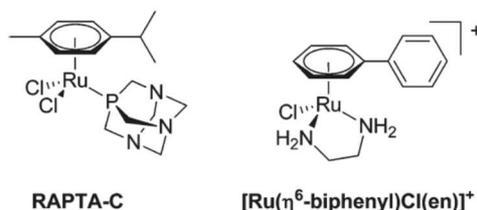


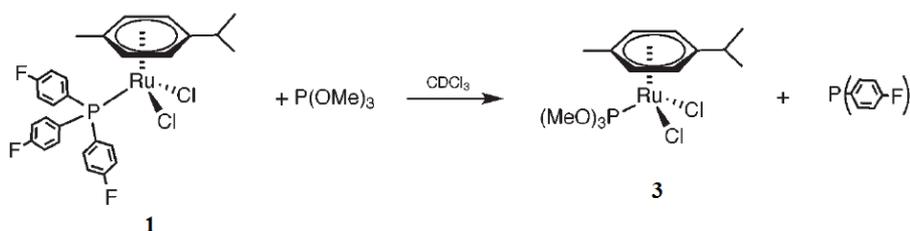
Activité catalytique des complexes métalliques – Exemples de sujets de concours

Exercice 1 : Depuis la découverte en 1965 de l'activité anti-tumorale du complexe cis-platine $[PtCl_2(NH_3)_2]$ de nombreux complexes métalliques ont été testés, avec pour objectif de trouver ceux ayant une bonne activité thérapeutique, induisant peu de résistance, produisant moins d'effets secondaires et offrant un spectre d'action plus large. Ces complexes doivent être également suffisamment stables et solubles dans le sang.

Parmi les complexes testés, les complexes de ruthénium paraissent très prometteurs comme par exemple les deux complexes présentés ci-dessous :



Dans l'organisme on observe des réactions de substitution de ligands. L'objet de cette partie est d'étudier la cinétique de la réaction de substitution ci-dessous afin d'en déterminer le mécanisme. L'évolution de la concentration de **1** est suivie au cours du temps par RMN du fluor.



Les différents composés sont en solution dans $CDCl_3$. Initialement on introduit un large excès de $P(OMe)_3$.

Expérimentalement, la vitesse de la réaction, définie comme étant la vitesse de disparition du complexe **1** est d'ordre global 1 (ordre 1 par rapport au complexe **1**). On note k_{exp} la constante de vitesse.

1- Donner l'expression de la concentration en complexe **1** en fonction du temps. Expliquer comment on accède à la valeur de la constante de vitesse k_{exp} à partir des résultats expérimentaux.

Deux grands types de mécanisme peuvent être proposés pour cette réaction de substitution :

<i>Mécanisme dissociatif :</i>	<i>Mécanisme associatif :</i>
$ \begin{aligned} \mathbf{1} &\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \mathbf{C} + P(C_6H_4F)_3 \\ \mathbf{C} + P(OMe)_3 &\xrightarrow[k_2]{k_2} \mathbf{3} \end{aligned} $	$ \begin{aligned} \mathbf{1} + P(OMe)_3 &\xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \mathbf{D} \\ \mathbf{D} &\xrightarrow{k_2} \mathbf{3} + P(C_6H_4F)_3 \end{aligned} $

2- Proposer une représentation pour les intermédiaires réactionnels **C** et **D**.

3- En supposant applicable l'approximation des états quasi-stationnaires, déterminer pour chacun des mécanismes une loi de vitesse théorique.

- 4- Ces deux mécanismes théoriques permettent-ils d'interpréter la loi de vitesse obtenue expérimentalement dans les conditions choisies ? A quelle(s) condition(s) ? Expliquer soigneusement.
- 5- L'expérience est effectuée trois fois, toujours avec un large excès de P(OMe)_3 par rapport au complexe **1**, mais en modifiant significativement sa concentration initiale $[\text{P(OMe)}_3]_0$. La constante de vitesse k_{exp} est presque invariante dans les trois expériences. En déduire le mécanisme de la réaction.
- 6- Les résultats précédents permettent-ils d'identifier l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme ? Expliquer.

Dans le cadre de la théorie d'Eyring, la constante de vitesse k_{exp} d'un acte élémentaire varie avec la température selon la loi :

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Dans cette expression, h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et ΔG^\ddagger l'enthalpie libre d'activation (définie entre l'état de transition et les réactants).

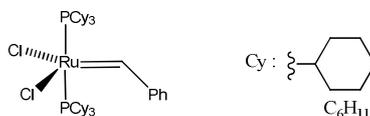
La constante de vitesse k_{exp} a été déterminée expérimentalement à différentes températures.

- 7- Expliquer comment on détermine à l'aide de ces résultats expérimentaux l'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger et l'entropie d'activation ΔS^\ddagger .
- 8- On obtient expérimentalement une entropie d'activation de $37,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. En assimilant en première approximation l'entropie standard de l'étape cinétiquement déterminante à cette entropie d'activation, ce résultat numérique confirme-t-il *a priori* la nature du mécanisme de substitution ?

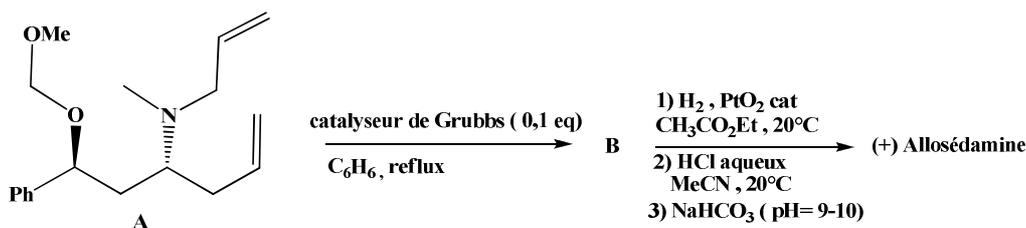
V. Activité catalytique des complexes du ruthénium

En 2005, le chimiste français Yves Chauvin recevait le prix Nobel pour ses travaux ayant permis d'élucider le mécanisme de la métathèse des alcènes. Grâce à l'utilisation de complexes carbéniques comme catalyseurs, cette réaction est devenue un outil puissant pour le chimiste organicien tout en s'inscrivant dans le cadre de la chimie verte.

Cette partie s'intéresse à la liaison métal-carbone dans les complexes carbéniques tel que le catalyseur de Grubbs représenté ci-dessous :



L'étape suivante de la synthèse de l'allosédamine illustre l'utilisation du complexe de Grubbs.



Une solution du composé A est traitée par le complexe de ruthénium (0,1 équivalent) et chauffée dans le benzène à reflux pour conduire à nouveau un composé B (isolé avec un rendement moyen de 40%). Le composé B est alors successivement traité par du dihydrogène en présence d'une quantité catalytique d'oxyde de platine puis par de l'acide chlorhydrique pour obtenir, après passage en milieu basique, la (+)-allosédamine.

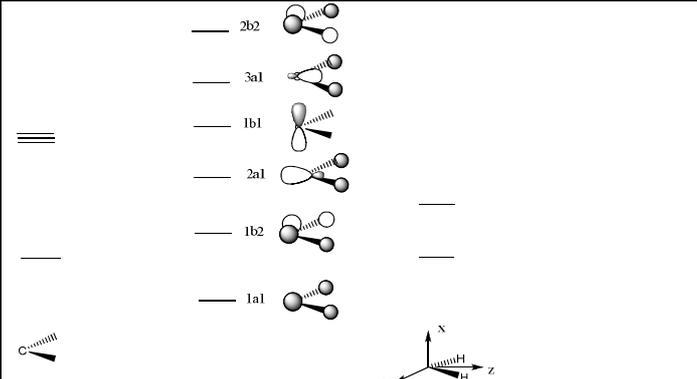
24- Donner la formule du produit B ainsi que du sous produit B' obtenu au cours de la première étape .

25- Indiquer la formule de la (+)-allosédamine après avoir précisé la nature des réactions 1) à 3) à partir du composé B.

Les carbène sont des composés divalents du carbone dont on cherche à déterminer la structure . Pour cela , on considère le modèle CH_2 .

26- Proposer une structure de Lewis pour le carbène méthylène CH_2 . Est-elle en accord avec la valeur expérimentale de l'angle entre les deux liaisons C-H : 133° ?

27- La détermination de la structure électronique de CH_2 coude a été développée dans le cadre du modèle des orbitales moléculaires . Le diagramme des OM obtenu par la méthode des fragments est représenté ci-dessous :

 <p>Remarque : l'ordre énergétique relatif des orbitales de fragments n'est pas respecté .</p>	<p>Reproduire ce diagramme sur la copie ; le compléter en indiquant</p> <ul style="list-style-type: none"> - la nature des orbitales des 2 fragments - les interactions prises en compte par des traits pointillés <p>Les orbitales moléculaires 2a1 et 1b1 étant proches en énergie , montrer que les carbènes peuvent exister à l'état fondamental dans un état singulet ou un état triplet . Interpréter et donner pour chaque état la configuration électronique .</p>
--	--

Pour interpréter la structure moléculaire du catalyseur de Grubbs représenté ci-dessus , on le modélise par $L_4Ru=CH_2$.

On ne considèrera que l'état singulet pour les carbène

On admet que les ligands L autre que le carbène CH_2 induisent une levée partielle de dégénérescence des orbitales d du métal ; l'orbitale dz_{z^2} se retrouvant seule vacante et la plus déstabilisée .

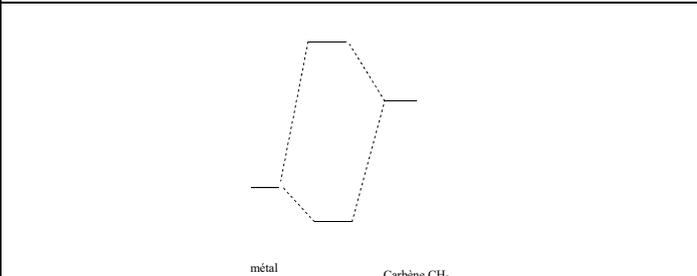
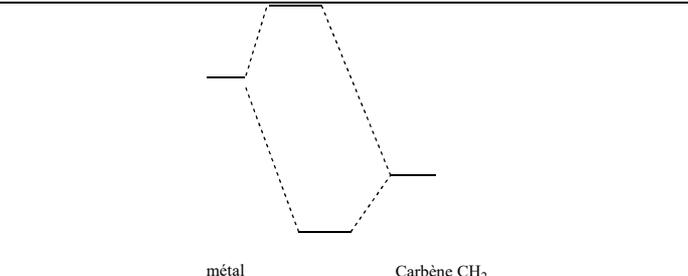
On admet que seules les orbitales 2a1 et 1b1 du carbène peuvent interagir respectivement avec les orbitales dz^2 et dxz du métal

27a- Quelle interaction orbitalaire permet d'illustrer que le carbène CH_2 est un ligand de type donneur σ ?

27b- On considère le phénomène de rétrodonation

Quelle est l'orbitale du carbène à considérer ?

Selon la position relative de cette orbitale par rapport aux orbitales d du métal , on peut envisager deux diagrammes d'interaction pour la rétrodonation :

Cas n° 1 : Carbène de Fischer	Cas n° 2 : Carbène de Schrock
	

Reproduire ces deux diagrammes et les compléter en indiquant une représentation de l'orbitale essentiellement développée sur le métal et le remplissage électronique .

27c- Le cas n°1 est-il favorisé par des ligand L π donneurs tel que le chlore ? Justifier que dans ce cas on parle de carbène à carbone électrophile.

27d- Pour CH_2 et plus généralement pour CR_2 (R groupe alkyle) , on observe plutôt le cas n° 2 . Préciser alors dans quel sens ce fait le transfert d'électrons lors de la rétrodonation .En déduire la polarisation de la liaison métal –carbone

28- En admettant que le complexe de Grubbs $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ corresponde au cas n° 2 , déterminer le degré d'oxydation du ruthénium et son nombre d'électrons de valence .

Exercice 3 : Partie I - Structure du chlorure d'or (III) CCINP, PC, 2021

L'or est un élément chimique de symbole Au ayant pour configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Il s'agit d'un métal très dense présentant un éclat jaune caractéristique, particulièrement ductile et facile à travailler. Sa structure cristallographique à l'état solide est une structure cubique faces centrées. Le rayon métallique de l'or est de 144 pm. On le trouve généralement aux nombres d'oxydation + I et + III sous forme complexée par des ligands tels que les ions chlorures Cl^- ou les ions cyanures CN^- .

Déterminer le numéro atomique de l'or ainsi que sa position dans la classification périodique (période et colonne). Justifier les réponses.

Indiquer si la configuration électronique de l'or respecte les règles de remplissage électronique et préciser quel nombre d'oxydation de l'or est particulièrement stable. Justifier les réponses.

Justifier, à l'aide d'un raisonnement quantitatif, que l'or est un métal " très dense " .

La **figure 1** représente les diagrammes d'Orbitales Moléculaires (O.M.) de complexes ML_n , dans lesquels les niveaux d'énergies des O.M. obtenues par interaction des orbitales atomiques d d'un élément central métallique M avec n ligands L (n = 4 ou 6) sont représentés en fonction de la géométrie des complexes.

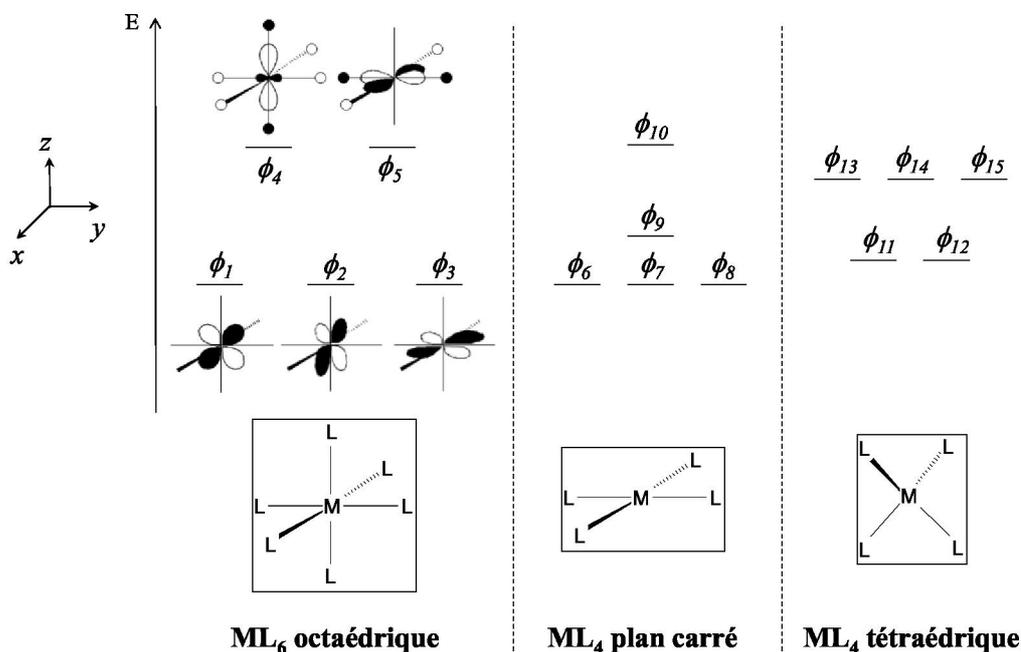


Figure 1

Q29 Identifier et nommer les orbitales du métal figurant dans le diagramme d'orbitales moléculaires ϕ_i (i = 1 à 5) du complexe ML_6 octaédrique de la **figure 1**. Expliquer la levée de dégénérescence des 5 orbitales atomiques d .

Q30 Sachant que la géométrie ML_4 plan carré peut être obtenue à partir de la géométrie ML_6 octaédrique en éloignant à l'infini les deux ligands L situés le long de l'axe z du métal M, interpréter les variations des énergies des O.M. ϕ_i (i = 6 à 10) par rapport à celles des O.M. ϕ_i (i = 1 à 5) sur la **figure 1**. Représenter les O.M. ϕ_9 et ϕ_{10} .

Q31 Expérimentalement, on constate que le complexe d'or (III) AuCl_4^- est diamagnétique (c'est-à-dire qu'il ne possède pas d'électron célibataire dans sa configuration électronique). En déduire la géométrie adoptée par ce complexe à l'aide de la **figure 1**. Justifier.

.....

La **figure 2** représente le graphique donnant l'évolution des pourcentages des différents complexes $\text{AuCl}_x(\text{HO})_y^-$ (où les indices x et y sont des entiers positifs ou nuls tels que $x + y = 4$) en fonction du pH, les lettres de **A** à **E** étant relatives à chacun des complexes :

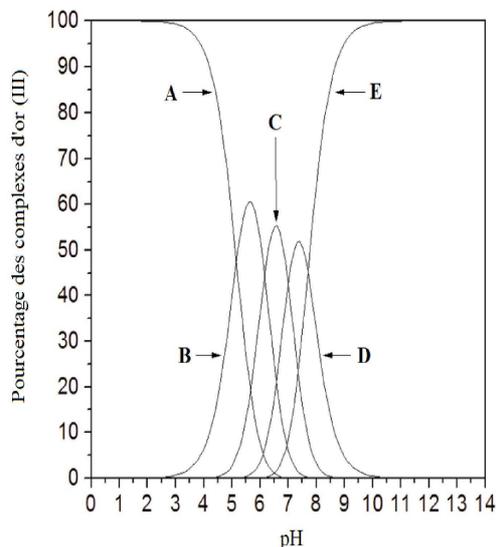


Figure 2

Q36. Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces chimiques **A** à **E** apparaissant sur le graphique de la **figure 2**. Quel intervalle de pH à l'équilibre est compatible avec la prédominance du complexe AuCl_4^- en solution ?

.....

II.2 – Synthèse industrielle .

À l'échelle industrielle, la synthèse du complexe AuCl_4^- est réalisée dans un réacteur, préalablement vidé d'air, dans lequel un courant de dichlore gazeux en excès à la pression $P = 10$ bar est envoyé sur des copeaux d'or, l'enceinte étant maintenue à une température constante de 250°C . La réaction, très rapide, permet la synthèse de l'espèce AuCl_3 gazeuse qui est entraînée par le courant de dichlore gazeux dans un tube incliné menant à un réservoir réfrigéré à température ambiante où se dépose le solide AuCl_3 , l'excès de dichlore gazeux étant recyclé vers le réacteur. À partir de 100 g d'or métallique, on obtient 121 g de chlorure d'or AuCl_3 solide (identifié par diffraction des rayons X).

$\text{AuCl}_{3(s)}$ est ensuite transformé quantitativement en AuCl_4^- par dissolution en milieu aqueux chlorhydrique concentré.

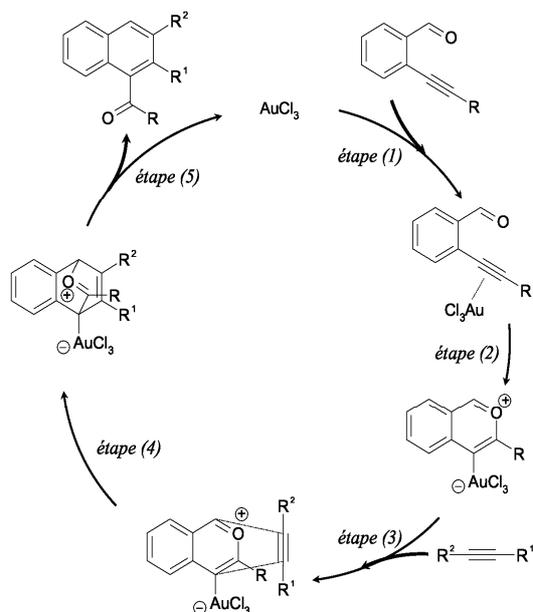
Q36 À partir entre autres des données, discuter du choix de la température de 250°C maintenue dans l'enceinte du réacteur lors de la synthèse du chlorure d'or (III).

Q37 Justifier les conditions de pression élevée utilisées dans l'enceinte du réacteur permettant la synthèse quantitative du chlorure d'or (III).

Q38 Calculer et commenter le rendement obtenu lors de la synthèse.

Partie III - Applications du chlorure d'or (III)

Le chlorure d'or (III) sous sa forme AuCl_3 peut servir de catalyseur lors de synthèses organiques, telle que la synthèse de cétones aromatiques à partir d'alcynes proposée par Y. Yamamoto en 2002 et dont le cycle catalytique est représenté ci-dessous :



Q40. Écrire l'équation de la réaction décrite par ce cycle catalytique.

Q41. Proposer un mécanisme à l'aide du formalisme des flèches courbes pour l'étape (2).

Q42. Préciser le nom de la réaction à laquelle s'apparente l'étape (4).

Q43. Proposer un mécanisme concerté à l'aide du formalisme des flèches courbes pour l'étape (5) et préciser, en justifiant, si cette étape (5) pourrait ou non être qualifiée d'élimination réductrice.

Données relatives au problème 2

Numéros atomiques

Élément	H	C	N	O	Cl	Xe
Z	1	6	7	8	17	54

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	O	Si	Cl	K	Au
M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0	28,1	35,5	39,1	197,0

Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce	Cl ₂ (g)	Au(s)	AuCl ₃ (g)
Δ _f H° (kJ·mol ⁻¹)	0	0	-115

Constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température)

Couple	pK _a
H ₂ AuCl ₄ (aq)/AuCl ₄ ⁻ (aq)	< 0
HCOOH(aq)/HCOO ⁻ (aq)	3,8

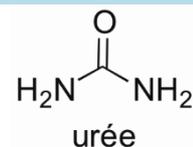
Constante de formation globale de AuCl₄⁻(aq) à 298 K : β₄ = 10³⁰

Constante de Faraday : F = 9,65 · 10⁴ C·mol⁻¹ Constante d'Avogadro : N_A = 6,02 · 10²³ mol⁻¹

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹

Exercice 3 : Synthèse d'un complexe titane (III) – urée

La synthèse de l'urée par Friedrich Wöhler en 1828 marque une rupture dans l'histoire de la chimie. Une application dans le domaine de la chimie organométallique est ici proposée.

**Protocole expérimental :**

Sous une hotte, 1,0 g de chlorure de titane (III) anhydre est ajouté à une solution aqueuse d'urée (6,2 g, 7 mL d'eau). La solution prend une coloration bleue et s'échauffe. Cette solution est filtrée à chaud pour éliminer un solide blanc identifié à du dioxyde de titane TiO_2 . Le filtrat est ajouté à une solution aqueuse préparée préalablement en chauffant légèrement 12,5 g d'iodure de potassium dans 7 mL d'eau. Le mélange réactionnel est alors refroidi à 0°C . Après essorage et séchage sur verre fritté, on obtient 3,9 g de solide bleu monocristallin, constitué du composé **C** (ion complexe et contre-ions).

Afin de déterminer la formule brute et développée du complexe du titane formé, des analyses spectroscopiques (UV-visible, infrarouge) sont effectuées.

Les spectres UV-visible, enregistrés avec une cuve de 1 cm de longueur, de trois solutions de concentration $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en élément titane, préparées par dissolution de 986 mg du solide bleu obtenu, respectivement dans 25 mL d'eau (solution S_1 , rose), 25 mL d'une solution d'iodure de potassium saturée (solution S_2 , rose) et 25 mL de solution d'urée saturée (solution S_3 , bleue), sont représentés sur la figure 7.

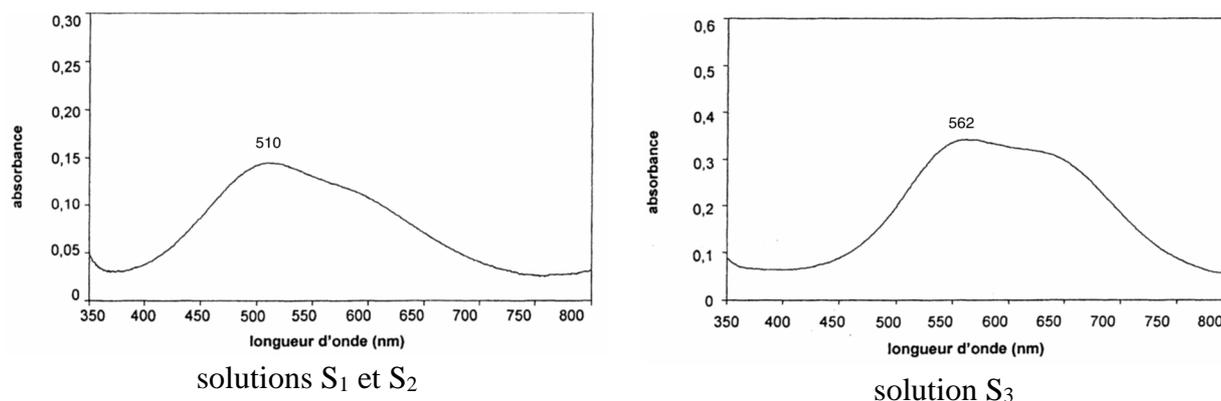


Figure 7 : Spectres UV-visible des solutions S_1 et S_2 (gauche) et de la solution S_3 (droite).

Q14. Déduire de ces données la nature et le nombre de ligands présents dans la sphère de coordination du titane dans le composé **C**.

Q14. Écrire l'équation de la réaction entre l'urée et le chlorure de titane (III). Quel est le rôle des ions iodure ?

Q15. Donner la formule du composé **C** et calculer le rendement de cette synthèse.

Q16. Interpréter la formation du TiO_2 .

Le complexe formé étudié ici est, en première approximation, de symétrie octaédrique.

Q17. Le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) fourni ci-dessous s'obtient à partir de deux fragments. Préciser quels sont les deux fragments considérés.

Expliquer pourquoi les orbitales e_g du métal interagissent avec des orbitales de fragment alors que les orbitales t_{2g} n'interagissent avec aucune.

Q18. Quelle est la configuration électronique de l'ion libre Ti^{3+} ? Quelle est la configuration électronique du complexe de titane (III) étudié ?

Q19. Interpréter le spectre visible de la solution S_3 et expliquer sa couleur.

Estimer la valeur du coefficient d'absorption molaire à 562 nm du complexe de titane (III) étudié. Commenter.

Q20. Le paramètre Δ_O correspond à l'écart entre les orbitales t_{2g} et e_g (Figure 8). Déterminer la valeur du paramètre Δ_O (en cm^{-1}) pour les complexes des différentes solutions S_1 , S_2 et S_3 . On précisera la nature de ces complexes.

Q21. Interpréter l'instabilité dans l'eau du complexe présent dans le composé **C**.

Q22. Expliquer comment sont modifiés les niveaux d'énergie du bloc d si deux ligands sont rapprochés du centre métallique selon l'axe z.

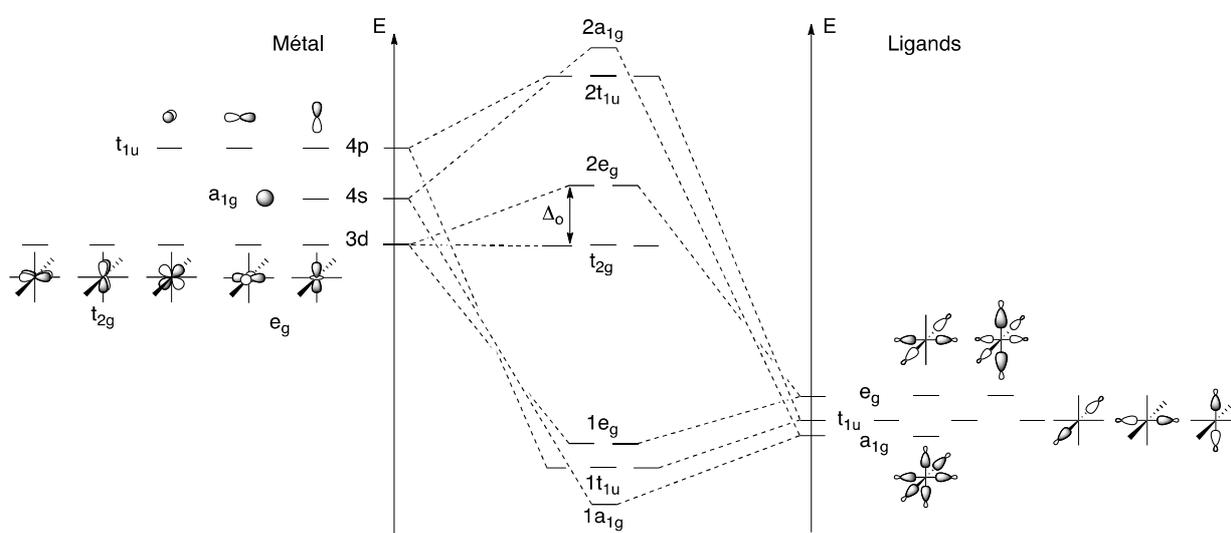


Figure 8 : Diagramme d'OM d'un complexe de symétrie octaédrique.

Les données des spectres infrarouge de l'urée et du complexe présent dans le composé **C** sont rassemblées dans le tableau 2.

Urée σ (cm^{-1})	Complexe σ (cm^{-1})	Attribution
3200-3500 F (3 bandes)	3200-3500 F (3 bandes)	
1680 F	1556 F	
1626 F	1632 F	Déformation N-H
1465 F	1498 m	Élongation C-N
1154 m	1148 m	Déformation NH_2
1005 f	1031 f	Élongation C-N

Tableau 2 : Données infrarouge de l'urée et du complexe étudié (F : fort ; m : moyen ; f : faible).

Q23. Écrire toutes les formes mésomères de l'urée.

Q24. Attribuer les bandes des deux premières lignes du tableau et indiquer quelles sont les modifications dues à la complexation avec le titane qui sont observées en infrarouge.

Conclure sur le mode de coordination de l'urée en interprétant ces modifications.

Données :

▪ Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

▪ Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

▪ Masses molaires atomiques (gmol^{-1})

H : 1 C : 12 N : 14 Ti : 48 K : 39 Cl : 35,5 I : 127

▪ Potentiels standard d'oxydo-réduction à 298 K, pH = 0 :

$$E_1^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E_2^\circ (\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

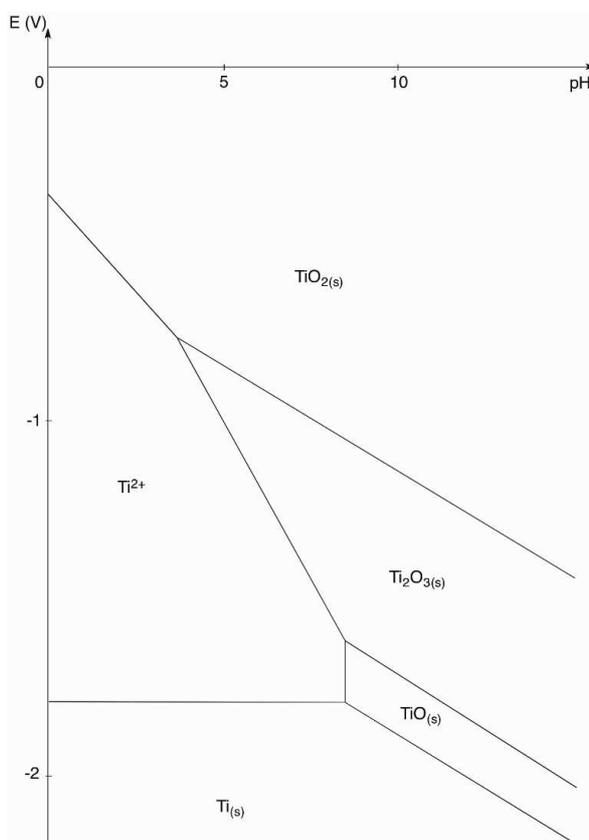
$$E_3^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

▪ Solubilités dans l'eau à différentes températures :

$$s_{\text{urée}}(273 \text{ K}) = 670 \text{ g.L}^{-1} ; s_{\text{urée}}(293 \text{ K}) = 1080 \text{ g.L}^{-1} ; s_{\text{urée}}(333 \text{ K}) = 2460 \text{ g.L}^{-1}$$

$$s_{\text{TiO}_2}(298 \text{ K}) = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$$

▪ Diagramme potentiel-pH du titane pour une concentration totale en titane égale à $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à 298 K



Exercice 4 : Mines Ponts PC 2020

Étude de l'étape clé de la synthèse : formation d'un complexe η^3 -allyle du palladium

Dans leur analyse rétrosynthétique, les auteurs ont proposé de former le cycle à cinq atomes de carbone à l'aide d'une réaction de substitution allylique. Cette transformation a été, en pratique, réalisée en trois étapes à partir du composé **G** (figure 3). Elle exploite la capacité qu'ont les complexes de palladium au degré d'oxydation 0 à former des complexes η^3 -allyle possédant un ligand appauvri en électron (η^3 indique ici la coordination de trois atomes contigus du ligand). L'objet de cette partie est d'étudier les caractéristiques de cette transformation.

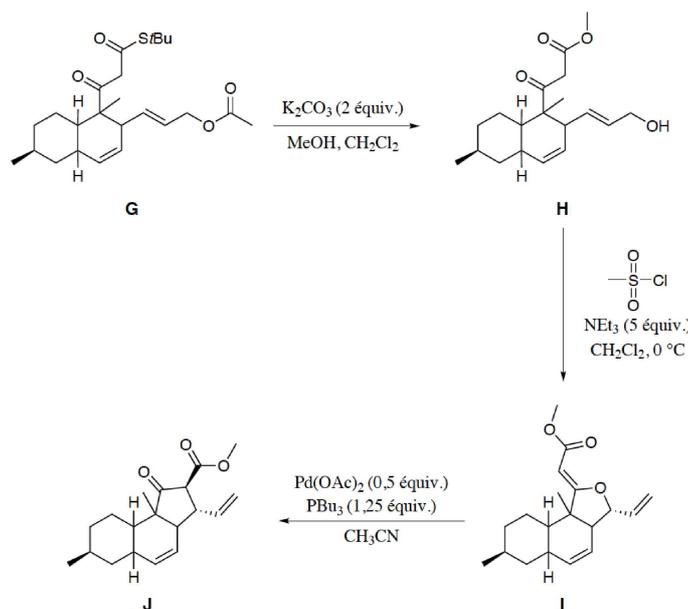


Figure 3 – Formation stéréosélective du cycle à cinq atomes de carbone à l'aide d'une réaction palladocatalysée.

L'ester **G** est traité par du carbonate de potassium dans un mélange de méthanol et de dichlorométhane pour conduire après hydrolyse au cétoester **H**. L'analyse RMN du proton du produit **H** dans le chloroforme deutéré à température ambiante indique qu'il existe sous deux formes dans ces conditions. En plus des pics attendus pour la forme majoritaire (95 %) du cétoester **H**, on relève dans le spectre RMN obtenu deux signaux supplémentaires, un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 12,3 ppm, et un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 5,12 ppm.

1- Comment s'appellent les deux formes dont il est question pour le cétoester **H** ? Dessiner la structure de la forme minoritaire du composé **H**, puis attribuer les protons aux pics supplémentaires observés dans le spectre RMN du proton.

Le cétoester **H** est solubilisé dans le dichlorométhane. À la solution obtenue sont successivement ajoutés de la triéthylamine et le chlorure de l'acide méthanesulfonique. On suppose qu'il se forme transitoirement dans le mélange réactionnel un composé, noté **II**, qui réagit *in situ* pour conduire à l'ester tricyclicque **I**.

2- Quel composé est habituellement préparé par action du chlorure de l'acide méthanesulfonique sur un alcool, et quel est son intérêt ? Proposer alors une structure pour l'intermédiaire réactionnel **II**.

3- Proposer un mécanisme schématisé pour la transformation de **II** en **I**.

Le cycle catalytique postulé pour la formation du cétoester **J** à partir de l'ester **I** (figure 3) est représenté figure 4.

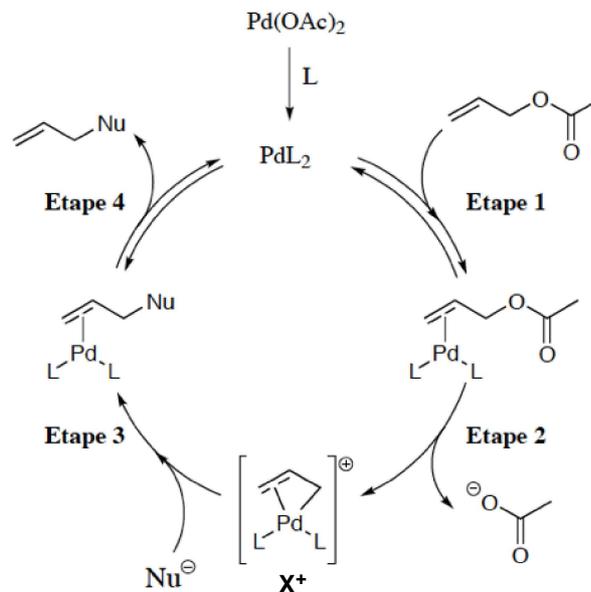


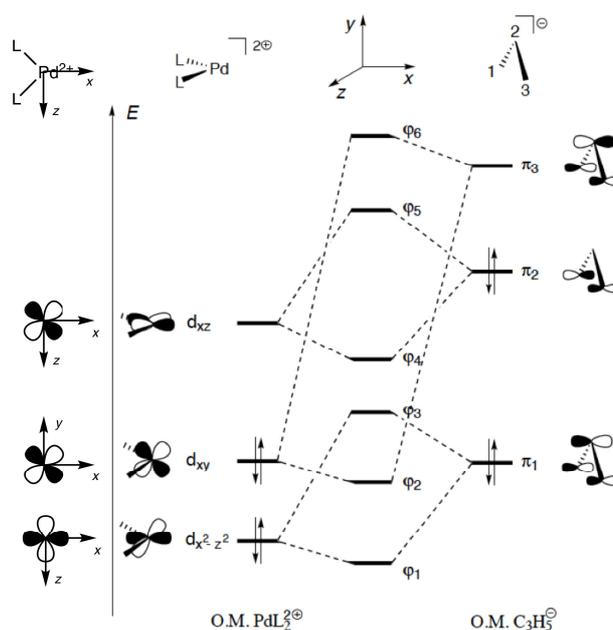
Figure 4 – Cycle catalytique postulé pour la réaction de Tsuji-Trost.

4- Donner, en justifiant le raisonnement, le nom des étapes 1, 2 et 4 du cycle catalytique de la figure 4, dans lequel L est un ligand neutre.

Le complexe η^3 -allyle du palladium X^+ est composé formellement d'un complexe de palladium chargé positivement et d'un ligand allylure (prop-2-én-1-ure). Ce complexe X^+ présente une réactivité électrophile que nous allons essayer d'expliquer en étudiant son diagramme d'orbitales moléculaires (O.M.).

Le diagramme des O.M. du complexe X^+ est construit par interaction entre les orbitales du fragment PdL_2^{2+} – où l'angle (L-Pd-L) est égal à 90° – et celles du fragment allylure $C_3H_5^-$.

On suppose que ces deux fragments appartiennent à des plans perpendiculaires entre eux. L'atome de palladium et les deux ligands L appartiennent au plan (xOz), tandis que les trois atomes de carbone numérotés 1 à 3 du fragment allylure appartiennent à un plan parallèle au plan (yOz). On suppose aussi que les atomes de carbone 1 et 3 du fragment allylure appartiennent au plan (xOz). Le diagramme d'interactions simplifié entre les O.M. des deux fragments est donné figure 5. Seules les O.M. pouvant interagir sont représentées.

Figure 5 – Diagramme simplifié d'O.M. du complexe X^+ . Les O.M. du complexe PdL_2^{2+} sont indiquées en vis à vis pour plus de clarté.

- 5- Selon ce diagramme, quelles interactions permettent d'expliquer la formation du complexe η^3 -allyle du palladium ?
- 6- À partir du même diagramme d'O.M. justifier la réactivité du ligand allylure complexé illustrée à l'étape 3 du cycle catalytique (cf. figure 4).
- 7- Discuter la régiosélectivité observée lors de l'étape 3 (cf. figure 4).

Exercice 1 :

16. Par définition la vitesse, assimilée à la vitesse de disparition de (1), s'exprime selon $v = -\frac{d[1]}{dt}$

Et d'après les résultats expérimentaux, on a $v = k_{\text{exp}} [1]$.

On en déduit l'équation différentielle vérifiée par [1] : $-\frac{d[1]}{dt} = k_{\text{exp}} [1]$

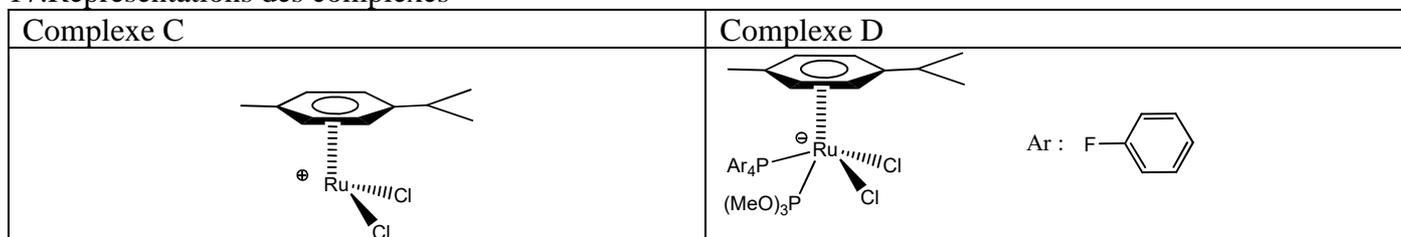
Par intégration, on obtient $\ln[1] - \ln[1]_0 = -k_{\text{exp}} t$ ou **$[1] = [1]_0 \exp(-k_{\text{exp}} t)$**

A partir de l'analyse des spectres RMN du fluor, on détermine les valeurs de [1] en fonction du temps. (en utilisant l'intégration)

On trace ensuite les variations de $\ln [1]$ en fonction du temps.

Si le modèle précédent est correct, on doit observer une droite et son coefficient directeur s'identifie à $-k_{\text{exp}}$.

17. Représentations des complexes



18. Question classique sans difficulté particulière

	Mécanisme dissociatif	Mécanisme associatif
Relation de définition de la vitesse, expression d'après le mécanisme	$v = +\frac{d[3]}{dt} = k_2 [C][P(OMe)_3]$	$v = +\frac{d[3]}{dt} = k_4 [D]$
AEQS	Appliqué à C : $k_2 [C][P(OMe)_3] + k_{-1} [C][P(C_6H_4)_3] = k_1 [1]$	Appliqué à D $k_4 [D] + k_{-3} [D] = k_3 [1][P(OMe)_3]$
Expression théorique de la vitesse	$v = \frac{k_2 k_1 [1][P(OMe)_3]}{k_2 [P(OMe)_3] + k_{-1} [P(C_6H_4)_3]}$	$v = \frac{k_4 k_3 [1][P(OMe)_3]}{k_4 + k_{-3}}$

19. les conditions expérimentales choisies sont tels que $P(OMe)_3$ est introduit en large excès de sorte que l'on peut faire l'approximation

$$[P(OMe)_3] \approx [P(OMe)_3]_0$$

Alors

	Mécanisme dissociatif	Mécanisme associatif
Expression théorique de la vitesse	$v = \frac{k_2 k_1 [P(OMe)_3]_0 [1]}{k_2 [P(OMe)_3]_0 + k_{-1} [P(C_6H_4)_3]}$	$v = \frac{k_4 k_3 [P(OMe)_3]_0 [1]}{k_4 + k_{-3}}$

Par ailleurs, si on fait l'approximation que C est très réactif compte tenu de sa déficience électronique, on peut considérer que $k_2 [P(OMe)_3] \gg k_{-1} [P(C_6H_4)_3]$

D'où finalement

Mécanisme dissociatif	Mécanisme associatif
$v = k_1[1]$	$v = \frac{k_4 k_3 [P(OMe)_3]_0 [1]}{k_4 + k_{-3}}$

A ce niveau , les deux mécanismes sont compatibles avec un ordre 1 .

20- Pour le mécanisme associatif , la constante de vitesse devrait évoluer avec la concentration en $P(OMe)_3$, en conclusion , on retient **le mécanisme dissociatif** .

21. L'ECD est l'étape 1 .

22. L'expression fournie peut se réécrire :

$$\ln\left(\frac{k_{\text{exp}}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{T} = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - \Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{T}$$

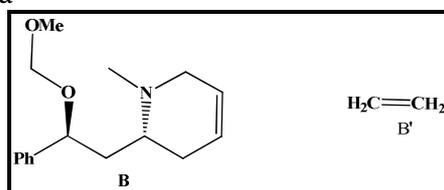
Pour exploiter les valeurs expérimentales on trace les variations de $\ln(k_{\text{exp}}/T)$ en fonction de $1/T$: on doit trouver une droite dont le coefficient directeur s'identifie à $-\Delta H^\ddagger$ et la valeur de ΔS^\ddagger se déduira de celle de l'ordonnée à l'origine.

23. La valeur positive de ΔS^\ddagger est compatible avec l'augmentation du désordre liée à l'étape 1 du mécanisme dissociatif .

Pour le mécanisme associatif , on devrait avoir au contraire une valeur négative pour la première étape .

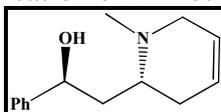
V. Activité catalytique des complexes du ruthénium .

24. la réaction de métathèse conduit à

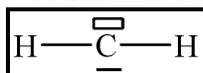


25. La première étape consiste à réduire la double liaison $C=C$.

Le traitement par l'acide chlorhydrique permet de déprotéger l'alcool , on en peut alors éviter la protonation de l'amine , d'où la troisième étape de neutralisation en milieu basique .



26. L'atome de carbone a 4 électrons de valence et l'atome d'hydrogène 1 : on compte au total 6 électrons de valence soit 3 doublets . le respect des règles de stabilité conduit à la structure de Lewis suivante :

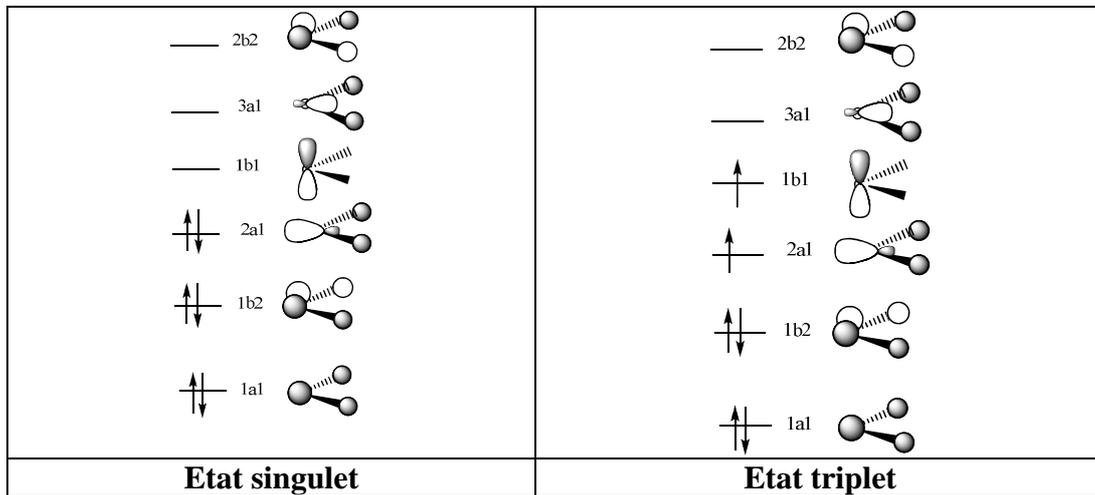


Pour cette structure , à l'atome de C correspond une structure VSEPR AX_2E ; la géométrie prévue par ce modèle est alors une géométrie coudée avec un angle entre les deux liaisons $C-H$ inférieur à $120^\circ C$.

On observe donc un écart entre le modèle et la structure réelle

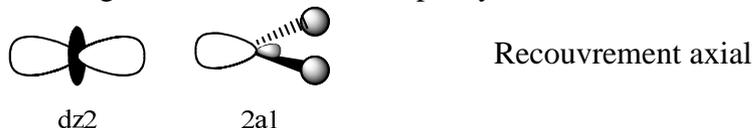
27. Cf cours , on a une interaction à trois orbitales $2s$, $2p_z$ et σ ; une interaction à deux orbitales : $2p_y$ et σ^* et l'orbitale $2p_x$ est non liante .

La répartition de ces électrons sur les OM conduit à



27a. Dire que le ligand CH_2 est donneur revient à dire qu'il y a un transfert d'électrons du CH_2 vers le métal . Pour interpréter ce transfert , il faut donc considérer une orbitale occupée de CH_2 : il s'agit de l'orbitale $2a_1$ et une orbitale vacante pour le métal .

Elle peut effectivement interagir avec la d_{z^2} du métal par symétrie .



27b.

la rétrodonation suppose un transfert d'électrons du métal vers le ligand CH_2 : on considère alors une orbitale d occupée du métal et une orbitale **vacante** de CH_2 , c'est-à-dire l'orbitale $1b_1$
En respectant la symétrie , l' orbitale du métal à considérer est la d_{zx} :



Cette interaction ne met en jeu que deux électrons : ils se retrouvent sur l'orbitale la plus basse en énergie .

L'orbitale essentiellement développée sur le métal est l'orbitale la plus proche en énergie des orbitales d du métal.

Pour le carbène de Fischer , il s'agit de l'orbitale la plus basse en énergie , elle résulte du recouvrement en phase de l'orbitale d du métal et de l'orbitale $1b_1$ du CH_2 .

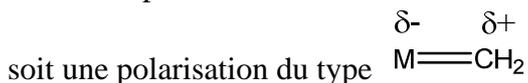
Pour le carbène de Schrock , il s'agit de l'orbitale la plus haute en énergie qui résulte cette fois du recouvrement en opposition de phase .



27c. Le cas n° 1 suppose que les orbitales d du métal sont plus basses en énergie que l'orbitale $1b_1$ de CH_2 . ce cas sera donc favorisé par tout facteur ayant tendance à diminuer le niveau énergétique des orbitales d du métal . Or un ligand $L \pi$ donneur a au contraire pour effet d'augmenter le niveau d'énergie des orbitales d du métal :

Le chlore ne favorise pas le cas n° 1

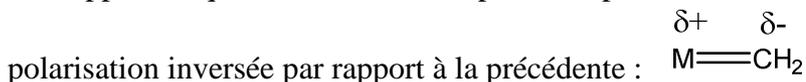
Dans ce cas de figure, l'orbitale la plus basse en énergie est principalement développée sur le métal : la retrodonation n'apporte pratiquement pas d'électrons sur le carbone du CH₂. De plus lors de la donation, ce carbone « perd » des électrons. Globalement, on observe donc une déficience électronique sur le carbone,



On retrouve bien un carbone à caractère électrophile.

27d- Dans le cas n° 2, l'orbitale la plus basse en énergie se trouve essentiellement développée sur le carbone : le transfert d'électrons du métal vers le carbone est effectif.

En supposant que ce transfert compense la perte d'électrons lors de la donation, on observe alors une



II6- Suite au caractère nucléophile du CH₂, on le modélise par CH₂²⁻ lors de la dissociation du complexe, qui conduit aussi à 2 Cl⁻, 2 PCy₃ d'où un **do de +IV** et un nombre total d'électrons de valence : 8 - 4 + 6 * 2 = **16**

Exercice 2 : Synthèse du chlorure d'or (III) - CCINP, PC, 2021

Partie I – Structure du chlorure d'or (III)

Q26. Pour le xenon, gaz noble de la 5^{ème} période, le numéro atomique est 54 (2 + 8 + 8 + 18 + 18); on en déduit

$$Z(\text{Au}) = 54 + 14 + 10 + 1 = 79.$$

La position dans la classification se déduit de la structure de la couche de valence obtenue en respectant la règle de Kleschkowski : 6s² 5d⁹

6^{ème} période et 9^{ème} colonne du bloc d, c'est-à-dire 11^{ème} colonne

Q27. La règle de Kleschkowski n'est pas respectée.

Le nombre d'oxydation le plus stable est celui associé à une entité dont la configuration électronique ne comporte que des sous couches remplies.

do le plus stable : + I

Q28. En se plaçant à l'échelle d'une maille, la masse volumique peut s'exprimer selon :

$$\rho_{\text{Au}} = \frac{4M(\text{Au})}{a^3}$$

Dans le cadre de l'hypothèse d'une structure compacte, on a par ailleurs : 4R = a√2

A.N. a = 407,3 pm r_{Au} = 19,4.10³ kgm⁻³ et densité de l'or = 19,4

Q29. Les orbitales représentées sont les orbitales moléculaires du complexe issues des interactions entre les orbitales d de l'or et les orbitales des ligands.

Plus précisément on observe 3 orbitales atomiques d dégénérées, ce qui s'interprète par l'absence d'interaction avec les orbitales des ligands : **Φ₁, Φ₂, Φ₃ sont des orbitales non liantes.**

Les orbitales Φ₄, Φ₅, plus hautes en énergie, sont des orbitales anti-liantes (on peut voir que ce ne sont pas des orbitales atomiques d pures)

L'absence ou non d'interaction est à l'origine de la levée de dégénérescence.

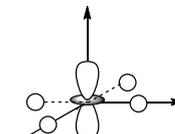
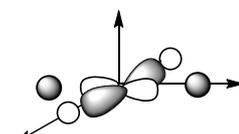
Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃	Φ ₄	Φ ₅
d _{yz}	d _{xz}	d _{xy}	OM antiliante issue de dz ²	OM antiliante issue de dx ² -y ²

non liante	non liante	non liante		
------------	------------	------------	--	--

Q30. L'éloignement selon l'axe z de deux ligands a pour effet une diminution du recouvrement entre l'orbitale dz² et les orbitales des ligands et n'a aucun effet sur le recouvrement impliquant l'orbitale dx²-y².

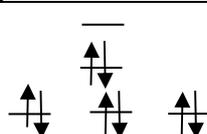
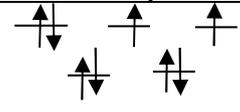
Φ₉ s'identifie à Φ₅

Les orbitales Φ₁, Φ₂, Φ₃ restent non liantes.

Φ ₉	Φ ₁₀
	

Q31. Pour répondre à la question, il faut déterminer la configuration électronique du complexe.

L'or est au degré d'oxydation + III : on a 11-3 = 8 électrons à répartir sur les OM du complexes.

Géométrie plan carré	Géométrie tétraédrique
	

Le diamagnétisme suppose l'absence d'électrons non appariés : la structure à retenir est la structure plan carré.

..... ;;

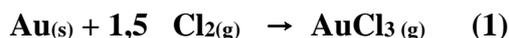
Q36. Lorsque le pH augmente, la concentration en ions hydroxyde augmente. Aussi au fur et à mesure que le pH augmente, les espèces prédominantes voient la quantité de ligand HO⁻ augmenter :

Courbe	A	B	C	D	E
espèce	AuCl ₄ ⁻	AuCl ₃ (HO) ⁻	AuCl ₂ (HO) ₂ ⁻	AuCl(HO) ₃ ⁻	Au(HO) ₄ ⁻

La prédominance de l'espèce AuCl₄⁻ se traduit par [AuCl₄⁻] > aux concentrations des autres espèces.

En termes de pourcentage, on peut considérer que cette condition est remplie pour % ≈ 100%, on lit alors sur la courbe **pH < 4**

Q37. La transformation envisagée peut être modélisée par la réaction d'équation bilan :



Pour cette réaction Δ_rH° = Δ_fH° (AuCl₃) = - 115 kJmol⁻¹

Δ_rH° < 0 : la réaction est exothermique. D'un point de vue thermodynamique, la réaction est d'autant plus favorisée que la température est faible.

Le choix de 250°C relève alors plutôt de considérations cinétiques et de la volonté d'obtenir le chlorure d'or à l'état gazeux.

Q38. La justification suppose de faire le raisonnement sur Δ_rG...

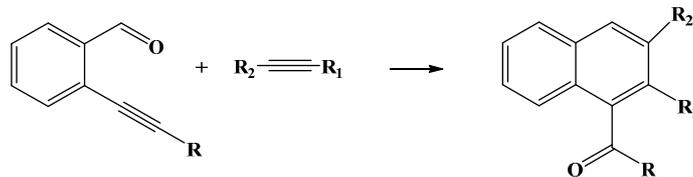
La diminution du nombre de moles de gaz permet alors de conclure que la réaction est d'autant plus favorisée que la pression est élevée.

Q39. A partir des indications fournies :

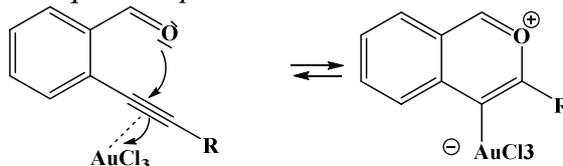
$N(\text{Au}) = 100 / 197 = 0,508 \text{ mol}$ et $n(\text{AuCl}_3 \text{ formé}) = 121 / 303,5 = 0,398 \text{ mol}$

Rendement = $0,398 / 0,508$ **rendement = 78 %**

Q40. Le bilan des espèces entrantes et sortantes conduit à

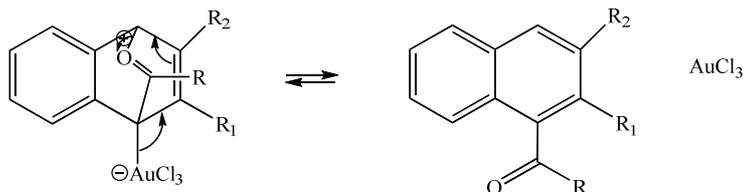


Q41. Rappel : une flèche courbe indique le déplacement de 2 électrons .



Q42. Réaction de Diels Alder , réaction de cycloaddition.

Q43. On peut proposer le mécanisme suivant :



Dans les deux espèces , l'or est au degré d'oxydation + III : il ne peut pas s'agir d'une élimination réductrice pour laquelle le do devrait diminuer de 2 unités .

Exercice 3 : B- Synthèse d'un complexe titane (III) -urée

Q14. L'urée intervient assurément comme ligand et la question qui se pose est celle de la coordination d'autres ligands tels que H_2O et /ou I^- .

La couleur bleue de la solution est aussi celle de la solution S_3 . Or dans ce cas , il ne peut y avoir que de l'urée comme ligand . Dans les solutions S_1 et S_2 , on pourrait envisager H_2O et I^- comme ligands mais on n'observe pas de coloration bleue .

L'urée est le seul ligand présent dans la complexe

Le titane est introduit au degré d'oxydation + III et une réaction de complexation ne modifie pas le degré d'oxydation : le complexe a une formule du type $\text{Ti}(\text{urée})_n^{3+}$

Ce complexe est cationique , le contre ion que l'on trouve dans le solide est alors forcément anionique . Or le solide n'apparaît qu'après avoir ajouté l'iodure de potassium : le contre ion est I^- et pour assurer la neutralité , la formule du solide C s'écrit



D'autre part dans la description des solutions analysées par spectroscopie UV -visible , on peut lire à la fois la concentration et la masse nécessaire à utiliser .

Soit la quantité de matière du solide correspondant à une masse $m = 986 \text{ mg}$, la concentration en élément titane des solutions s'écrit alors $C = n / V$ ($V = 25 \text{ mL}$)

Soit $CV = n = m/M$, on en déduit $n = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $M = 789 \text{ g mol}^{-1}$

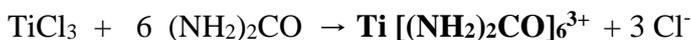
Or , en utilisant la formule du complexe , cette masse molaire s'exprime aussi selon

$$M = 3 M (\text{I}) + M (\text{Ti}) + n \cdot M(\text{urée})$$

A.N. $M (\text{urée}) = 60 \text{ g mol}^{-1}$

$$\boxed{n = 6}$$

Q15. La réaction de formation du complexe admet alors comme équation bilan



Les ions iodure sont les contre ions .

La formule du complexe est écrite ci-dessus .

Calcul du rendement : il faut chercher le réactif limitant , ce qui suppose d'évaluer les quantités de matière introduites :

$$\text{TiCl}_3 \quad M = 3 \cdot 35,5 + 48 = 154,5 \text{ g mol}^{-1} \quad n_0 = 1 / 154,5 = 6,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Urée} \quad M = 60 \text{ g mol}^{-1} \quad n_0 = 6,2/60 = 0,103 \text{ mol}$$

$$6 \cdot n_0 (\text{TiCl}_3) = 3,9 \cdot 10^{-2} < n_0 (\text{urée}) : \text{l'urée est introduite en excès}$$

$$\text{KI} \quad M = 39 + 127 = 166 \text{ g mol}^{-1} \quad n_0 = 7,5 \cdot 10^{-2}$$

$$n_0 (\text{KI}) > 3 \cdot n_0 (\text{TiCl}_3) = 0,019 : \text{KI est introduit en excès}$$

En conclusion , le réactif limitant est le chlorure de titane et le rendement s'exprime selon

$$\rho = 100 \frac{n(C)}{n_0(\text{TiCl}_3)} = 76,4 \%$$

Q16 . Dans le dioxyde de titane , le titane est au degré d'oxydation + IV : sa formation ne peut être interprétée que par une oxydation .

Dans le milieu les oxydants présents sont H_2O ou O_2 dissous

En tracant sur le diagramme potentiel pH du titane les droites relatives à l'eau (- 0,06 pH et 1,23- 0,06 pH) , on constate que le domaine associé à un degré d'oxydation +III (ou inférieur) est disjoint de celui de l'eau , d'où la possibilité d'oxydation .

Le domaine de TiO_2 et de l'eau ont bien une partie commune.

Le domaine de O_2 se trouvant au dessus de celui de l'eau , l'oxydation par le dioxygène dissous est encore plus favorisée .

Q17. Fragments : Ti^{3+} et ligands L_6

Deux orbitales ne peuvent interagir que si elles vérifient les conditions d'interaction :

-recouvrement non nul

-écart d'énergie faible .

Ici seule la première condition peut être utilisée : les orbitales eg du métal ne sont autre que les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, elles donnent effectivement un recouvrement non nul avec les orbitales eg des ligands .

Les orbitales t_{2g} conduisent à un recouvrement nul avec toutes les orbitales des ligands , d'où l'absence d'interaction .

Q18. Pour le titane , $Z = 22$, d'où la configuration électronique dans son état fondamental

$$[\text{18Kr}] 4s^2 3d^2$$

On en déduit celle de l'ion Ti^{3+}

$$\boxed{[\text{18Kr}] 4s^0 3d^1}$$

Dans le complexe , on a une configuration d^1 , soit une configuration $\boxed{t_{2g}^1}$

Q19. L'absorption d'un rayonnement peut être interprétée par une transition énergétique. Le rayonnement absorbé se situant dans le domaine du visible, les niveaux d'énergie concernés sont des niveaux d'énergie électronique.

Il s'agit de la **transition entre les niveaux t_{2g} et e_g du complexe.**

La couleur observée est la couleur complémentaire de celle absorbée

D'après la relation de Beer Lambert $A = \epsilon l [\text{complexe}]$

On lit sur le graphe au maximum d'absorption $A = 0,35$, $l = 1 \text{ cm}$ d'où **$\epsilon = 7 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$**

Cette valeur est très faible par rapport aux valeurs usuelles.

Q20. La relation fondamentale des interactions matière-rayonnement s'écrit

$h\nu = \Delta E = \Delta_o$ et $h\nu = hc/\lambda$, ainsi en cm^{-1} $\Delta_o = 1/\lambda$ **$\Delta_o = 17793 \text{ cm}^{-1}$**

De même pour le complexe présent dans les solutions 1 et 2 : **$\Delta_o = 19607 \text{ cm}^{-1}$**

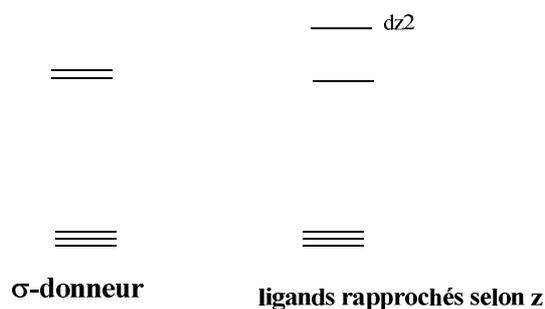
Pour les solutions S1 et S2, le spectre étant identique, on retrouve le même complexe. L'eau étant en large excès dans ces solutions on peut considérer que le ligand H_2O déplace le ligand urée et que donc le complexe à considérer est $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Q21. On a $\Delta_o(\text{eau}) > \Delta_o(\text{urée})$: l'eau est un ligand à champ plus fort que l'urée.

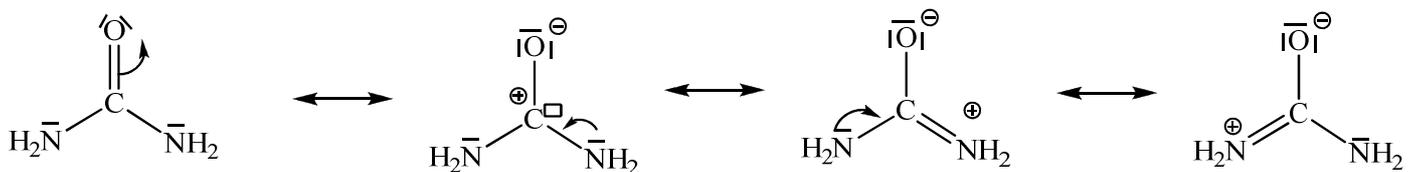
Or plus Δ_o est grand, plus le recouvrement entre les orbitales du titane et celles des ligands est fort : on en déduit que les orbitales liantes (situées en dessous du b.c.d) et responsables de la cohésion du complexe sont aussi plus stabilisées.

En d'autres termes le complexe **$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est plus stable que le complexe $\text{Ti}(\text{urée})_6^{3+}$** d'où une réaction de substitution favorisée

Q22. Si les ligands sont rapprochés selon l'axe z, le recouvrement entre l'orbitale dz^2 et celle (e_g) des ligands augmente et devient supérieur au recouvrement impliquant dx^2-y^2 : on observe une nouvelle levée de dégénérescence du groupe e_g des orbitales du complexe.



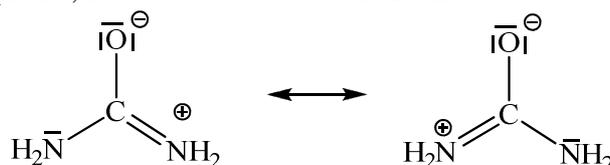
Q23. Formes mésomères de l'urée :



Q24. La bande entre 3200 et 3550 cm^{-1} est attribuable aux liaisons N-H

La bande à 1680 cm^{-1} est attribuable à la liaison C=O

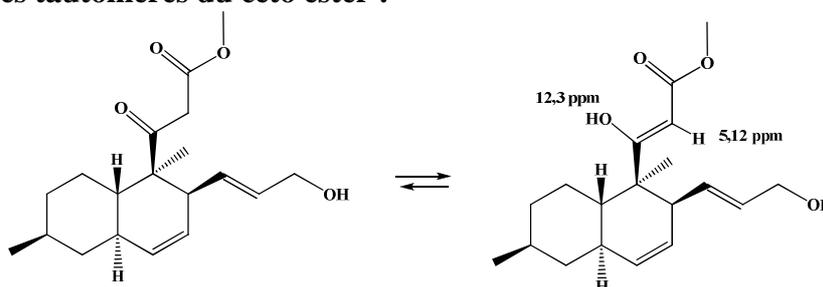
Les observations du spectre IR montrent que la complexation n'affecte pas les liaisons N – H .
Par contre la liaison C=O est affectée et on observe un affaiblissement conséquent de cette liaison .
Parralèlement la liaison C=N est renforcée .
On en déduit que dans le complexe , l'urée se trouve sous la forme :



Le site nucléophile assurant la coordination au titane est alors l'oxygène ...et non l'azote !

Exercice 5 : Etude de l'étape clé de la synthèse : formation d'un complexe η^3 -allyle du palladium

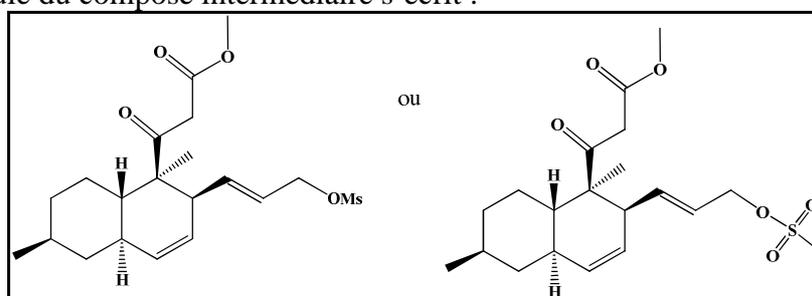
10. Il s'agit des formes tautomères du céto ester :



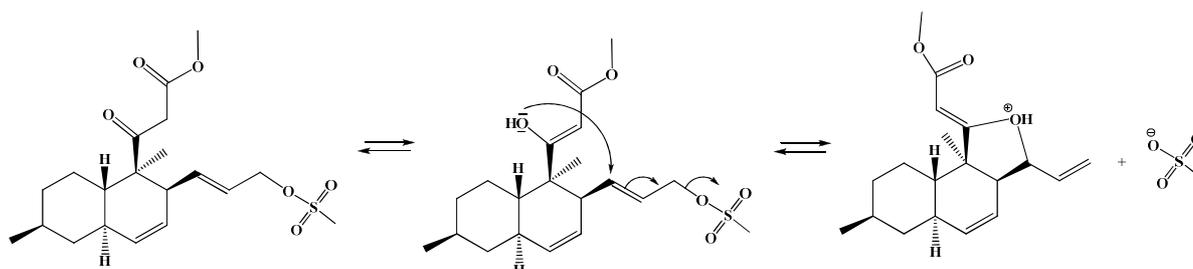
11. L'action du chlorure de mésyle sur un alcool primaire conduit à un ester sulfonique , un mésylate $RCH_2O Ms$.

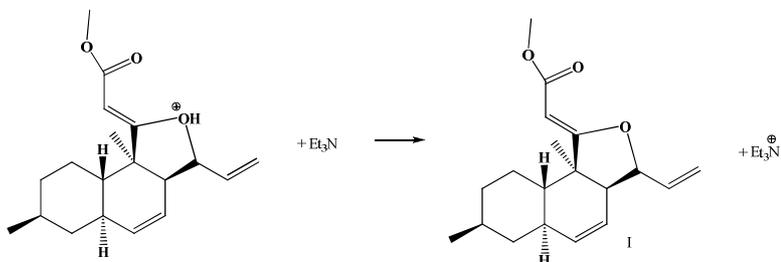
Il s'agit d'une méthode d'activation électrophile de l'alcool .

Par analogie , la formule du composé intermédiaire s'écrit :



12. Pour interpréter la formation d'un nouveau cycle , il faut envisager une réaction intramoléculaire , plus précisément une réaction de substitution nucléophile mettant à profit l'activation électrophile de l'alcool , ce qui suppose d'avoir un site nucléophile dans la molécule : il s'agit de la forme énolique .





13. Etape 1 : coordination d'un ligand éthylénique , le degré d'oxydation du palladium n'est pas modifié
 Etape 2 : Elimination + coordination ; le degré d'oxydation du palladium augmente de 2 unités .
 Etape 4 : Etape inverse d'une étape de coordination .

14. La formation du complexe suppose l'existence d'orbitales *liantes* résultant d'une interaction entre les orbitales de fragment .

Ce sont les orbitales notées φ_1 , φ_2 et φ_4 sur la figure 5 :

OM	Orbitales de fragment dont l'OM est issue
φ_1	$d_{x^2-z^2}$ et π_1
φ_2	d_{xy} et π_3
φ_4	d_{xz} et π_2

15. L'étape 3 consiste en une addition nucléophile sur le complexe . Dans le cadre du modèle orbitalaire , cette étape s'interprète par une interaction entre la HO du nucléophile et la BV du complexe .

La BV du complexe s'identifie à l'orbitale φ_5

16. Le principe du recouvrement maximal conduit à la fixation préférentielle du nucléophile sur les carbone C_1 et C_3 (coefficients les plus gros dans la BV) .

Autrement dit le nucléophile se fixe préférentiellement sur un des atomes de carbone aux extrémités du système allylique .