

TD 8 – Complexes métalliques : Structure et application

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)**Exercice 1 :**

Effet chélate

L'effet chélate correspond au fait qu'un complexe formé d'un métal et d'un ligand polydentate, c'est-à-dire présentant plusieurs sites de complexation, est plus stable qu'un complexe formé du même métal et de ligands monodentates, pour des environnements semblables d'atomes directement liés au métal. Autrement dit, si l'on veut former un complexe de cuivre avec quatre atomes d'azote, mieux vaut, en matière de stabilité du complexe, que les quatre atomes d'azote se trouvent sur une même molécule plutôt que sur quatre molécules distinctes.

Afin de mieux comprendre cet effet, des données thermodynamiques relatives à la formation de certains complexes, ainsi que la structure des différents complexes dont il est question, sont présentées dans le **tableau 3**. Le ligand éthylène-diamine qui est symbolisé par « en » a pour structure $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

1) Écrire les équations des réactions de formation des quatre complexes du **tableau 3** à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ sans utiliser leur représentation spatiale afin de simplifier les écritures.

N.B. : pour la suite, les grandeurs thermodynamiques standard de réaction se rapportent aux réactions de formation des complexes à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et des ligands azotés (NH_3 , en, etc....).

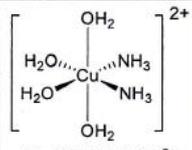
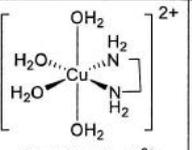
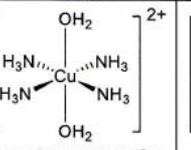
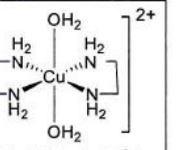
Complexe	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (a)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{en})]^{2+}$ (b)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (c)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{en})_2]^{2+}$ (d)
Environnement du métal	quatre O et deux N	quatre O et deux N	deux O et quatre N	deux O et quatre N
$\log(\beta)$	7,2	8,1	11,9	14,6
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-43,3	-43,5	-79,8	-82,3
$-T_r \Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	+2,2	-2,5	+11,9	-1,2

Tableau 3 : Données relatives à la formation de certains complexes à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ à 298 K

2) Donner, à une température T, l'expression mathématique qui relie la grandeur $\log(\beta)$ relative à la constante globale de formation du complexe étudié aux enthalpie et entropie standard de réaction de formation.

3) Envisager quel facteur, enthalpique ou entropique, contribue le plus à l'effet chélate à 298 K. La contribution entropique est quantifiée par la grandeur $-T_r \Delta_r S^\circ$.

4) Justifier le résultat précédent à l'aide d'arguments physiques sur des considérations moléculaires. Il est conseillé de s'appuyer sur le bilan des réactions de complexation.

Effet macrocycle

L'effet macrocycle correspond au fait qu'un complexe formé d'un métal et d'un ligand macrocyclique est plus stable qu'un complexe formé du même métal et d'un ligand linéaire, pour des environnements semblables d'atomes directement liés autour du métal. Autrement dit, si l'on veut former un complexe de cuivre avec un ligand présentant quatre atomes d'azote, mieux vaut, pour ce qui est de la stabilité du complexe, que les quatre atomes d'azote se trouvent sur un ligand cyclique plutôt que sur un ligand linéaire.

Afin de mieux comprendre cet effet, les structures des différents ligands et complexes, et des données thermodynamiques relatives à la formation de deux complexes sont présentées dans les **tableaux 4** et **5**.

De plus, la formation de ces complexes est modélisée par deux étapes successives :

- Première étape : le ligand se réorganise géométriquement autour du métal •
- Seconde étape : le ligand réorganisé forme avec le métal des liaisons chimiques métal-ligand.

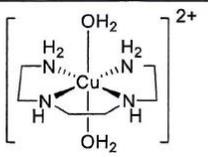
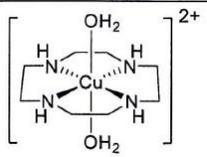
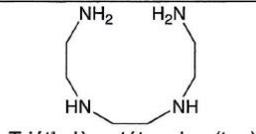
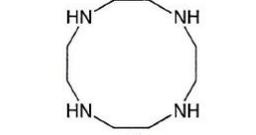
Complexe	 [Cu(OH ₂) ₂ (ten)] ²⁺	 [Cu(OH ₂) ₂ (cyclène)] ²⁺	 Triéthylène-tétramine (ten)
Environnement du métal	deux O et quatre N	deux O et quatre N	 cyclène
log(β)	14,9	24,5	
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-62,2	-	
- T. $\Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-23,1	-	

Tableau 4 : Données relatives à la formation à 298 K des complexes [Cu(OH₂)₄(ten)]²⁺ et [Cu(OH₂)₄(cyclène)]²⁺ à partir de [Cu(OH₂)₆]²⁺ et structures de la triéthylène-tétramine et du cyclène

	278	288	298	308	318
log(β)	25,73	25,11	24,54	24,00	23,49

Tableau 5 : Évolution de la constante globale de formation du complexe [Cu(OH₂)₄(cyclène)]²⁺ à partir de [Cu(OH₂)₆]²⁺ à différentes températures

- 5) À partir des données fournies dans le **tableau 5**, retrouver les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de formation du complexe [Cu(OH₂)₄(cyclène)]²⁺.
- 6) Il est d'usage de considérer que la seconde étape est thermodynamiquement identique pour chacun des deux ligands ten et cyclène. Proposer une explication à cette affirmation basée sur les équations de formation des complexes [Cu(OH₂)₄(ten)]²⁺ et [Cu(OH₂)₄(cyclène)]²⁺ du **tableau 4**.
- 7) En comparant les réorganisations qui ont lieu dans la première étape pour les ligands ten et cyclène, expliquer les différences de valeurs d'enthalpie et d'entropie standard de réaction entre les deux ligands, puis déduire la nature entropique et/ou enthalpique de l'effet macrocycle.

Exercice 2 : Le diagramme d'orbitales moléculaires du bloc d d'un complexe ML₃ en « T » peut être construit à partir de celui du complexe ML₄ de géométrie plan carré en éloignant à l'infini un des quatre ligands L et en prévoyant l'évolution des recouvrements liants ou antiliants.

1) Compléter la **FIGURE 4** en ajoutant les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du bloc d du complexe ML₃ en « T ».

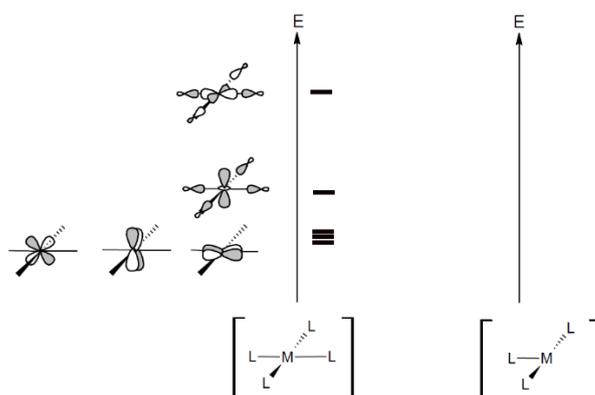


Figure 4

2) Le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant au bloc d du complexe de ZEISE **16** peut être construit par l'interaction des orbitales du bloc d du complexe ML₃ avec les orbitales haute occupée et basse vacante de l'éthène (**FIGURE 5**). Dans le cas du complexe de ZEISE **16**, les orbitales du bloc d du fragment ML₃ sont peuplées de 8 électrons alors que l'orbitale haute occupée de l'éthène est peuplée de 2 électrons.

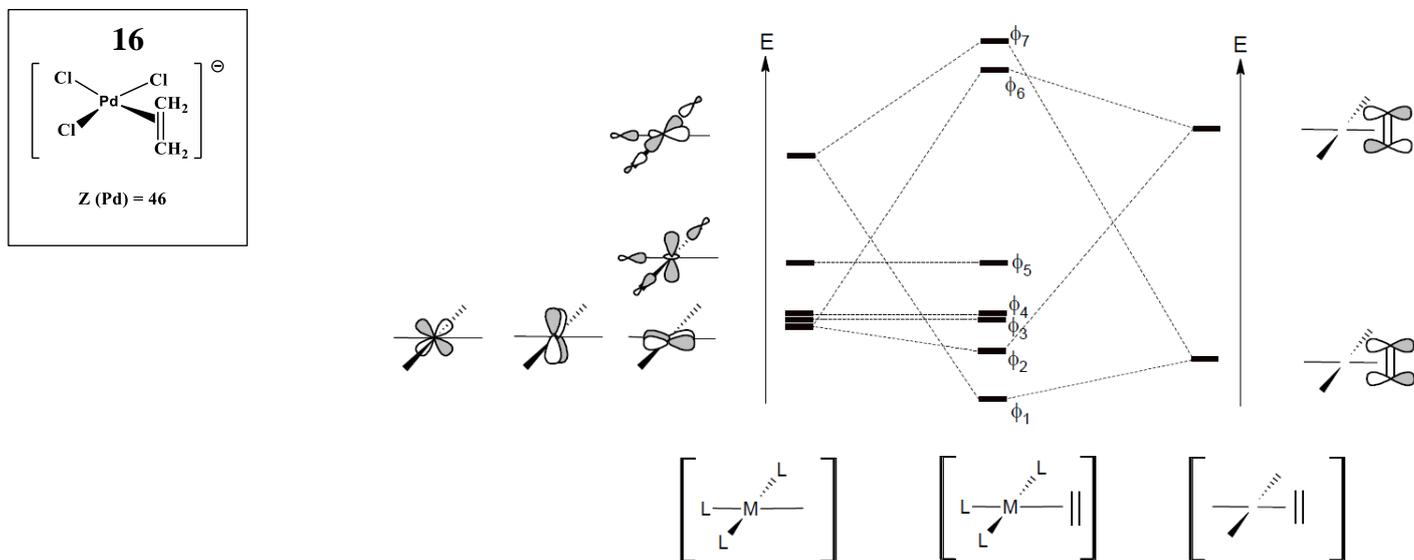


FIGURE 5

Parmi les orbitales ϕ_1 à ϕ_7 , indiquer celles qui sont peuplées puis représenter les orbitales ϕ_1 et ϕ_2 . Expliquer soigneusement pourquoi la liaison carbone-carbone est plus courte dans l'éthène libre que dans le complexe de ZEISE **16**.

3) Une orbitale du bloc d du complexe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ **15** est représentée ci-dessous (**FIGURE 6**) :

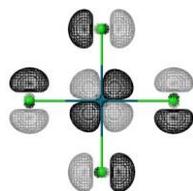


FIGURE 6

Indiquer quelle propriété du ligand Cl a été négligée lors de la construction des orbitales du bloc d du complexe de ZEISE **16**.

Exercice 3 : L'hydroformylation de l'éthène consiste à faire réagir l'éthène avec du dihydrogène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur organométallique pour obtenir du propanal.

L'équation de réaction modélisant l'hydroformylation de l'éthène est écrite figure 4.

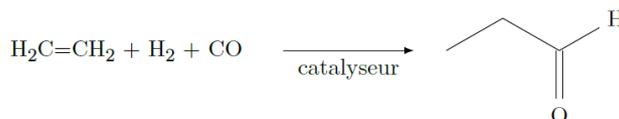
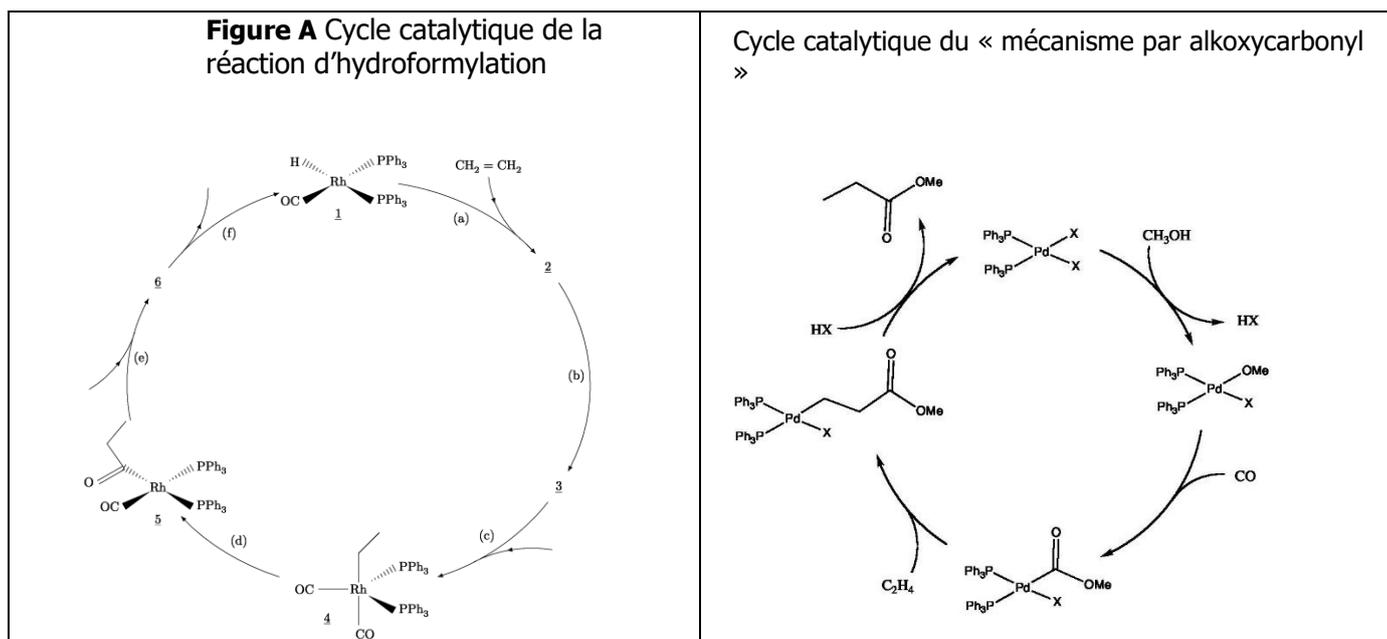


Figure 4 Hydroformylation de l'éthène

Le cycle catalytique de la réaction d'hydroformylation est partiellement représenté sur la figure A du ci-dessous. Quelques précisions sont données sur ce cycle catalytique :

- aucune décomplexation de ligand triphénylphosphine (PPh_3) n'est observée ;
- le nombre d'oxydation du rhodium est le même dans tous les complexes sauf dans le complexe 6 ;

– le rhodium possède quatre ligands dans le complexe 3.



1) En écrivant directement vos réponses sur le cycle catalytique représenté figure A, donner la structure des complexes 2, 3 et 6 (sans se soucier de la stéréochimie autour du métal) ainsi que la nature des espèces « entrantes » ou « sortantes » lors des étapes (c), (e) et (f).

Par analogie, le remplacement du dihydrogène du procédé d'hydroformylation de l'éthène par un alcool peut permettre l'obtention d'un ester à la place de l'aldéhyde.

2) Modifier (sans le réécrire complètement) le cycle catalytique précédent pour rendre compte de la synthèse du propanoate de méthyle, le rhodium étant conservé comme catalyseur.

Cette transformation a effectivement été mise au point par l'équipe de R. P. Tooze, puis les chercheurs ont mené une étude expérimentale sur des complexes du palladium pour choisir entre deux mécanismes limites pour la méthoxycarbonylation de l'éthène : celui qui vient d'être proposé, appelé « mécanisme par hydrure » et un autre, représenté dans le document 1 du document réponse, appelé « mécanisme par alkoxy-carbonyl ».

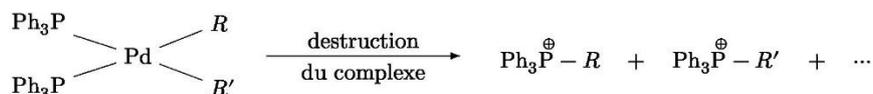
3) Les résultats expérimentaux présentés dans le document 1 permettent-ils de valider le « mécanisme par hydrure » ou le « mécanisme par alkoxy-carbonyl » pour la méthoxycarbonylation de l'éthène ?

4) Proposer une interprétation pour rendre compte de la formation de la chaîne 3-oxopentyl présente dans le cation 3-oxopentyltriphénylphosphonium.

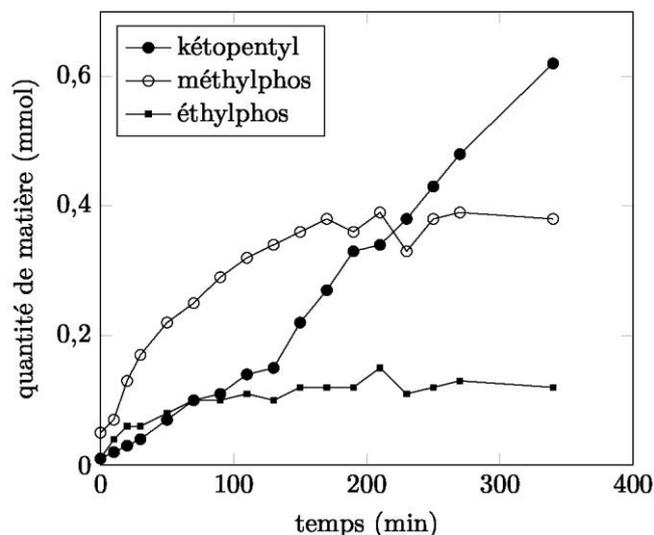
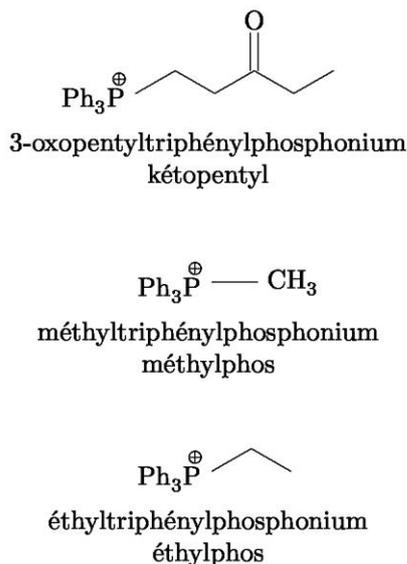
Document 1 :

R. P. ToozE et son équipe ont réalisé une étude cinétique de la réaction de méthoxycarbonylation de l'éthène en présence de complexes palladium-triphénylphosphine¹.

À intervalle de temps régulier, ils prélèvent quelques millilitres du mélange réactionnel et procèdent à une destruction du complexe suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectrographe de masse. La destruction de complexes métal-phosphine, dans les conditions de l'expérience, conduit à différents cations phosphonium.



Dans le milieu réactionnel, différents cations phosphonium sont détectés et l'évolution temporelle de leur quantité de matière est suivie. La figure ci-dessous présente l'évolution des quantités de matière de trois d'entre eux dans le milieu en fonction du temps.

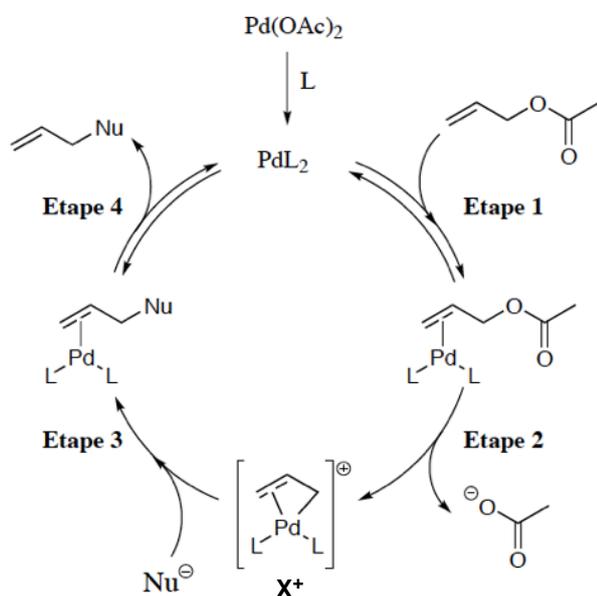


Les auteurs interprètent la formation de méthyltriphenylphosphonium par la présence d'acide méthanesulfonique $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

II-Exercices

Exercice 1 :

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



1- 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.

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

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 interaction² 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.

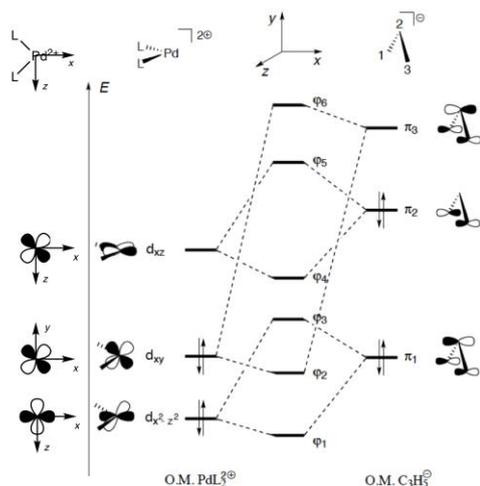


Figure 5 – Diagramme simplifié d'O.M. du complexe X^+ . Les O.M. du complexe PdL_2^{2+} sont indiquées en vis à vis pour plus de clarté.

Exercice 2 : Intermédiaire réactionnel et compréhension de la nature des interactions orbitales

On s'intéresse dans cette partie à un complexe de nickel $[Ni(H_2)(B-Ph)(P-(iPr)_2Ph)_2]$, noté **1**, capable de rompre la liaison du dihydrogène. L'utilisation du nickel est intéressante car c'est une très bonne alternative au palladium ou au platine sur le plan économique. Des études récentes ont permis de montrer que, pour cette famille de complexes, le ligand joue un rôle important pour couper la liaison du dihydrogène.

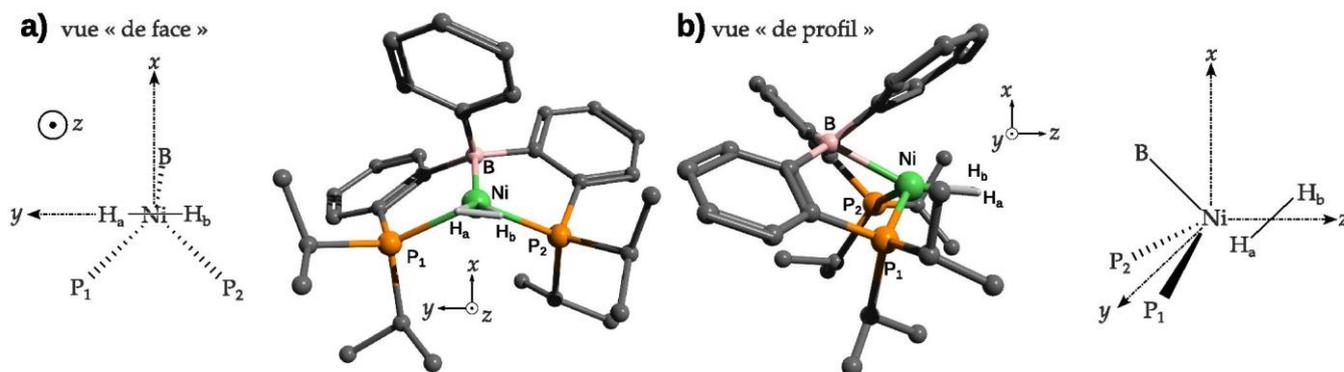


FIGURE 5 – Deux vues du complexe de nickel étudié, noté **1** : a) de face, b) de profil. Pour la représentation tridimensionnelle, tous les atomes d'hydrogène autres que ceux directement liés à l'atome de nickel sont omis pour plus de clarté. Pour le complexe modèle, seule la première sphère de coordination est représentée.

Dans le complexe **1**, outre le dihydrogène, l'atome de nickel est lié à deux atomes de phosphore (notés P1 et P2) et à un atome de bore (figure 5).

On modélise le complexe réel par un complexe simplifié (figure 5) ayant un plan de symétrie qui est le plan xOz . Dans le complexe modèle, l'atome de nickel est au centre du repère, l'atome de bore est dans le plan xOz et la molécule de dihydrogène est dans le plan yOz . La méthode des fragments sera utilisée pour construire les orbitales moléculaires du complexe modèle.

Une fois ce modèle construit, il sera possible de le confronter au résultat d'un calcul mené avec des méthodes de chimie théorique poussées pour comprendre les interactions ayant un rôle déterminant au sein du complexe.

13. Donner le diagramme d'orbitales moléculaires de H_2 par interaction entre les orbitales de valence des atomes d'hydrogène. L'orbitale la plus basse en énergie sera notée ϕ_1 et la plus haute en énergie sera notée ϕ_2 . Indiquer le remplissage électronique et représenter les orbitales moléculaires ϕ_1 et ϕ_2 formées.

14. Indiquer si les orbitales ϕ_1 et ϕ_2 du dihydrogène sont symétriques ou antisymétriques par rapport au plan xOz .

Pour l'atome de nickel, seules les orbitales d sont considérées. Elles sont représentées figure 6 a).

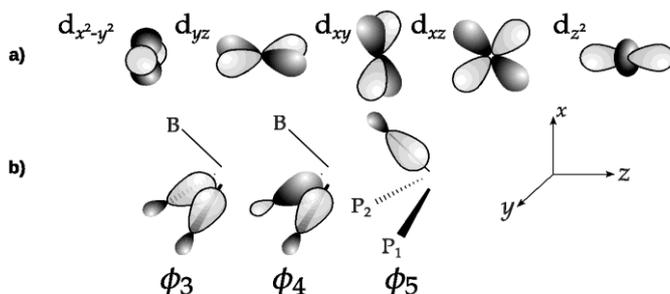


FIGURE 6 – a) Surface d'isodensité pour les orbitales d de l'atome de nickel. b) Représentation des trois orbitales du fragment « BP_1P_2 » prises en compte pour étudier le complexe modèle. La représentation est une vue « de profil » comme sur la figure 5 b).

13. Pour chacune des orbitales d de l'atome de nickel, indiquer si elle est symétrique ou antisymétrique par rapport au plan xOz .

Un autre fragment est constitué avec les atomes de la première sphère de coordination: « BP_1P_2 » dont on se limite à quelques orbitales. Les ligands phosphorés sont des ligands nucléophiles, l'interaction avec le nickel se fait donc essentiellement *via* des orbitales occupées (orbitales ϕ_3 et ϕ_4 , figure 6 b)). Pour sa part, le bore intervient *via* une orbitale vacante (ϕ_5 , figure 6 b)).

14. Pour chacune des orbitales ϕ_3 à ϕ_5 , indiquer si elles sont symétriques ou antisymétriques par rapport au plan xOz .

15. Indiquer tous les recouvrements possibles entre les orbitales ϕ_i et chacune des orbitales d. *Pour cela, présenter les résultats sous la forme d'un tableau analogue au tableau 2, mettre un zéro lorsque le recouvrement est nul par symétrie et un symbole \surd sinon.*

	$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{xy}	d_{xz}	d_{z^2}
ϕ_1					
\vdots					
ϕ_5					

TABLEAU 2 – Forme attendue pour le tableau-réponse de la question 17.

16. Pour chacune des orbitales du dihydrogène (ϕ_1 et ϕ_2), caractériser le type de recouvrement possible avec le métal (axial ou latéral). Pour chaque interaction, indiquer si le dihydrogène se comporte comme un nucléophile ou un électrophile.

Sans calcul, il est impossible de quantifier précisément quelles sont les interactions prépondérantes parmi celles identifiées précédemment. Le diagramme d'orbitales moléculaires obtenu avec des méthodes de calcul avancées est donné figure 7. Il permet d'avoir une vision plus précise de la force relative des interactions.

19. Pour les orbitales Ψ_1 et Ψ_3 uniquement, identifier l'interaction prépondérante parmi celles proposées à la question 17. Indiquer pour chaque orbitale si l'interaction entre l'atome de nickel et le dihydrogène est liante, non-liante ou antiliante.

20. À l'aide de la figure 7, expliquer pourquoi la liaison H_a-H_b passe de 0,740 Å pour le dihydrogène libre à 0,837 Å lors de la formation du complexe **1**.

21. Donner la configuration électronique d'un atome de nickel dans son état fondamental. Sachant que tous les électrons de la figure 7 peuvent être considérés comme des électrons de valence du nickel, en déduire son degré d'oxydation – rare pour la géométrie observée.

Le complexe **1** peut ensuite évoluer pour aller jusqu'à la rupture de la liaison H-H pour former le complexe **2** (figure 8). Les auteurs de l'étude ont ainsi cherché la structure de l'état de transition pour mieux comprendre les interactions orbitales mises en jeu pour rompre cette liaison. Ils ont pu identifier deux mécanismes concurrents pour passer du complexe **1** au complexe **2** :

— Le *mécanisme 1* passe par un unique état de transition **ET1** : **1**→**ET1**→**2**;

— Le *mécanisme 2* passe par un premier état de transition appelé **ET2'** puis un intermédiaire réactionnel **Int** puis passe par un deuxième état de transition **ET2** : **1**→**ET2'**→**Int**→**ET2**→**2**.

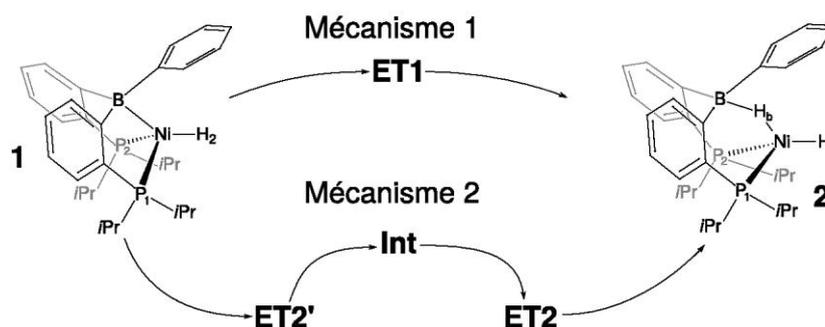
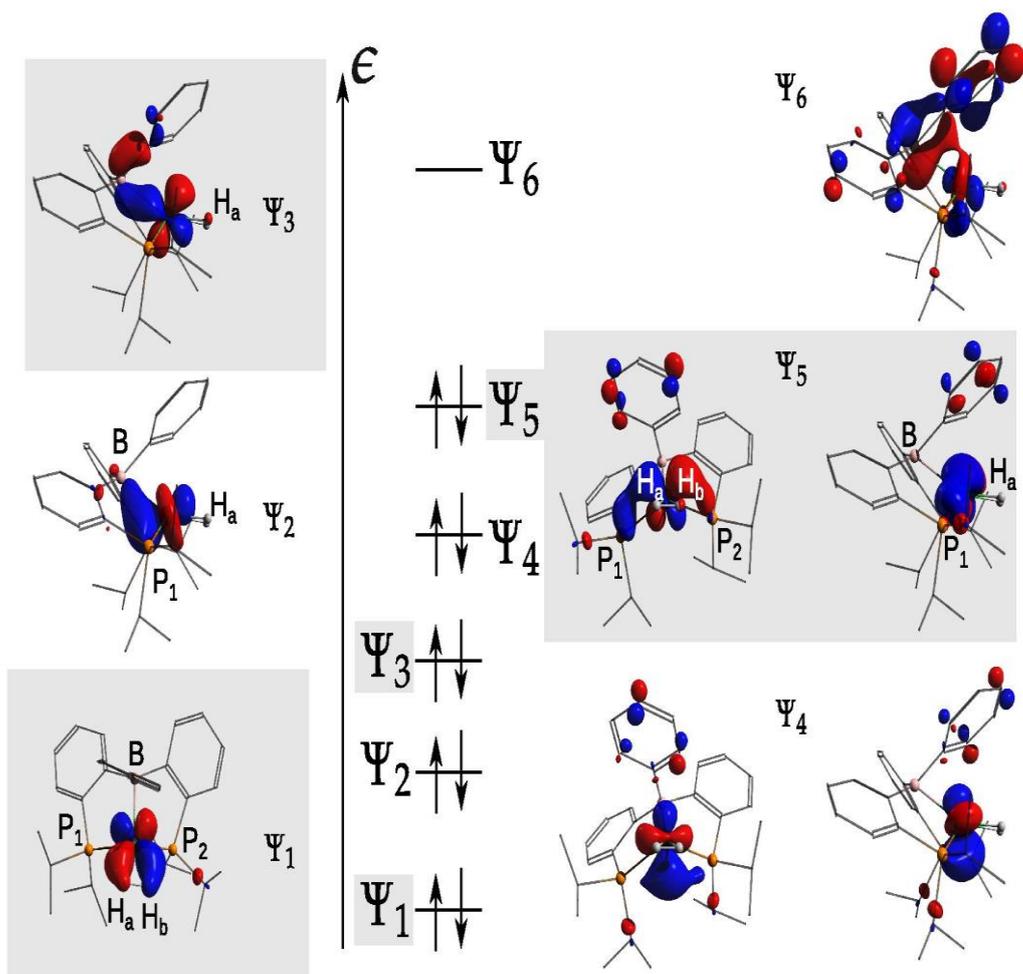


FIGURE 8 – Structure schématique des complexes **1** et **2** avec la succession d'entités pour passer de l'un à l'autre lors des deux mécanismes possibles.

Distance (Å)	Mécanisme 1			Mécanisme 2					dihydrogène
	1	ET1	2	1	ET2'	Int	ET2	2	
H_a-H_b	0,837	1,977	3,079	0,837	0,836	0,841	1,017	3,079	0,740
$B-H_b$	3,730	3,209	1,312	3,730	2,121	2,012	1,643	1,312	
$Ni-H_b$	1,660	1,440	1,619	1,660	1,661	1,663	1,588	1,619	

TABLEAU 3 – Distances sélectionnées pour les différentes structures. Toutes les distances sont en Angström. La longueur de liaison pour le dihydrogène libre est également donnée.

22. À l'aide du tableau 3, décrire l'évolution des distances H_a-H_b et $Ni-H_b$ et préciser l'étape correspondant à la rupture de la liaison H_a-H_b pour chacun des deux mécanismes.
23. Décrire chacun des deux chemins réactionnels en précisant autant que possible les rotations, liaisons formées et rompues pour passer d'une structure à l'autre. On pourra entre autres s'aider de l'évolution de la distance $B-H_b$.
24. À partir du tableau 3 et des différentes données, nommer la catégorie de réaction qui correspond au passage de **1** à **2** pour le mécanisme 1 – parmi les grandes familles de réactions couramment rencontrées dans les cycles catalytiques.

**FIGURE 7 –**

Orbitales de valence pour le complexe **1** (de la HO-4 à la BV). Tous les atomes d'hydrogène autres que ceux directement liés à l'atome de nickel sont omis pour plus de clarté.