

PC* 2025/ 2026

Bellevue

TD 9 – 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....).

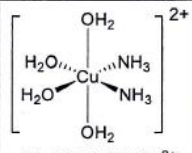
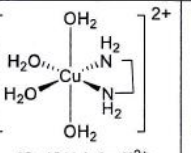
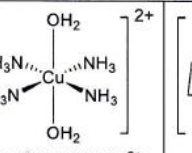
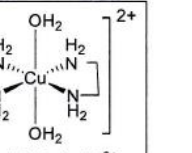
Complexe	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (a)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{en})]^{2+}$ (b)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (c)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{en})_2]^{2+}$ (d)
Environnement du métal	quatre O et deux N	quatre O et deux N	deux O et quatre N	deux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

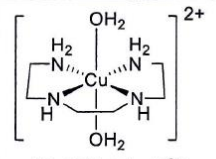
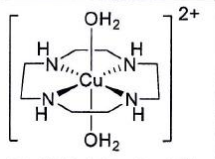
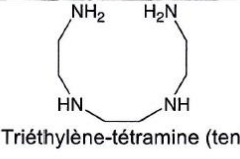
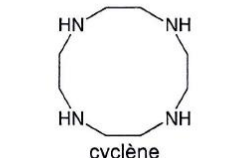
Complexe			
	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{ten})]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{cyclène})]^{2+}$	Triéthylène-tétramine (ten)
Environnement du métal	deux O et quatre N	deux O et quatre N	
$\log(\beta)$	14,9	24,5	
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-62,2	-	
$-T\Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-23,1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

Tableau 4 : Données relatives à la formation à 298 K des complexes $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{ten})]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$ à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 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 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$ à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 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 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$.
- 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 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{ten})]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$ 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 ».

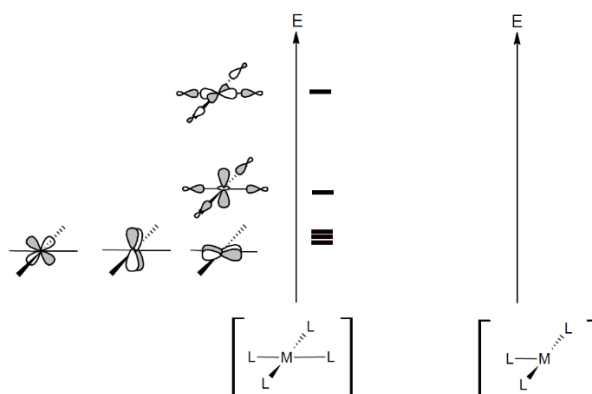


Figure 4

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.

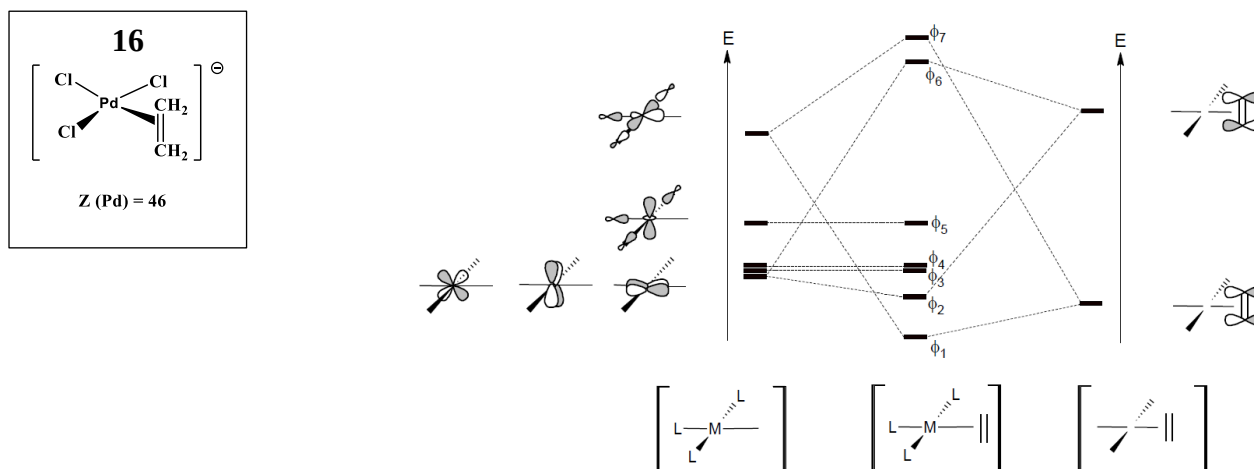


FIGURE 5

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**) :

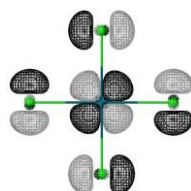


FIGURE 6

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

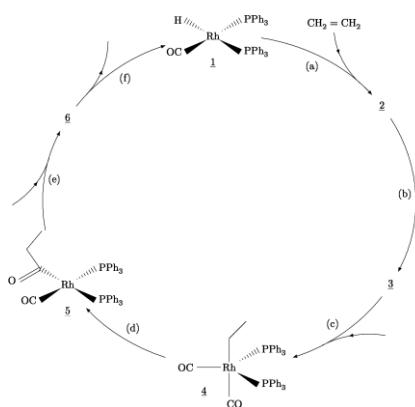
Exercice 3 : L'hydroformylation de l'éthène consiste à faire réagir l'éthène avec du dihydrogène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur organométallique pour obtenir du propanal. L'équation de réaction modélisant l'hydroformylation de l'éthène est écrite figure 4.



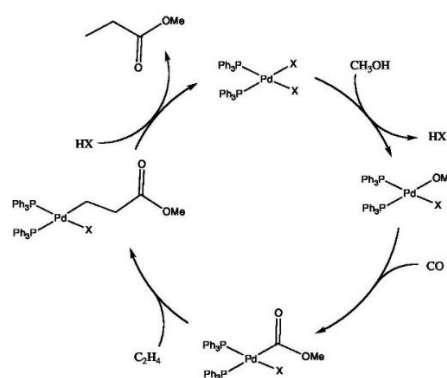
Figure 4 Hydroformylation de l'éthène

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.

Figure A Cycle catalytique de la réaction d'hydroformylation

Cycle catalytique du « mécanisme par alkoxy-carbonyl »



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 ».

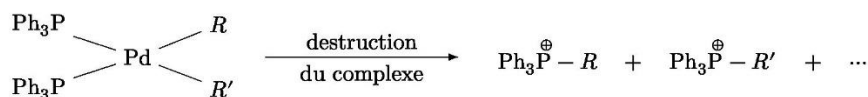
3) Les résultats expérimentaux présentés dans le document 1 permettent-ils de valider le « mécanisme par hydrure » ou le « mécanisme par alkoxy-carbonyl » pour la méthoxycarbonylation de l'éthène ?

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

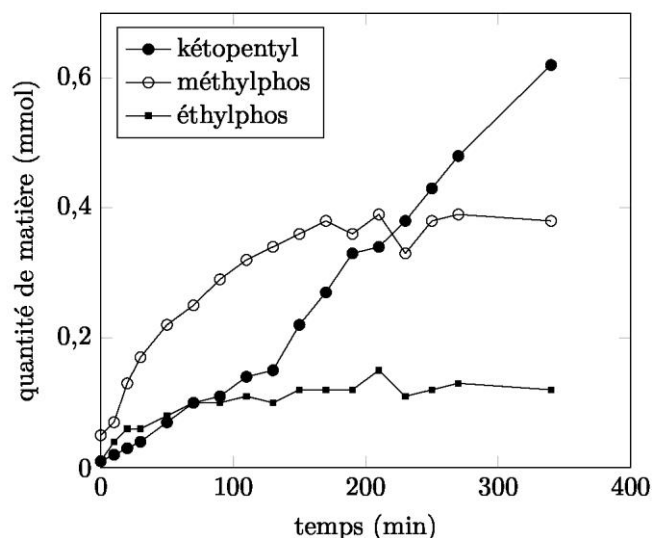
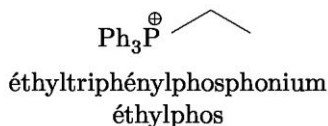
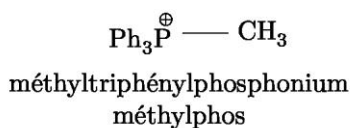
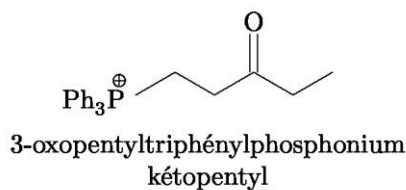
Document 1 :

R. P. Tooze et son équipe ont réalisé une étude cinétique de la réaction de méthoxycarbonylation de l'éthène en présence de complexes palladium-triphenylphosphine¹.

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 méthyltriphénylphosphonium par la présence d'acide méthanesulfonique $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

II-Exercices

Exercice 1 : L'or est un élément chimique de symbole Au ayant pour configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. 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^- .

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

2. 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.

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.

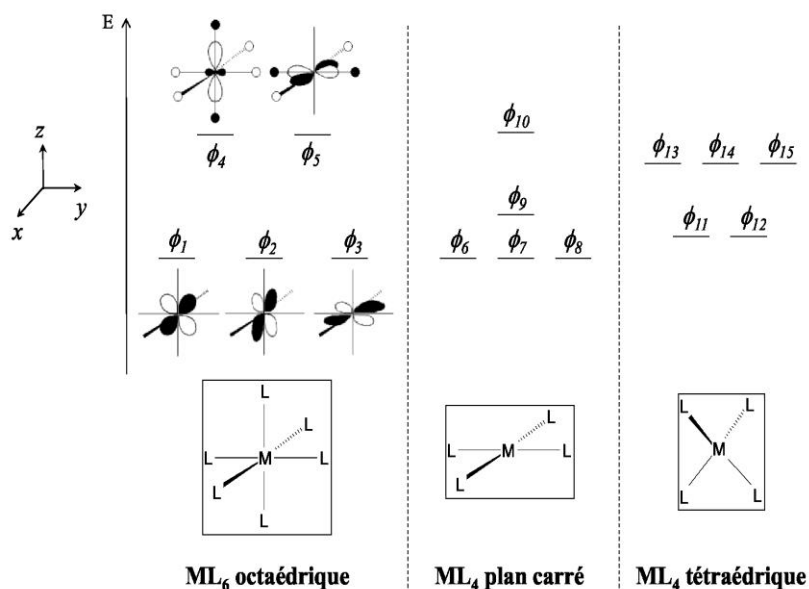


Figure 1

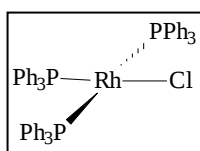
3. Identifier et nommer les orbitales du métal figurant dans le diagramme d'orbitales moléculaires ϕ_i ($i = 1$ à 5) du complexe ML_6 octaédrique de la **figure 1**. Expliquer la levée de dégénérescence des 5 orbitales atomiques d .

4. 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} .

6. 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.

Exercice 2 : Étude du mécanisme d'hydrogénation

L'hydrogénation de l'éthène (éthylène), est réalisée en présence de catalyseur organométallique, $RhCl(PPh_3)_3$. La structure du complexe est la suivante :

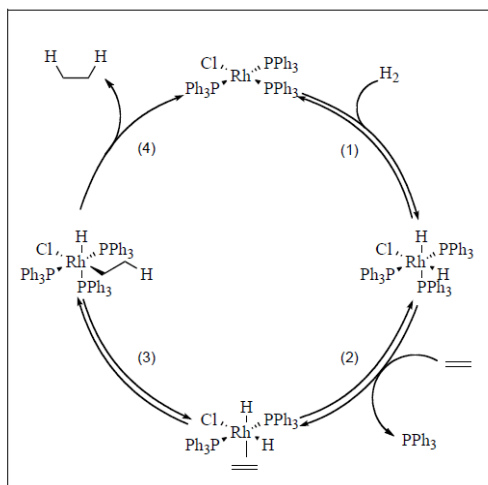


1. Donner la configuration électronique du rhodium métallique. Nommer les règles utilisées pour définir cette configuration.

Déterminer le degré d'oxydation du rhodium dans le complexe .

Numéro atomique du rhodium : $Z = 45$

Le mécanisme proposé pour le cycle catalytique est donné dans le document 3 ci-dessous. Les trois premières étapes sont renversables tandis que la quatrième ne l'est pas .

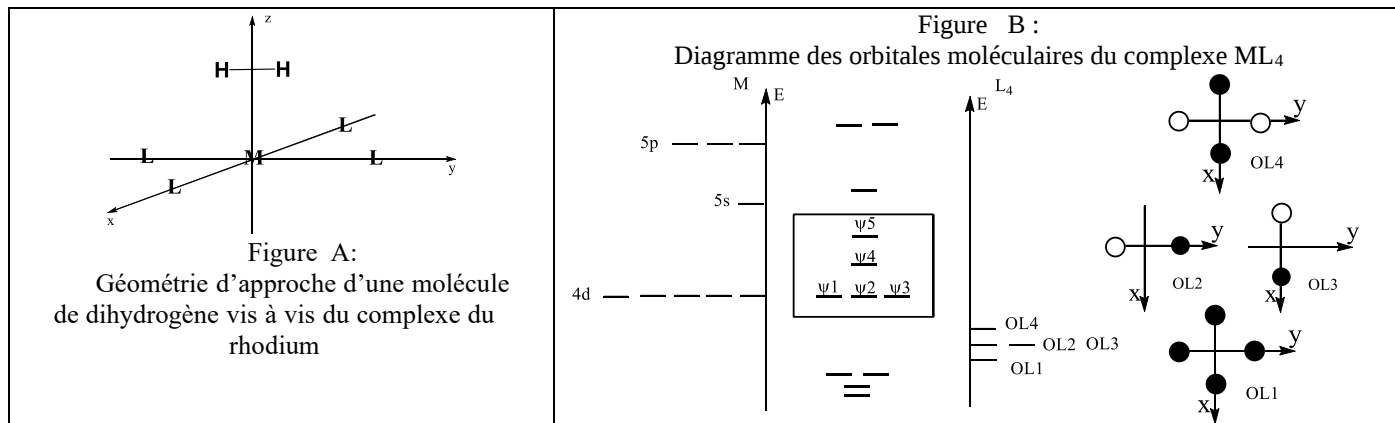


Document 3 : Cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium

2. Identifier les différentes étapes du cycle catalytique. En déduire le nombre d'oxydation du rhodium dans les intermédiaires réactionnels.

3. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule H_2 . Indiquer le caractère liant, anti-liant ou non-liant des orbitales moléculaires obtenues. Préciser le nom de la méthode ayant permis l'établissement de ce diagramme

Afin d'expliquer la dissociation de la molécule de dihydrogène lors de la première étape, nous allons étudier l'interaction de ce fragment H_2 avec le complexe. La molécule H_2 s'approche du métal suivant l'axe des z tout en étant dans le plan yz . L'axe de la molécule H_2 est perpendiculaire à l'axe des z (figure A). Pour simplifier l'étude, les ligands seront représentés par une seule orbitale de type s doublement occupée.



4. Les orbitales du fragment (L_4) sont données dans la figure B. En déduire les interactions possibles avec les orbitales d du métal.
5. Justifier l'ordre des orbitales moléculaires du complexe encadrées (figure B). Expliquer en particulier les positions relatives des orbitales moléculaires ainsi que la formation d'orbitales moléculaires dégénérées. Donner la représentation conventionnelle de la HO (orbitale la plus Haute Occupée) et de la BV (orbitale la plus Basse Vacante) du complexe.
6. Étudier l'interaction du fragment H_2 avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de H_2 est dissociative.
7. L'étude par RMN du proton du complexe $RhCl(PPh_3)_3H_2$ fait apparaître trois groupes de signaux distincts : un massif large autour de 7 ppm qui intègre pour 45 protons et deux signaux à -6 et -7 ppm qui intègrent à 1 proton chacun.
Proposer une attribution de ces signaux.
En utilisant le principe de la RMN, proposer une interprétation chimique de la position des signaux correspondant à des déplacements chimiques négatifs.

Exercice 3 : Activation des liaisons C–H par les métaux de transition

Un premier exemple historique est la « chimie de Shilov ». On donne sur la figure 5 le cycle catalytique modélisant la transformation du méthane en méthanol.

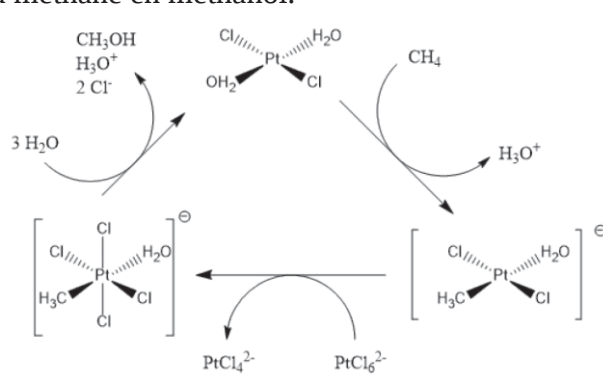


Figure 5 : cycle catalytique de la réaction de Shilov, extrait de Liu et al., *Molecular Catalysis*, 463, 2019, 16–19.

1. (*) Écrire l'équation de la réaction modélisée par ce cycle catalytique et identifier l'étape du cycle permettant l'activation de la liaison C–H.
2. Identifier un inconvénient de la réaction historique de Shilov en matière de chimie durable.
3. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément platine dans chaque structure moléculaire où il est présent.

Modélisation orbitale de la réaction de Shilov Les orbitales moléculaires de CH_4 peuvent être obtenues en étudiant les interactions orbitales entre le fragment « C » et le fragment « H_4 » tétraédrique. On donne dans la figure 7 une ébauche de diagramme orbitalaire pour CH_4 et les orbitales du fragment H_4 tétraédrique

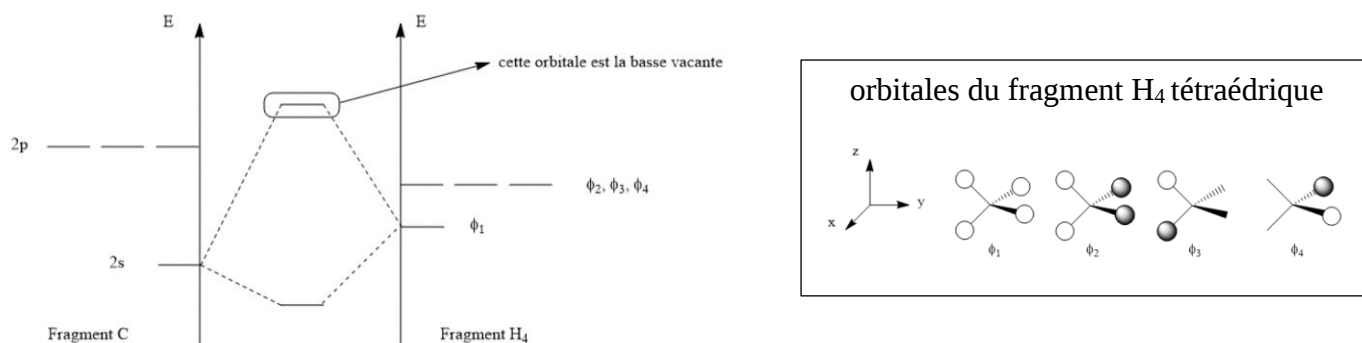


Figure 7 : ébauche du diagramme orbitalaire du méthane.

4. Reproduire et compléter le diagramme d'orbitales moléculaires du méthane en proposant un remplissage électronique à l'état fondamental.

Représenter l'orbitale basse vacante du méthane.

Pour comprendre l'activation de la liaison C–H du méthane par le platine au nombre d'oxydation +II, on considère un modèle simplifié dans lequel l'ion Pt^{2+} interagit par ses cinq orbitales atomiques 5d (portant 8 électrons) avec une HO et la BV du méthane. La géométrie d'approche entre le méthane et l'ion Pt^{2+} est donnée sur la figure 8.

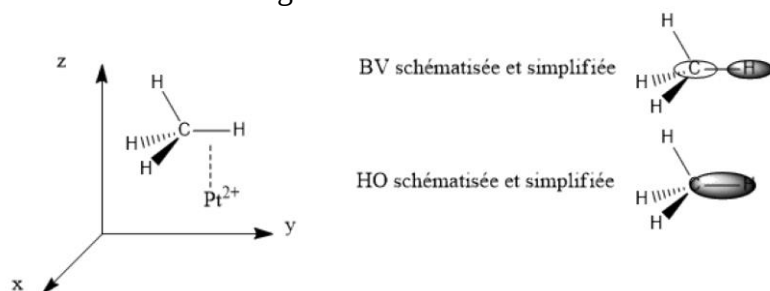


Figure 8 : modèle d'interaction entre un complexe de platine et le méthane.

5 (*) Construire le diagramme orbitalaire modélisant la complexation entre l'ion Pt^{2+} considéré comme initialement isolé et le méthane. *La représentation des orbitales moléculaires n'est pas exigée.*

6. En convoquant la notion de rétrodonation, expliquer l'activation de la liaison C–H du méthane par complexation avec le platine(II).