

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

L'effet chelate 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....).

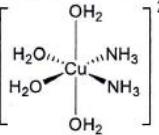
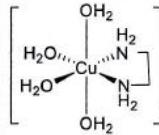
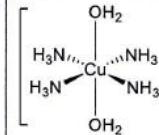
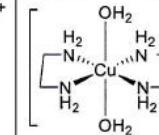
Complexe	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (a)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{en})]^{2+}$ (b)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (c)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{en})]^{2+}$ (d)
Environnement du métal	quatre O et deux N	quatre O et deux N	deux O et quatre N	deux O et quatre N
$\log(\beta)$	7,2	8,1	11,9	14,6
$\Delta_rH^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-43,3	-43,5	-79,8	-82,3
$-\text{T}.\Delta_rS^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	+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 chelate à 298 K. La contribution entropique est quantifiée par la grandeur $-\text{T}.\Delta_rS^\circ$.

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			Triéthylène-tétramine (ten)
Environnement du métal	deux O et quatre N	deux O et quatre N	
$\log(\beta)$	14,9	24,5	
Δ_rH° (kJ.mol ⁻¹)	-62,2	-	
$-T\Delta_rS^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-23,1	-	

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.

Correction

1 . Sans difficulté , les équations bilan des réaction de complexation s'écrivent :



2. Comme toute autre constante d'équilibre , β vérifie :

$$-RT \ln(\beta) = \Delta_rH^0 = \Delta_rH^0 - T \Delta_rS^0$$

d'où
$$\log(\beta) = \frac{1}{RT \ln(10)} (-\Delta_rH^0 + T \Delta_rS^0)$$
.

3. Si on compare les complexes a et b , les enthalpies standard de réaction sont sensiblement les mêmes ($\Delta_rH_{(b)}^0 - \Delta_rH_{(a)}^0 = -0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ; la différence se situe essentiellement au niveau de $-T \Delta_rS^0$ ($T \Delta_rS_{(b)}^0 - T \Delta_rS_{(a)}^0 = 4,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

La même observation peut être faite si on compare les complexes c et d .

En conclusion

L'effet chélate est associé principalement à un facteur entropique .

4. La différence entre les réactions (a) et (b) se situe au niveau du nombre d'entités réactives : 3 pour (a) , 2 pour (b) . Dans les deux cas on forme 3 entités .

Ainsi dans le cas (b) , la réaction s'accompagne d'une augmentation du désordre plus importante que dans le cas (a) .

De même pour la réaction (d) , on « crée » plus de désordre que pour la réaction (c) .

(d) : 3 -> 5 entités (c) : 5 -> 5 entités

Cette création de désordre se traduit par une augmentation de l'entropie de réaction

Il est à noter que l'augmentation du désordre sera plus marquée lors du passage de (c) à (d) que lors du passage de (a) à (b) .

Effet macrocycle

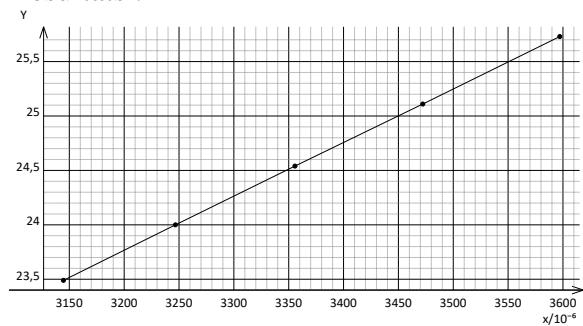
5. On considère la réaction $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{cyclène} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{cyclène}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

DE même que précédemment

$$\log(\beta) = \frac{1}{RT \ln(10)} (-\Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln(10)} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R \ln(10)}$$

En supposant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température , le tracé de la courbe donnant les variations de $\log\beta$ en fonction de $1/T$ doit conduire à une droite dont le coefficient directeur s'identifie à $-\Delta_r H^\circ / R \ln 10$ et l'ordonnée à l'origine à $\Delta_r S^\circ / R \ln 10$.

Résultats :



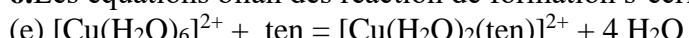
T	logβ	1/T
278,0	25,73	0,003597
288,0	25,11	0,003472
298,0	24,54	0,003356
308,0	24,00	0,003247
318,0	23,49	0,003145

Ecart-type sur Y=3,306 10⁻³
 Intervalle de confiance à 95%
 $a=(4,945 \pm 0,029)10^3$
 $b=(7,94 \pm 0,10)$

On observe bien une droite et on en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = -97,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = 153,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

6. Les équations bilan des réaction de formation s'écrivent :



Pour les deux ligands , on forme les mêmes liaisons : Cu – O et Cu-N.

Aussi l'enthalpie standard – qui peut se déduire des énergies de liaison – sera la même pour les deux ligands .

Par ailleurs dans les 2 cas , la deuxième étape correspond à la même variation du nombre d'entités 1 → 5 : l'entropie standard de réaction sera du même ordre .

Conclusion : mêmes valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour les 2 ligands .

7. Le ligand ten a une chaîne ouverte alors que le ligand cyclène est cyclique . La réorganisation du ligand cyclène autour du cuivre implique moins de contraintes que celle du ligand linéaire .

Toujours en raisonnant en termes de désordre, pour le ligand linéaire ten on passe d'un état pouvant être désordonné à un état ordonné. Pour le ligand cyclique, on part déjà d'un état ordonné.

Ainsi on devrait observer

$$\Delta_r S^\circ (1) < 0 \text{ pour la première étape et } |\Delta_r S^\circ (\text{ten})| > |\Delta_r S^\circ (\text{cyclène})|$$

Pour la deuxième étape, on a par ailleurs $\Delta_r S^\circ (2) > 0$.

Globalement pour la réaction de formation $\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ (1) + \Delta_r S^\circ (2)$.

Comme $\Delta_r S^\circ (2)$ l'emporte sur $\Delta_r S^\circ (1)$, on prévoit $\Delta_r S^\circ > 0$ et $\Delta_r S_1^\circ (\text{ten})$ (négatif) $< \Delta_r S^\circ (\text{cyclène})$.

Ainsi on doit avoir $\Delta_r S^\circ (\text{ten}) < \Delta_r S^\circ (\text{cyclène})$

Exercice 2 : Le diagramme d'orbitales moléculaires du bloc d d'un complexe ML_3 en « T » peut être construit à partir de celui du complexe ML_4 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 ML_3 en « T ».

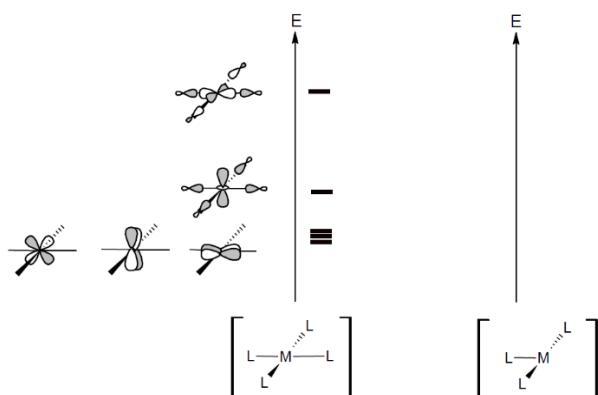


Figure 4

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 ML_3 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 ML_3 sont peuplées de 8 électrons alors que l'orbitale haute occupée de l'éthène est peuplée de 2 électrons.

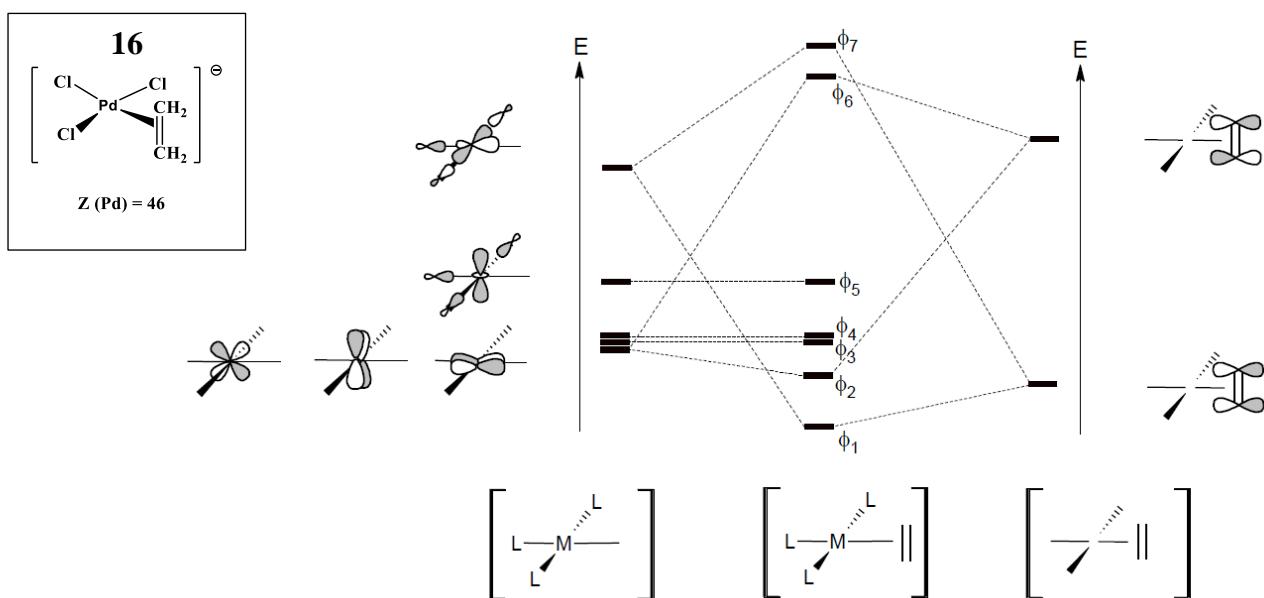


FIGURE 5

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) :

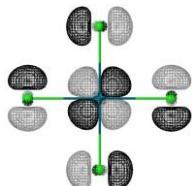


FIGURE 6

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

Correction (e3A, PC, 2018)

12. Les OM données pour le complexe ML_4 de géométrie carrée montrent

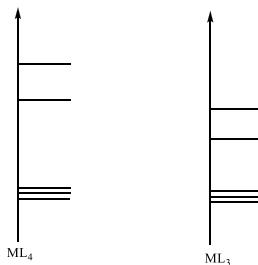
- 3 orbitales de plus basses énergies identiques aux orbitales 3d du métal (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) : ce sont des orbitales non liantes
- 2 orbitales de plus haute énergie résultant d'une interaction entre les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ et les orbitales des ligands. Cette interaction est de nature antiliante.

Lors du passage de ML_4 à ML_3 , on retire un ligand ce qui va se traduire **par une diminution de recouvrement entre les orbitales d du métal et les orbitales des ligands**.

► Cette diminution ne peut bien sûr pas affecter les orbitales non liantes : les 3 OM dégénérées de plus basse énergie ne sont pas modifiées.

► Les orbitales affectées par cette diminution de recouvrement sont les deux plus hautes en énergie ; comme elles sont antiliantes, la diminution du recouvrement aura pour effet de les stabiliser.

Soit



2. A partir des indications fournies par l'énoncé on compte 8 + 2 électrons à répartir dans les OM du complexe : ce sont les 5 orbitales les plus basses en énergie **ϕ_1 à ϕ_5 qui sont peuplées**.

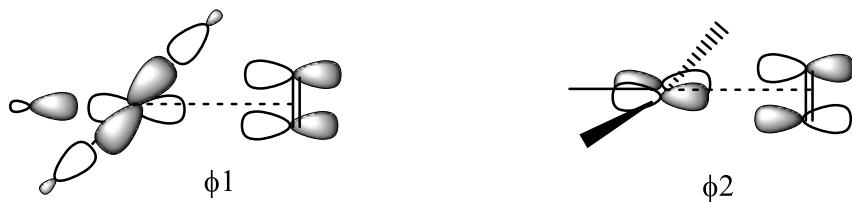
Les deux électrons décrits par l'orbitale ϕ_1 illustrent le **phénomène de donation** : transfert des électrons du ligand vers le métal. Du point de vue du ligand $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ce phénomène a pour effet de « dépeupler » une orbitale liante, d'où un affaiblissement de la liaison et donc une élongation.

Par ailleurs, les électrons décrits par l'OM ϕ_2 illustrent le phénomène de rétrodonation : transfert des électrons du métal vers le ligand. Du point de vue du ligand $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ce phénomène a pour effet de « peupler » une orbitale antiliante, d'où aussi un affaiblissement de la liaison et donc une élongation.

En conclusion les deux phénomènes donation et rétrodonation ont pour effet d'affaiblir la liaison carbone-carbone de l'alcène , ce qui permet d'expliquer son allongement .

Représentation des orbitales

ϕ_1 et ϕ_2 sont les orbitales résultant du recouvrement en phase des orbitales dont elles sont issues :



3. L'orbitale représentée pour le complexe PdCl_4^{2-} fait état d'une interaction entre les orbitales 2p des ligands Cl et l'orbitale d_{yz} (par exemple) du métal . Cette interaction n' a pas été considérée pour ML_4 (si elle l'avait été , l'orbitale d_{yz} ne serait pas non liante).

Or cette interaction est associée à un recouvrement latéral et les orbitales 2p du chlore sont plus basses en énergie que celles du métal (Cl plus électronégatif qu'un métal)

ne pas la considérer revient à ne pas considérer le caractère π -donneur du chlore

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.

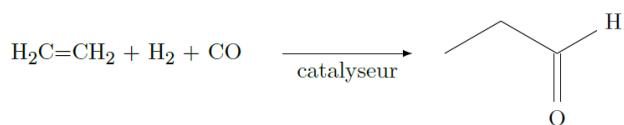
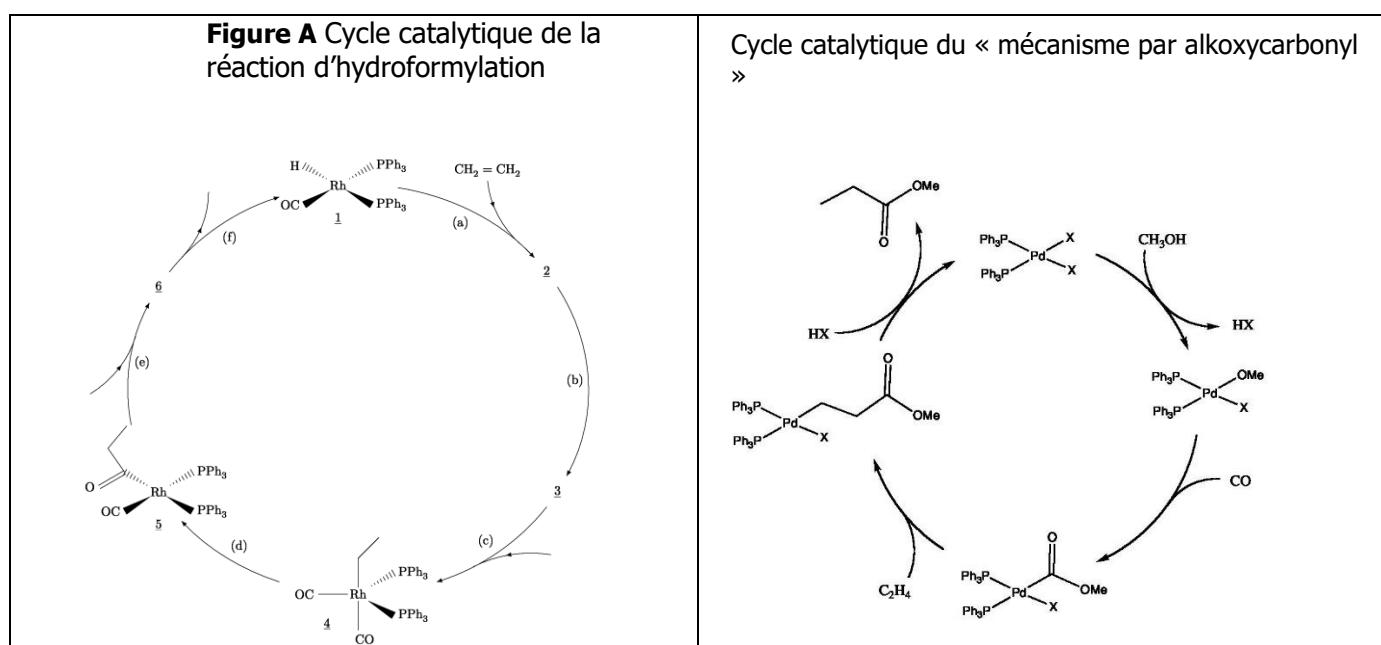


Figure 4 Hydroformylation de l'éthène

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 ».

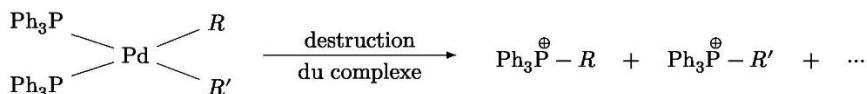
3) Les résultats expérimentaux présentés dans le document 1 permettent-ils de valider le « mécanisme par hydrure » ou le « mécanisme par alkoxy carbonyl » pour la méthoxycarbonylation de l'éthène ?

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

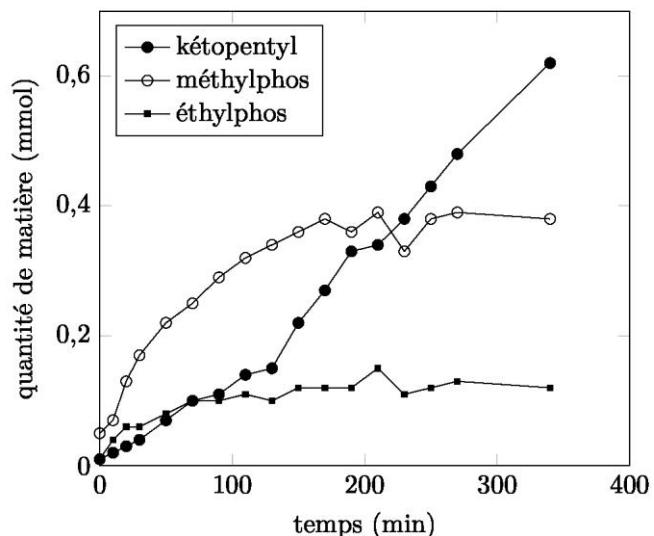
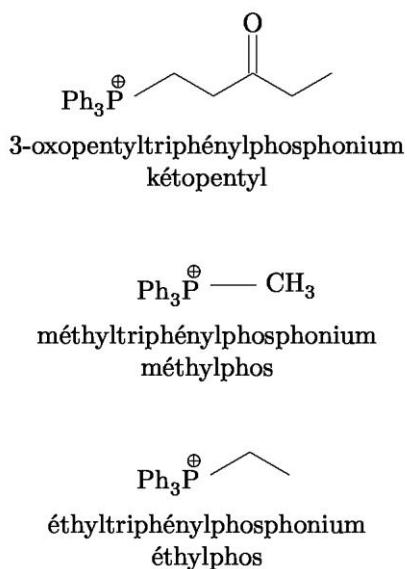
Document 1 :

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 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Correction Centrale PC 2017

II.A- De l'hydroformylation de l'éthène à sa méthoxycarbonylation

II.A.1. Les formules demandées sont représentées ci-dessous :

espèce	2	3	6
formule			

Etape (a) : coordination de l'éthène

Etape (b) : Insertion 1,2 de l'éthène dans la liaison Rh – H

Etape (c) : coordination de CO ; espèce entrante : CO

Etape (d) : Insertion 1,1 de CO dans la liaison Rh – Et

Etape (e) : Addition oxydante de H_2 ; espèce entrante : H_2

Etape (f) : Elimination réductrice de l'aldéhyde ; espèce sortante : le propanal $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COH}$

II.A.2 . Pour obtenir du propanoate de méthyle de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(O)-OCH}_3$, il faut introduire **CH₃O à la place de H** . autrement dit , l'étape (e) doit consister en une addition oxydante de CH₃O-H au lieu d'une addition oxydante de H-H

II.A.3 .Le cation éthylphos peut être envisagé à partir de l'intermédiaire (3) du mécanisme hydrure et pas à partir de l'autre mécanisme .

Les résultats expérimentaux sont plutôt en faveur du mécanisme hydrure .

IIA.4) Pour observer le cation kétopentyl , **il faut envisager une insertion 1,2 de l'éthylène dans l'intermédiaire 5 , réaction compétitive à l'addition oxydante de H₂.**