone / B. Toxicité du monoxyde de carbone

III.2. COMPOSES DU SILICIUM

A. Silicose / B. Aspects pharmaceutiques

III.3. PLOMB ET SATURNISME

A. Saturnisme / B. Mode d'action / C. Traitement

Objectifs du cours : à la fin du cours, l'étudiant devrait être en mesure de :

- Connaître la notion de l'allotropie ;
- Relier l'état d'oxydation des composés et leur stabilité avec leur caractère oxydoréducteur ;
- Connaître la caténation, ses conditions et son évolution dans le groupe ;
- Connaître les propriétés de la silice et ses applications ;
- Connaître les aspects biologiques (toxicité) et pharmaceutiques des composés de ces éléments.

❖ INTRODUCTION :

Elément	Symbole	Z	Abondance (%)
Carbone	C	6	0.048
Silicium	Si	14	27.71
Germanium	Ge	32	1.5×10^{-4}
Etain	Sn	50	2.3×10^{-4}
Plomb	Pb	82	14×10^{-4}
Flerovium	Fl	114	Nucléosynthèse ($T_{1/2} = 2.6$ s)

Les éléments du groupe 14 forment un ensemble hétérogène tant par leurs caractéristiques physiques que chimiques.

Le carbone est un élément non métallique, qui constitue le squelette des molécules du vivant. Le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre et constitue avec l'oxygène, l'environnement physique dans lequel la vie évolue (pierre, terre, argile, sable, etc.) Le germanium est un semi-métal dont l'intérêt thérapeutique est en cours d'étude. L'étain et le plomb sont des métaux pauvres dont la toxicité est avérée.

I. PROPRIETES :

I.1. PROPRIETES ELECTRONIQUES :

	Configuration Electronique	E _{i1} (kJ/mol)	E _{i2} (kJ/mol)	E _{i3} (kJ/mol)	E _{i4} (kJ/mol)	Z _{eff}
C	[He] 2s ² 2p ²	1086	2353	4620	6223	3.14
Si	[Ne] 3s ² 3p ²	786.5	1577	3232	4356	4.29
Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	762.2	1537	3302	4411	6.78
Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	708.6	1412	2943	3930	9.10
Pb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	715.6	1450	3081	4083	12.39

*Charge nucléaire effective selon la table de Clementi et coll.

A. Configuration électronique : les éléments du groupe 14 ont une couche de valence de type ns²np². Ils possèdent quatre électrons de valence : « 2 électrons p » et « 2 électrons s »

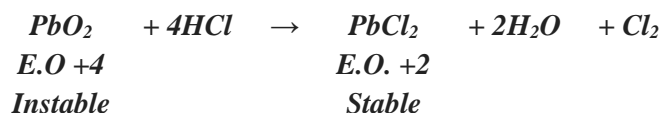
B. Charge nucléaire effective : L'augmentation de la charge nucléaire effective est à l'origine des anomalies constatées dans l'évolution de certaines propriétés périodiques (*ex. énergies d'ionisation*) dans le groupe.

L'apparition de deux états d'oxydation « +2 » et « +4 » est une conséquence de l'**effet du doublet inerte** (voir éléments du groupe 13).

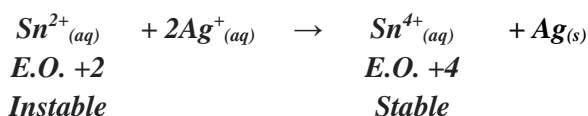
C. Etats d'oxydation :

a. E.O. - 4 : lorsqu'il se lie aux éléments peu électronégatifs (métaux du bloc s), le **carbone** ($\chi = 2.5$) forme des composés ioniques (anion carbure de C_2^{2-}). *Ex. CaC_2 .*

b. E.O. + 4 : implique des liaisons covalentes ex. CO_2 , SiO_2 , GeH_4 , $SnCl_4$, PbO_2 . La **stabilité** des composés (IV) **décroit** dans le groupe. Les composés instables (en particulier ceux du plomb) agissent comme des **oxydants**. *ex. PbO_2 est un puissant oxydant*



c. E.O. + 2 : implique des liaisons ioniques (*ex. $SnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$*) ou covalentes (*ex. CO , $SiCl_2$*). La **stabilité** des composés (II) **augmente** dans le groupe. Les composés instables agissent comme des **réducteurs**. *ex. $SnCl_2$ est fréquemment utilisé comme réducteur*



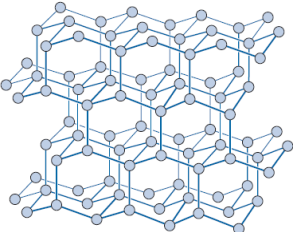
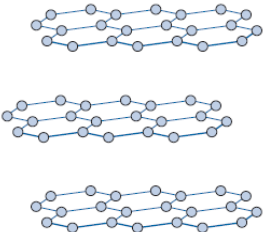
I.2. PROPRIETES PHYSIQUES :

A. Caractère métallique : Le caractère métallique évolue dans le groupe : C est un **non-métal**, Si et Ge sont des **semi-métaux**, Sn et Pb sont des **métaux**.

B. Allotropie : l'allotropie est la propriété qu'ont certains éléments à exister sous plusieurs formes cristallines.

- Les allotropes présentent des propriétés physiques et chimiques **différentes**.

Exemple du carbone :

Allotrope	Carbone diamant	Carbone graphite
Structure et forme cristalline		
	Cubique à faces centrées Les atomes de carbone sont hybridés sp^3	Hexagonal Les atomes de carbone sont hybridés sp^2
Propriété	<ul style="list-style-type: none"> Très dur Densité : 3.5 Isolant électrique 	<ul style="list-style-type: none"> Friable (structure en feuillets) Densité : 2.2 Conducteur électrique

- Avec les changements des conditions de **température** et de **pression**, un élément peut passer d'une forme allotropique à une autre. *Exemple de l'étain :*

Allotrope	Densité	T° de formation
α -Sn (Etain gris)	5.8	T° < 13.6°C
β -Sn (Etain blanc)	7.28	13.6 – 161°C
γ -Sn	6.5	T° > 161°C

C. Densité, rayon, points de fusion et points d'ébullition :

	Densité	Rayon covalent (pm)	Rayon ionique (pm)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
C (graphite)	2.20	77	-	3550	4800
Si	2.33	118	-	1413	2355
Ge	5.40	122	53 (Ge ⁴⁺)	938	2832
Sn (β)	7.28	140	74 (Sn ⁴⁺) 93 (Sn ²⁺)	277	2260
Pb	11.30	154	78 (Pb ⁴⁺) 119 (Pb ²⁺)	327	1750

I.3. PROPRIETES CHIMIQUES :

A. Electronegativité : dans le groupe, elle décroît sensiblement entre C et Si puis demeure relativement constante.

- **Explication (rappel) :** augmentation de la charge nucléaire effective en raison du faible écrantage des électrons d et f des éléments les plus lourds).

Élément	Électronégativité
C	2.5
Si	1.9
Ge	1.8
Sn	1.7
Pb	1.7

B. Caténation :*a. Définitions :*

- **Caténation :** est la tendance à former des *liaisons covalentes* entre les atomes d'un *même élément*. Plusieurs éléments du bloc p présentent cette propriété. *ex. C-C, P-P, S-S, I-I, etc.*
- **Enthalpie de la liaison (kJ/mol) :** énergie (kJ) nécessaire pour rompre une mole de liaison covalente
 - La formation d'une liaison est exothermique
 - La rupture d'une liaison est endothermique

b. Conditions : pour qu'il y ait caténation, trois conditions sont nécessaires :

- Une valence supérieure ou égale à 2 (éléments du bloc p)
- La liaison de deux atomes d'un même élément doit être aussi forte que celle de l'atome avec les autres éléments. *Ex. l'enthalpie de la liaison C – C est du même ordre que celles des liaisons C – E (E : O, H, Cl) ;*

Liaison	Enthalpie de liaison (kJ/mol)	Liaison	Enthalpie de liaison (kJ/mol)
C – C	348	Si – Si	226
C – O	360	Si – O	466
C – Cl	322	Si – Cl	390
C – H	412	Si – H	318

- La chaîne formée doit être relativement inerte vis-à-vis de son environnement chimique direct.

c. La caténation chez les éléments du groupe 14 :

Liaison	Enthalpie de liaison (kJ/mol)	Degré de caténation
C – C	348	Chaines très longues
Si – Si	226	Chaines de quelques atomes
Ge – Ge	186	Ge ₆
Sn – Sn	150	Sn ₂
Pb – Pb	87	Pas de chaîne (enthalpie très faible)

La tendance à la caténation diminue dans le groupe avec la diminution de l'enthalpie des liaisons E – E. Cette dernière diminue avec l'augmentation du rayon covalent.

❖ **Comparaison entre les composés du carbone et ceux du silicium :**

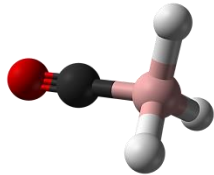
Dans la nature, le carbone est présent sous forme de longues chaînes (*ex. hydrocarbures, composés organiques*) tandis que le silicium existe sous forme de composés oxygénés (Silice et silicates).

Les liaisons C – C et C – O ont des enthalpies voisines tandis que la liaison Si – O est beaucoup plus forte que la liaison Si – Si. Ainsi en présence d'oxygène (atmosphérique), le silicium forme des chaînes « – Si – O – Si – O – » plutôt que des liaisons faibles Si – Si.

Pour le carbone, les enthalpies de liaison C – C et C – O étant très proches, il n'existe pas d'avantage « énergétique » pour former des oxydes plutôt que des chaînes carbonées.

II. ETUDE DES CORPS COMPOSÉS :

II.1. LES OXYDES DU CARBONE :

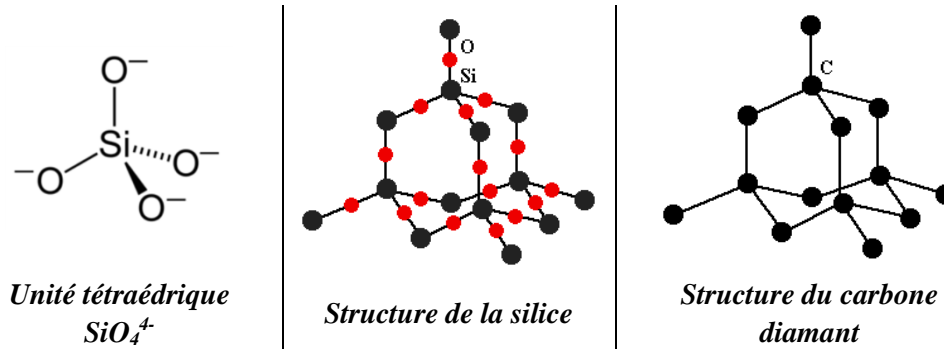
A. MONOXYDE DE CARBONE (CO)	B. DIOXYDE DE CARBONE (CO ₂)
STRUCTURE	
$ \text{C} \equiv \text{O} $ <p><i>Molécule faiblement polaire</i></p>	$\text{<O} = \text{C} = \text{O}>$ <p><i>Molécule apolaire linéaire</i></p>
PROPRIETES	
<ul style="list-style-type: none"> Gaz incolore, inodore plus léger que l'air et insoluble dans l'eau. Pouvoir réducteur (E.O. +2) : à chaud <i>Ex. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow \text{Fe} + 3\text{CO}_2$</i> Oxyde neutre : insoluble dans l'eau Ligand : il agit comme donneur de doublet (base de Lewis) et forme de nombreux complexes avec les acides de Lewis (<i>ex. métaux de transition</i>). <i>Ex. complexe Borane carbonyle</i> $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{CO} \rightarrow 2 \text{BH}_3\text{CO}$ <div style="text-align: center;">  <p>BH₃CO</p> </div>	<ul style="list-style-type: none"> Gaz incolore, à odeur et saveur piquante, plus lourd que l'air, peu soluble dans l'eau. Pouvoir oxydant (E.O. +4) : à chaud <i>Ex. $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$</i> Oxyde acide : faiblement soluble dans l'eau, CO₂ est un acide faible. En solution, il est en équilibre avec l'acide carbonique (H₂CO₃) selon la réaction suivante : $\text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">+</div> <div style="text-align: center;">+</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: center;">H⁺</div> <div style="text-align: center;">H⁺</div> </div>

II.2. LES OXYDES DE SILICIUM

A. La silice (SiO₂) :

- **Structure** : dans la nature la silice se présente sous plusieurs formes, la plus importante étant le **quartz**, qu'on retrouve principalement dans le sable.

La silice est un solide cristallin ayant une structure de type « **Diamant** » :



La structure tridimensionnelle consiste à des unités tétraédriques SiO₄⁴⁻ reliées entre-elles. Chaque deux atomes de silicium partagent un atome d'oxygène « Si – O – Si ».

- **Préparation** : elle peut être préparée par hydrolyse des halogénures :

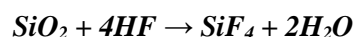


Il se forme alors de la silice hydratée (SiO₂·nH₂O) se présentant sous forme d'un gel qui, après déshydratation, donne un solide amorphe appelé silicagel. Le **silicagel** est **hygroscopique**.

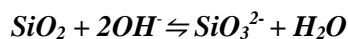
Gel : système colloïdal dans lequel un liquide (ex. eau) est dispersé dans un solide.

- **Propriétés de la silice** :

- ❖ Solide incolore, très dur, insoluble dans l'eau
- ❖ Parmi les acides, seul l'acide fluorhydrique réagit avec elle :

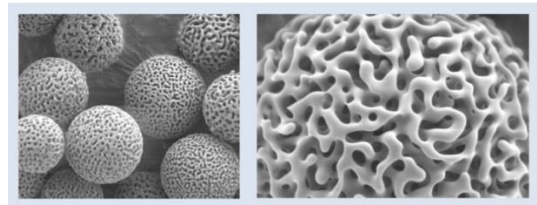


- ❖ **Oxyde acide** : elle est attaquée lentement par les bases pour former des silicates :

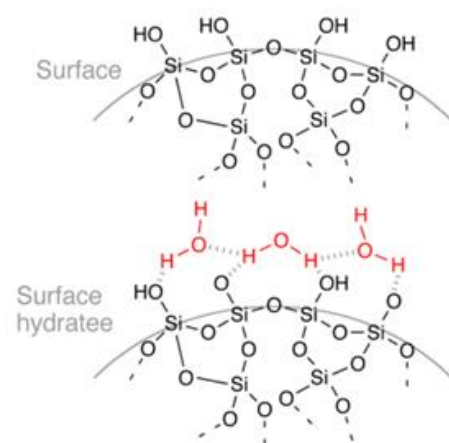


- ❖ **Pouvoir adsorbant** : les particules de silice sont poreuses (grande surface de contact).

La surface de contact est **polaire (hydrophile)** grâce au groupement **silanol** « Si – OH » : Formation de liaison hydrogène avec les molécules d'eau.



Particules de silice poreuse au microscope électronique

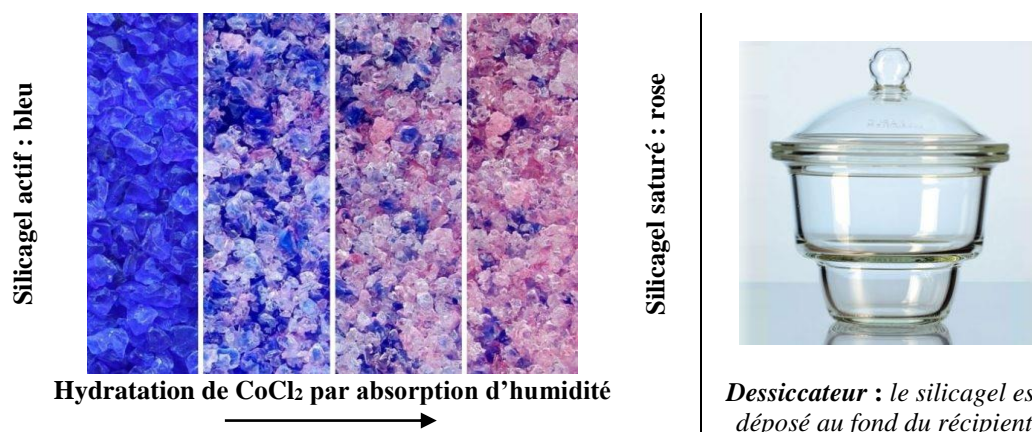


➤ **Application :**

- ❖ **Agent dessiccant :** dans un laboratoire, la silice (appelée silicagel) est très utilisée pour conserver un échantillon de l'humidité de l'air (éviter une prise de masse ou dégradation).

La silice étant incolore, elle est mélangée au chlorure de cobalt (II) dont la couleur indique l'état de saturation en eau : le CoCl_2 est bleu lorsqu'il est anhydre (le silicagel est actif) et rose s'il est hydraté (le silicagel est saturé).

Le silicagel saturé est régénéré par chauffage ($100 - 150^\circ\text{C}$)

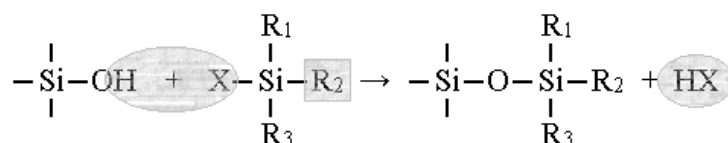
❖ **Phase stationnaire en chromatographie :**

La silice est utilisée en chromatographie comme **phase stationnaire** pour ses propriétés (adsorption, dureté, inertie chimique).

Chromatographie : technique de séparation reposant sur la distribution différentielle des espèces entre deux phases non miscibles (une phase stationnaire solide et une phase mobile liquide).

La surface des particules de silice peut être modifiée par des opérations de greffage de groupements polaires ou apolaires pour modifier son affinité avec les différents composés :

- ❑ **Silice greffée apolaire :** obtenue par substitution des groupements silanol (polaire) par des groupements aryle ou alkyle à longue chaîne (apolaire) :

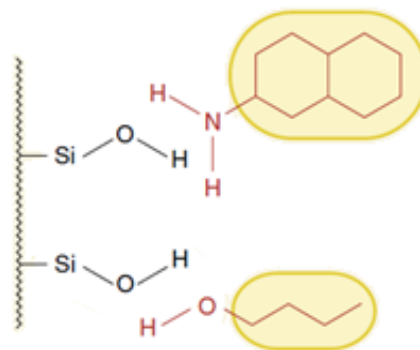
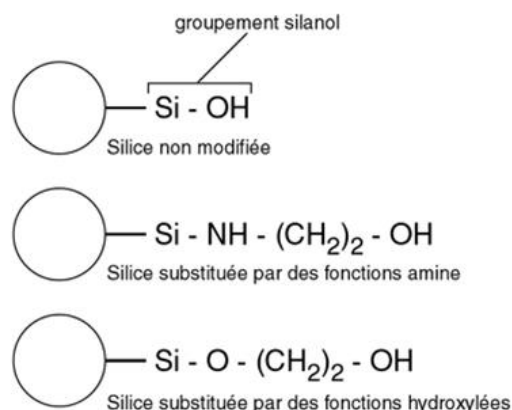


Où :

- **X :** halogène généralement « Cl »
- **R₁ et R₃ :** groupement « Méthyl » ou « Ethyl »
- **R₂ :** chaîne aryle ou alkyle ex. : CH_3 , $(\text{CH})\text{CH}_3$, $(\text{CH})_3\text{CH}_3$, $(\text{CH})_{17}\text{CH}_3$,
 $(\text{CH})_n\text{Ph}$ ($n = 0 - 6$ / Ph = phényl)

La silice greffée **apolaire** aura une plus grande **affinité** avec les molécules **apolaires**.

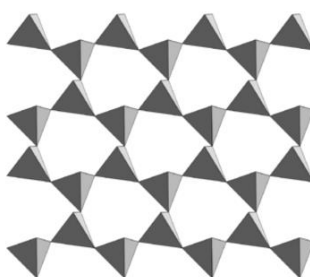
- ❑ **Silice greffée polaire** : en substituant à la surface, le groupement silanol (polaire) par d'autres fonctions polaires (amines, hydroxyles, etc.)



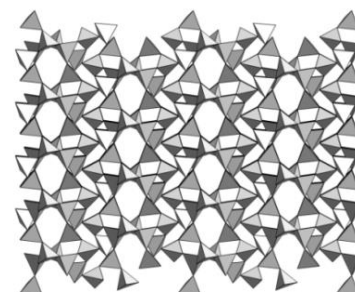
La silice greffée **polaire** aura une plus grande **affinité** avec les molécules **polaires**.

B. Silicates : ce sont des sels formés par la combinaison de la **silice** avec un ou plusieurs **oxydes métalliques**.

Il existe une grande variété de silicates : les unités tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ peuvent former des **chaînes**, des **feuilles** ou des **réseaux tridimensionnels**.



Silicate en feuille



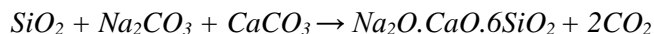
Silicates en réseau 3D

C. Le verre : c'est un matériau amorphe (liquide surfondu) ne possédant pas une température de fusion définie : en augmentant la température, le verre se ramollit et sa viscosité décroît.

En fonction de sa composition, on distingue :

a. Verre ordinaire (sodocalcique) ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) :

Préparé par fusion vers 1400°C d'un mélange de : $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$



b. Verre boro-silico-alumineux ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3$) :

Préparé à partir d'un mélange contenant principalement de la silice, de trioxyde de bore et d'alumine. Le verre borosilicaté est doué d'un faible coefficient de dilatation (**mesure l'augmentation du volume en fonction de la température ou de la pression**), ainsi il résiste aux changements brusques de température et peut-être chauffé.



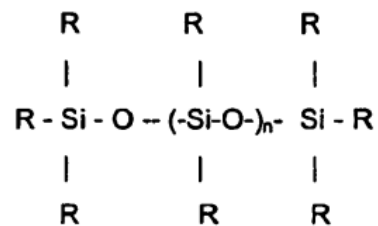
Application : Fabrication de verrerie de laboratoire.

c. Le verre de quartz (ou verre de silice) : obtenu par fusion de la silice pure, son coefficient de dilatation est très faible. Il présente l'autre avantage d'être transparent aux rayons UV.

Application : Fabrication de verrerie de laboratoire, construction d'appareils d'optique et de dispositif en spectroscopie (ex. cuve de spectroscopie UV).

D. Les polysiloxanes (silicone)

- **Structure** : famille de polymères constitués de longues chaînes, dont le squelette consiste à une alternation d'atomes Si et O. Des groupes organiques « R » (*ex. méthyl*) sont liés aux atomes de Si.



La structure peut être linéaire, ramifiée ou cyclique.

- **Propriétés** : en fonction de leurs structures, les polysiloxanes peuvent être solides ou liquides, avec des propriétés physiques et mécaniques variées.

En général, les polysiloxanes sont :

- Thermostables (ne se dégradent pas à haute température) ;
- Inoxydables (oxygène, UV, etc.) ;
- Inertes (chimiquement et biologiquement) ;
- Ils ne constituent pas un support pour une croissance microbologique.

Leur résistance à la chaleur et aux attaques chimiques est due à la force de la liaison Si – O (466kJ/mol). Par ailleurs, et en l'absence d'un mécanisme biologique pour rompre cette liaison, ils sont biocompatibles.

- **Application** : prothèses (chirurgie réparatrice ou esthétique), lentilles de contact, dispositifs médicaux (cathéters, tubulures, etc.).

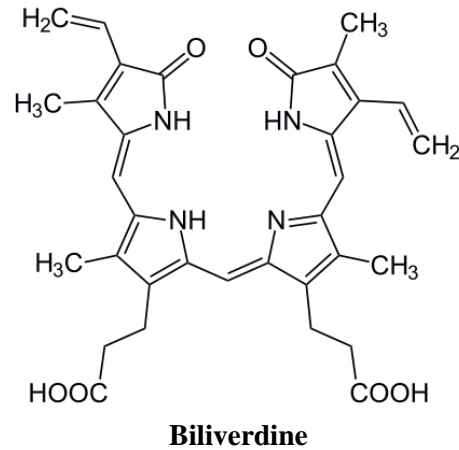
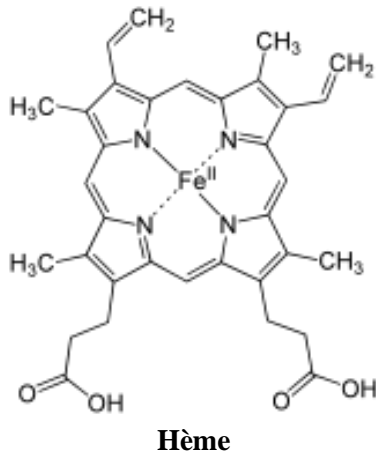


Prothèses en silicone

III. ASPECTS BIOLOGIQUE ET PHARMACEUTIQUE :

III.1. COMPOSES DU CARBONE :

A. Rôle biologique du monoxyde de carbone : le monoxyde de carbone biologique est un produit de l'activité physiologique de l'hème-oxygénase qui dégrade l'hème en *biliverdine*, *fer* et *CO*.



Le CO biologique joue un rôle crucial dans plusieurs processus intracellulaires. Il aurait une activité :

- Anti-inflammatoire ;
- Anti-ischémique ;
- Vasodilatatrice ;
- Cardioprotectrice.

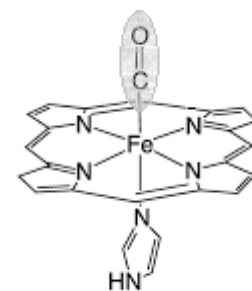
B. Toxicité du monoxyde de carbone : inhalé, le monoxyde de carbone est très toxique. Sa toxicité est due à sa très forte affinité (250 fois supérieure à celle de O₂) avec l'atome de fer de l'hémoglobine (ou la myoglobine) :



CO (ligand) forme le complexe **carboxyhémoglobine** (ou carboxymyoglobine), beaucoup plus stable que l'oxyhémoglobine (HbO₂). L'oxygène ne pouvant pas déplacer le CO de l'atome de fer, il n'est plus transporté et distribué aux tissus (hypoxie).

Lors d'une intoxication au monoxyde de carbone, on assiste à la symptomatologie suivante (par ordre d'apparition) :

- Céphalée ;
- Etourdissement et nausée ;
- Trouble visuel ;
- Confusion ;
- Coma ;
- Troubles cardiopulmonaires ;
- Mort.



Complexe carboxyhémoglobine

III.2. COMPOSES DU SILICIUM :

A. Silicose : maladie pulmonaire provoquée par l'exposition chronique aux particules de silice inhalées qui se déposent à l'intérieur des alvéoles pulmonaires.

Les particules de silice étant insolubles, elles ne peuvent plus être déplacées des poumons. Leur présence provoque à terme, une *insuffisance respiratoire*, un *syndrome inflammatoire* (réaction immunologique) et une augmentation du *risque de cancer*.

B. Aspects pharmaceutiques :

a. Talc : silicate de magnésium hydraté $[\text{Mg}_6(\text{Si}_2\text{O}_5)_4(\text{OH})_4]$.

- Il est utilisé comme **excipient** : **diluant** et **lubrifiant**.
- Il est également utilisé pour ses propriétés **absorbantes** pour les soins de peau (cosmétique).

b. Polysiloxanes : sont utilisés comme :

- *Produits cicatrisants* : gel ou pansement.
- *Diméticone collyre* : pansement protecteur et lubrifiant (brûlure de l'œil et de la paupière, adhérence conjonctivale et cornéoconjonctivale)
- *Diméticone per os* : pansement gastrique (affections oeso-gastroduodénales)



Coupe d'un poumon atteint de silicose

III.3. PLOMB ET SATURNISME :

A. Saturnisme : intoxication aiguë ou chronique due à une exposition au plomb. C'est une maladie professionnelle et un sérieux problème de santé publique en raison de la très grande toxicité du plomb (à partir de $100\mu\text{g/L}$) et de la multiplicité des sources d'exposition (alimentation, eau, air atmosphérique, etc.).

B. Mode d'action : 95 % du plomb absorbé (Pb^{2+}) se fixe sur les os en se substituant au Ca^{2+} dans l'hydroxyapatite (les rapports charge/densité du plomb et du calcium sont proches). Ainsi, le tissu osseux constitue une réserve de plomb qui prend des années pour s'épuiser (demi-vie = 25 ans).

Cation	Rayon (Å^*)	Charge
Pb^{2+}	1.18	2
Ca^{2+}	1.0	2
Zn^{2+}	0.9	2
Fe^{2+}	0.9	2

Le plomb interfère avec les processus faisant intervenir des métaux essentiels à l'organisme (calcium, zinc, fer) *ex. signalisation cellulaire (Ca), hémoglobine (Fe) activité des métalloenzymes (Fe, Zn)*.

En fonction de l'âge du sujet, du dosage et de la durée d'exposition, le plomb provoque : anémie, anorexie, dyspepsie (trouble de la digestion), douleurs abdominales ; atteintes cérébrales, insuffisance rénale, convulsion et mort.

C. Traitement : l'intoxication au plomb est traitée par des chélateurs (EDTA, dimercaprol, etc.) qui forment des complexes insolubles avec le plomb et permettent son élimination.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- AVERILL, Bruce A., ELDREDGE Patricia. Chemistry : Principles, Patterns, and Applications. Pearson, 2007, 3033 p.
- HOUSECROFT Catherine E., SHARPE Alan G. Inorganic Chemistry. 4^e édition. Pearson, 2012, 1257 p.
- RAYNER-CANHAM Geoff, OVERTON Tina. Descriptive Inorganic Chemistry. 5^e édition. W. H. Freeman and Company, 2010, 723 p.
- ROWE Raymond C., SHESKEY Paul J., QUINN Marian E. Handbook of Pharmaceutical Excipients. 6^e édition. Pharmaceutical Press et the American Pharmacists Association, 2009, 917 p.
- SHRIVER Duward, WELLER Mark, OVERTON Tina, ROURKE Jonathan, ARMSTRONG Fraser. Inorganic Chemistry. 6^e édition. W. H. Freeman and Company, 2014, 901 p.
- STROHFELDT Katja A. Essentials of Inorganic Chemistry For Students of Pharmacy, Pharmaceutical Sciences and Medicinal Chemistry. 1^e édition. John Wiley & Sons, 2015, 289 p.
- R. SUTTON, B. ROCKETT, P. SWINDELLS. Chemistry for the Life Sciences. 2^e édition. De Boeck, 2009, 314p.