

PC* 2024/ 2025

Belleuve

TD 7 – Complexes métalliques : Structure et application

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBelleuve)

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....).

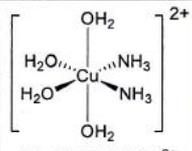
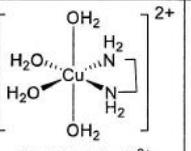
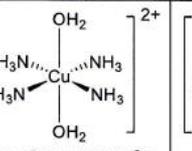
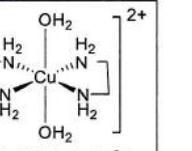
Complexe	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (a)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{en})]^{2+}$ (b)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (c)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{en})_2]^{2+}$ (d)
Environnement du métal	quatre O et deux N	quatre O et deux N	deux O et quatre N	deux 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.

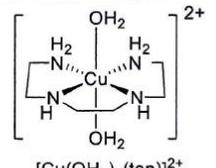
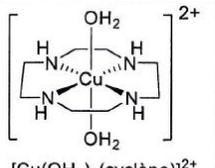
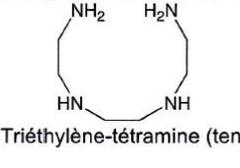
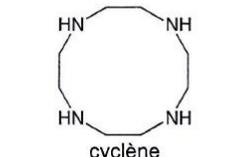
Complexe			
	$[Cu(OH_2)_2(ten)]^{2+}$	$[Cu(OH_2)_2(cyclène)]^{2+}$	Triéthylène-tétramine (ten)
Environnement du métal	deux O et quatre N	deux O et quatre N	
$\log(\beta)$	14,9	24,5	
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-62,2	-	
$-T_r \Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-23,1	-	
			
			cyclène

Tableau 4 : Données relatives à la formation à 298 K des complexes $[Cu(OH_2)_4(ten)]^{2+}$ et $[Cu(OH_2)_4(cyclène)]^{2+}$ à partir de $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ et structures de la triéthylène-tétramine et du cyclène

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

Tableau 5 : Évolution de la constante globale de formation du complexe $[Cu(OH_2)_4(cyclène)]^{2+}$ à partir de $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ 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 $[Cu(OH_2)_4(cyclène)]^{2+}$.
- 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 $[Cu(OH_2)_4(ten)]^{2+}$ et $[Cu(OH_2)_4(cyclène)]^{2+}$ 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 ».

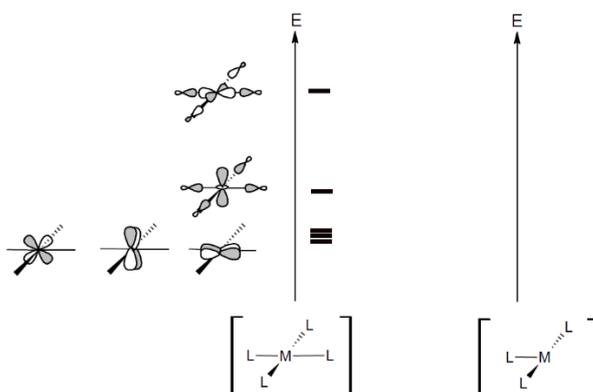


Figure 4

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.

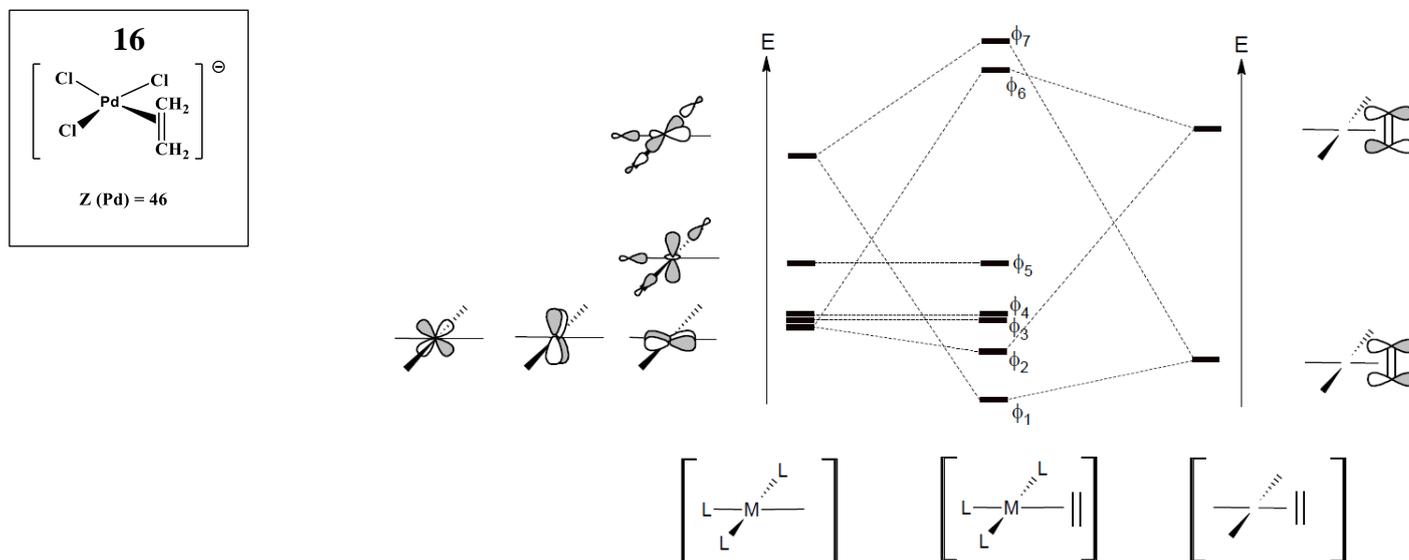


FIGURE 5

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**) :

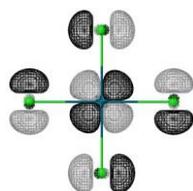


FIGURE 6

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.

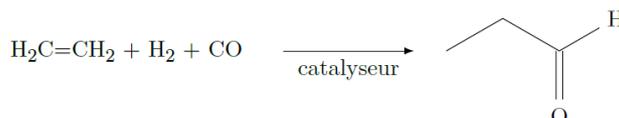
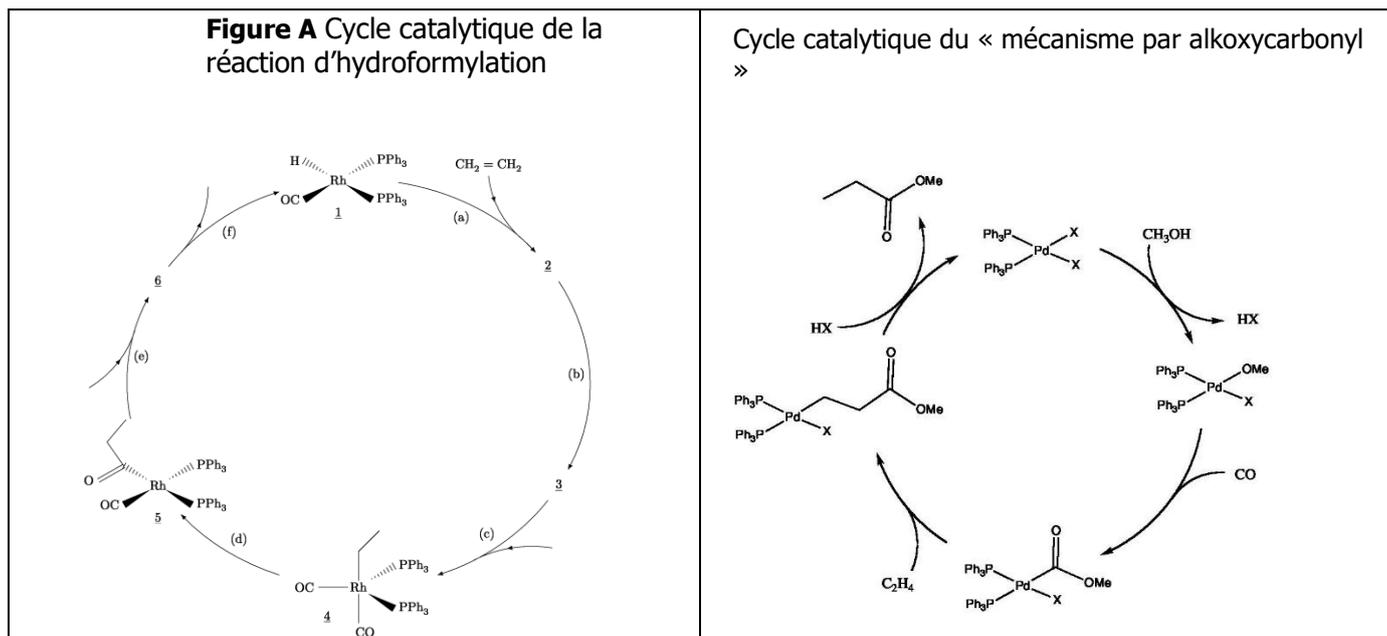


Figure 4 Hydroformylation de l'éthène

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 ».

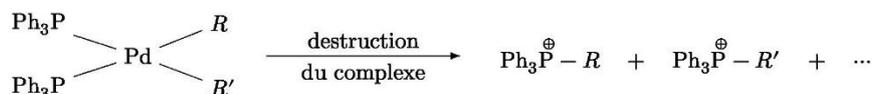
3) Les résultats expérimentaux présentés dans le document 1 permettent-ils de valider le « mécanisme par hydrure » ou le « mécanisme par alkoxy-carbonyl » pour la méthoxycarbonylation de l'éthène ?

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

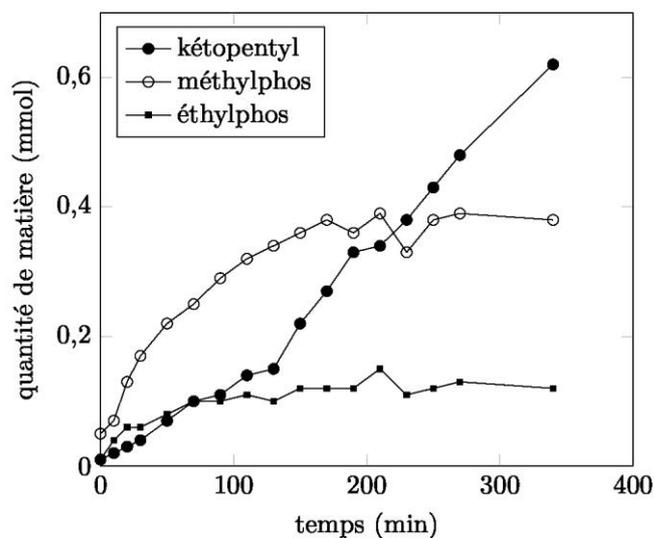
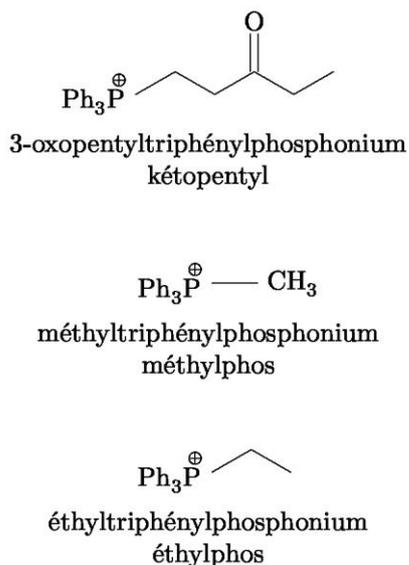
Document 1 :

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 : (Mines ponts 2023) On se propose d'étudier les propriétés spectroscopiques de $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, complexes octaédriques notés ML_6 (Figure 6).

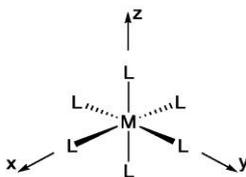


Figure 6. Géométrie d'un complexe octaédrique.

Le diagramme d'orbitales moléculaires et les représentations des orbitales des fragments des ligands (considérés comme σ -donneurs purs n'intervenant que par l'intermédiaire d'une orbitale de type s) sont donnés Figure 7. Les fragments sont placés à une énergie unique de -15 eV , tandis que les orbitales atomiques du vanadium impliquées sont à -13 eV et -7 eV , respectivement.

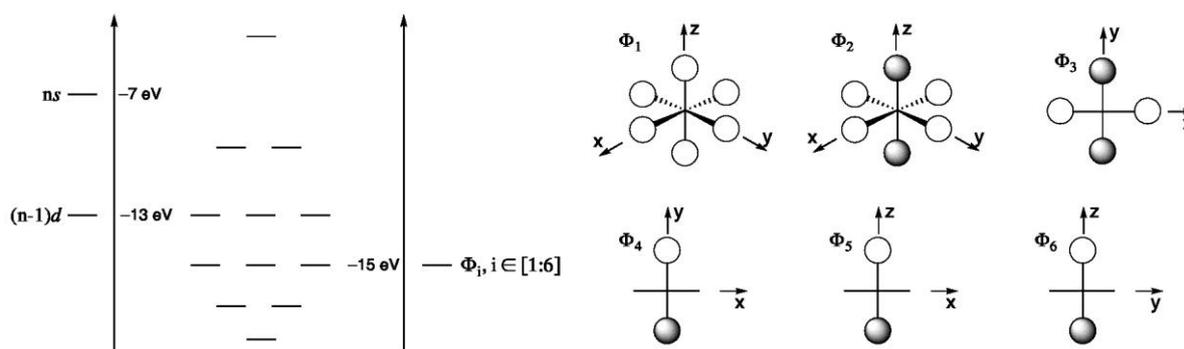
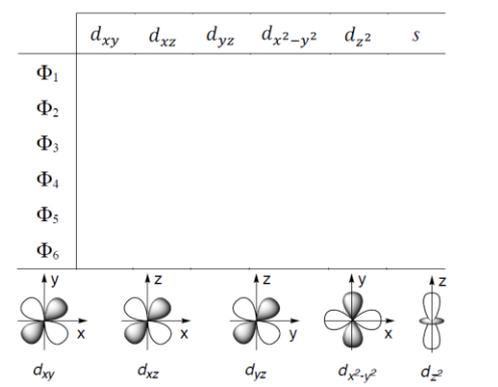


Figure 7. Diagramme d'orbitales moléculaires de ML_6 (gauche) et orbitales des fragments des 6 ligands Φ_i .

- Donner la configuration électronique de l'ion V^{2+} . $Z(\text{V}) = 23$
- Identifier les interactions entre orbitales atomiques métalliques et orbitales des fragments des ligands. Rassembler les résultats en remplissant un tableau, comme celui ci-dessous, en indiquant « oui » s'il y a interaction et en laissant la case vide s'il n'y a pas d'interaction.



3 Préciser le diagramme énergétique du complexe $V(H_2O)_6^{2+}$. Justifier le caractère σ -donneur du ligand.

En réalité, réduire l'interaction métal-ligand à une interaction purement σ n'est pas correct. Les deux dernières orbitales moléculaires occupées de l'eau, d'énergies proches (respectivement -16 et -15 eV), présentent les géométries indiquées Figure 8.

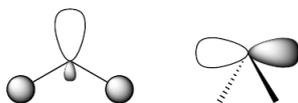


Figure 8. Orbitales moléculaires les plus hautes occupées de l'eau, d'énergies -16 (gauche) et -15 eV (droite).

4. Dire en quoi la représentation de Lewis de l'eau est en désaccord avec ces orbitales moléculaires.
 5. En ne considérant qu'une seule interaction V-H₂O selon l'axe Mz, identifier, schéma à l'appui, les recouvrements entre les orbitales moléculaires de l'eau et les orbitales atomiques du vanadium. Dessiner le nouveau diagramme des orbitales moléculaires en précisant les modifications apportées, sachant que les ligands étaient précédemment considérés comme σ -donneurs purs, n'intervenant que par l'intermédiaire d'une orbitale de type s (Figure 7).

Exercice 2 (Mines ponts 2024) : une méthode stéréosélective de cyclisation utilisant une catalyse par un complexe du nickel, a été développée par le groupe de Montgomery (Schéma 5).³

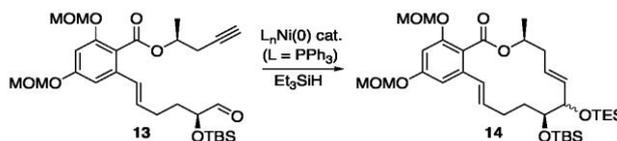
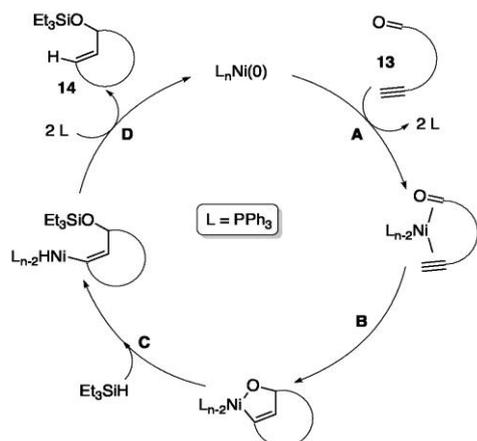


Schéma 5. Cyclisation catalysée par un complexe du nickel.³

Le mécanisme de cette cyclisation comporte quatre étapes (une partie des structures a été simplifiée pour ne laisser apparents que les groupes fonctionnels réagissant).



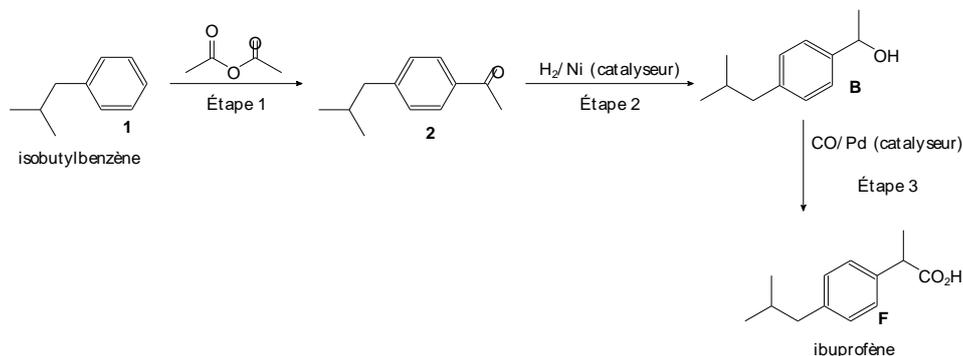
Donner le nom des deux étapes A et D de ce mécanisme.

Donner les variations du nombre d'oxydation du métal nickel dans chacune des quatre étapes.

Schéma 6. Mécanisme de la cyclisation catalysée par un complexe du nickel.

Exercice 3 (Centrale, PC, 2024)

Au début des années 1990, le laboratoire BHC (Boots Company Hoechst Celanese) a modifié la synthèse originelle de l'ibuprofène. Dans le procédé initial en 6 étapes seuls 40% des atomes réactifs se retrouvent dans le produit final. Le procédé BHC, dont la séquence réactionnelle est représentée sur la figure 4, ne comporte que trois étapes.



La figure 6 schématise le cycle catalytique permettant d'interpréter l'étape 3 (réaction de carbonylation)

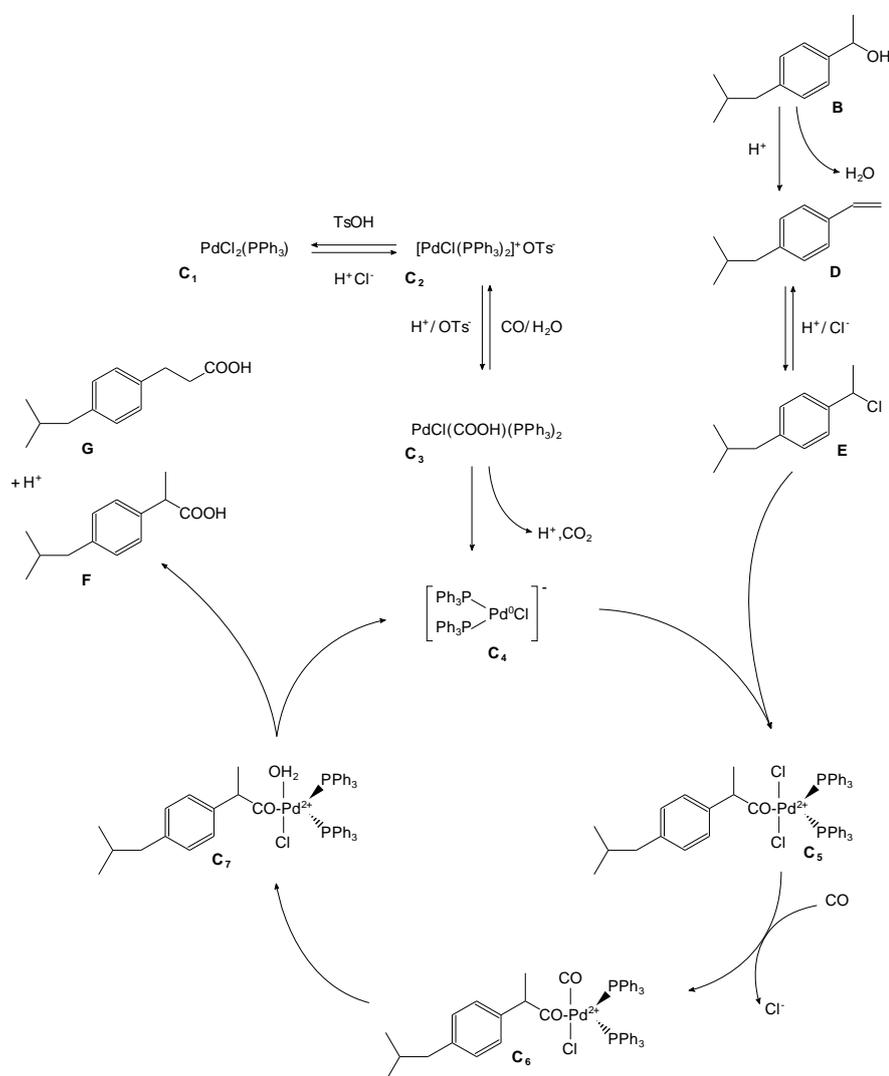


Figure 6 Cycle catalytique

Identifier le catalyseur et nommer chacune des étapes du cycle catalytique.

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'étape 3 (figure 4)