

CORRIGE QO

Rappel de cours (Complexes métallique)

On rappelle que l'effet chélate est la stabilisation supérieure d'un complexe formé à partir d'un ligand polydentate, comparée à la stabilité d'un complexe, formé à partir du même nombre de ligands, fournissant le même type de liaisons.

Exemple MY²⁻, obtenu par 2 liaisons de coordination avec 2 atomes d'azote de groupes amine + 4 liaisons de coordination avec 4 oxygène de 4 groupes acétate, toutes établies avec le même ligand hexadentate EDTA, est plus stable que le complexe $M(NH_3)_2(CH_3COO)_4^{2-}$ formé en établissant le même nombre de même type de liaisons avec autant de ligands indépendants.

Si un complexe est plus stable, c'est que $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ est plus faible.

Or $\Delta_r H^\circ$ sont les mêmes pour les 2 complexes si on considère que chaque énergie de liaison de coordination ne dépend que des atomes liés, qui sont les mêmes, que ligands soient indépendants, ou issus d'un ligand polydentate.

Par contre, la perte de désordre, défavorable aux réactions de formation des complexes, est moindre, si l'on part d'un seul ligand polydentate, plutôt que de $n > 1$ ligands indépendants. Ainsi, c'est le terme $-T \Delta_r S^\circ$ qui génère la différence de stabilité, en faveur de la formation du complexe avec le ligand polydentate.

On dit que l'effet chélate est d'origine entropique

Confirmation du cours par les données fournies :

En comparant les constantes d'équilibre des réactions 1 et 2 ou 3 et 4, on constate en effet que les complexes avec le ligand éthylènediammine (bidentate) sont plus stables qu'avec le ligand ammoniac (monodentate).

Or,

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

En comparant les données, on constate que les enthalpies de réaction sont très proches (puisque les interactions mises en jeu sont très proches également). En revanche, les entropies de réaction sont très différentes !

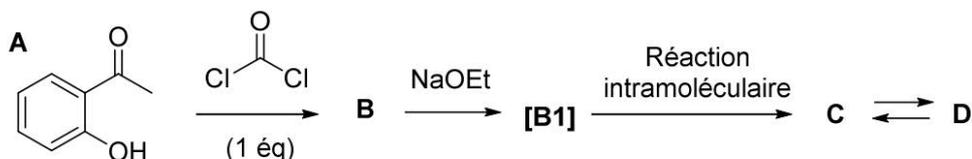
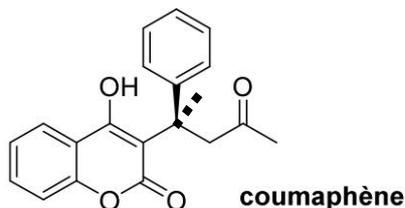
On constate que la complexation avec le ligand bidentate augmente le désordre (réaction (2) : deux molécules donnent trois molécules) tandis que la complexation avec le ligand monodentate ne modifie pas le désordre (réaction (1) : trois molécules donnent trois molécules). Ainsi, les entropies de réaction pour les réactions (2) et (4) sont plus élevées que pour les réactions (1) et (3).

Les transformations (2) et (4) sont donc plus favorisées thermodynamiques grâce à l'augmentation du terme entropique. **L'effet chélate est un phénomène entropique !**

Remarque : si les enthalpies de formation des complexes à partir des ligands bidentate sont légèrement inférieures qu'à partir des ligands libres, c'est que, bien que l'on casse et forme autant de liaisons de même type, en raison de la proximité contrainte des atomes fournisseurs de liaisons de coordination, dans la même molécule de ligand, les ligands s'éloignent moins du métal : les liaisons M-L sont légèrement plus courtes, ce qui est aussi très légèrement + favorable. Numériquement, l'effet de l'entropie reste majoritaire.

CORRIGE EX

On s'intéresse dans cette partie à la synthèse du coumaphène :

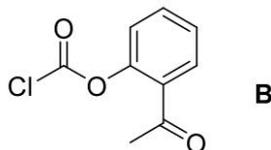


1. Nommer les groupes fonctionnels de la molécule **A**. À quel groupe fonctionnel peut-on associer le phosgène $COCl_2$? En déduire la structure topologique de **B**.

La molécule **A** possède une fonction **cétone** et une fonction **phénol**.

Le phosgène s'apparente à un **chlorure d'acyle**.

Le composé **B** résulte d'une transformation analogue à une estérification :



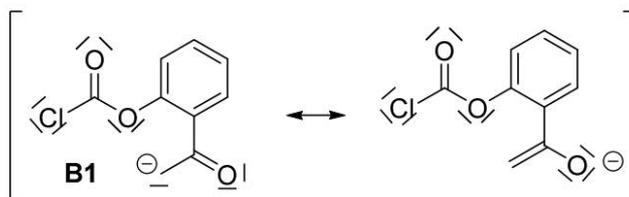
2. Quelles seraient la ou les différences entre les spectres IR des composés **A** et **B** ?

Disparition de la bande de vibration d'élongation de la **liaison O-H**.

Apparition de la bande de vibration d'élongation de la **liaison C=O d'un chlorure d'acyle**.

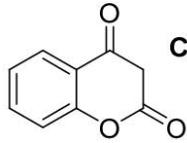
3. Rappeler la réactivité de $NaOEt$. Donner la structure de l'intermédiaire **B1** et justifier sa stabilité.

L'éthanolate d'éthyle est une **base forte** et un **nucléophile**. Le composé **B** présente un proton particulièrement acide puisque l'énolate généré est **stabilisé par mésomérie**.

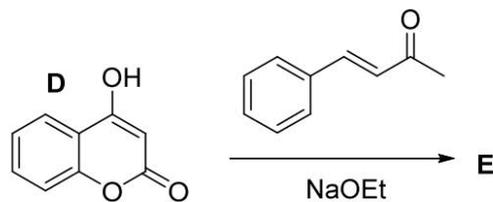
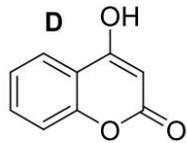


4. Écrire le mécanisme de la transformation **B1** → **C**. Justifier la stabilité du composé **D** par rapport à celle de **C**.

Addition nucléophile suivie d'élimination :



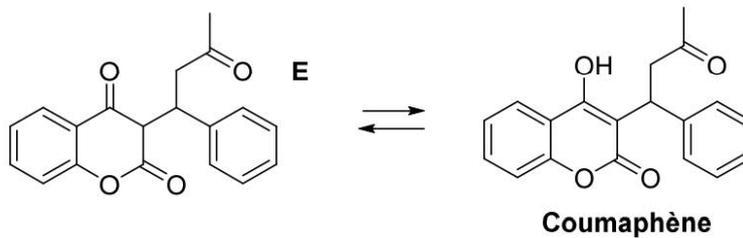
La forme énol **D** est stabilisée par mésomérie.



5. Quel proton de **D** est le plus acide ? Représenter la structure de **E**.

Le proton le plus acide **D** est le proton de l'hydroxyle.

Le composé **E** résulte d'une addition de Michael. L'addition nucléophile se produit sous contrôle orbitalaire en β de $C=O$.



6. Aurait-on pu utiliser $NaOH$ plutôt que $NaOEt$ pour effectuer cette transformation ?

L'utilisation d'hydroxyde de sodium aurait pu conduire à une saponification.

7. Quelle est la configuration du carbone asymétrique du coumaphène ?

D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, la configuration du carbone asymétrique est R.

