

**PARTIE A : quelques applications de la chimie des complexes des métaux de transition**

**A.1. Etude de quelques complexes du cobalt**

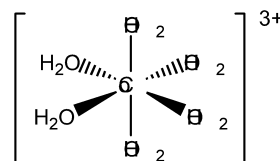
**A.1.1** Un élément de transition est un élément dont la sous-couche d (ou f) de valence est partiellement remplie à l'état neutre ou dans un de ses états d'oxydation courant.

|                  |        |                                      |                        |
|------------------|--------|--------------------------------------|------------------------|
| <b>A.1.2</b> Co  | Z = 27 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ | 9 électrons de valence |
| Co <sup>2+</sup> |        | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$      | 7 électrons de valence |
| Co <sup>3+</sup> |        | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$      | 6 électrons de valence |

**A.1.3** La couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.

Le maximum d'absorption de  $Co(H_2O)_6^{2+}$  se situe à 540 nm, dans le vert.  $Co(H_2O)_6^{2+}$  est donc rouge.

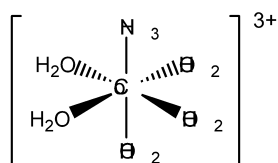
Le maximum d'absorption de  $Co(Cl)_4^{2-}$  se situe à 670 nm, dans le orange (orange)  $Co(Cl)_4^{2-}$  est donc bleu.



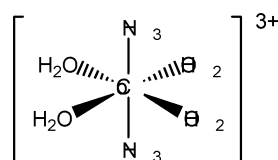
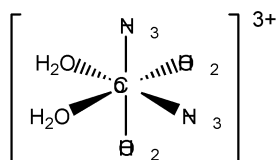
**A.1.4**  $Co(H_2O)_6^{3+}$ , hexaquacobalt (III) a une géométrie octaédrique.

**A.1.5** Etude des complexes :  $Co(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}^{3+}$

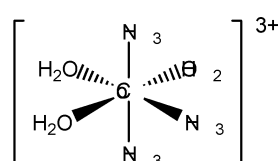
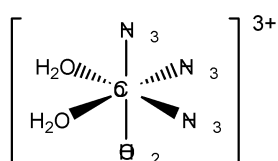
Cas n = 1 : un complexe achiral



Cas n = 2 : deux complexes achiraux

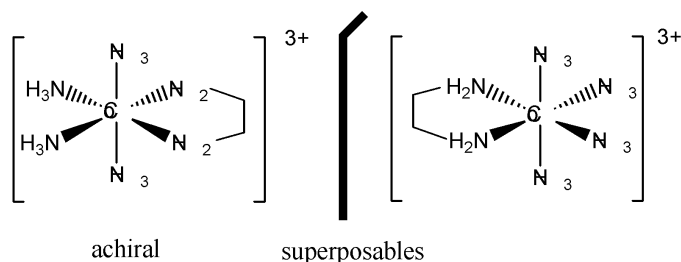


Cas n = 3 : deux complexes achiraux

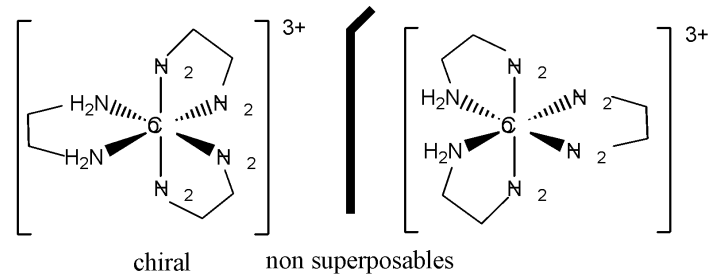


**A.1.6 a.** L'éthylènediamine est un ligand bidentate alors que l'ammoniac est un ligand monodente.

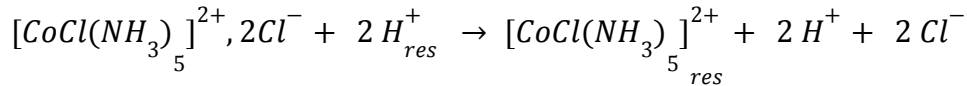
**b.** Le complexe  $Co(en)(NH_3)_4^{2+}$  est achiral car superposable à son image dans un miroir plan :



Le complexe  $Co(en)_3^{2+}$  est chiral car non superposable à son image dans un miroir plan. Il possède donc deux énantiomères :



**A.1.7** Réaction d'échange du complexe avec les ions  $H^+$  sur la résine :



**A.1.8** Réaction de dosage :  $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$

A l'équivalence :  $(n_{H^+})_{dosé} = (n_{HO^-})_{versé} = [HO^-] \times V_{eq} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

Dans 100 mL de solution, il y a donc :  $4 \times 2 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol de } H^+$

Or  $n_{H^+} = 2 n_{complexe}$  donc dans la solution, il y a initialement  $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol d'ions } [CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ .

**A.1.9** La masse molaire du complexe vaut :

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,10}{4 \cdot 10^{-4}} = 250 \text{ g. mol}^{-1}$$

ce qui est en accord avec la masse molaire attendue :  $M = 250,5 \text{ g. mol}^{-1}$ .

**A.1.10 a.** Une température élevée est choisie pour accélérer la réaction. (La réaction étant exothermique est défavorisée thermodynamiquement par une température élevée)

**b.** On étudie l'équilibre :  $CH_3CH=CH_2(g) + CO(g) + H_2(g) = C_4H_8O(g)$  :

- *Effet d'une augmentation de pression à température fixée*

$$A = RT \ln \frac{K^o}{Q_r} \quad \text{avec} \quad Q_r = \frac{x_{C_4H_8O}}{x_{C_3H_6} x_{CO} x_{H_2}} \left( \frac{P^o}{P} \right)^2$$

Ainsi :

$$dA = - RT d \ln Q_r = 2 RT \frac{dP}{P} > 0$$

D'après le critère d'évolution des systèmes chimiques  $Ad\xi > 0$  on en déduit que le système évolue dans le sens des  $d\xi > 0$ .

Toute augmentation de pression à température fixée déplace l'équilibre dans le sens direct de formation des produits de la réaction.

- *Effet d'une augmentation à température et volume constants de la quantité initiale d'alcène* : on a toujours :

$$A = RT \ln \frac{K^o}{Q_r} \quad \text{avec} \quad Q_r = \frac{n_{C_4H_8O}}{n_{C_3H_6} n_{CO} n_{H_2}} \left( \frac{VP^o}{RT} \right)^2$$

Ainsi :

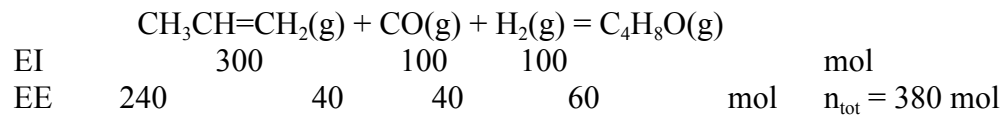
$$dA = - RT d\ln Q_r = - RT d\ln\left(\frac{1}{n_{c_3H_6}}\right) = RT \left(\frac{dn_{c_3H_6}}{n_{c_3H_6}}\right)$$

Ainsi,  $dA > 0$  et l'équilibre est déplacé dans le sens direct de consommation du propène. L'introduction du propène favorise la réaction.

**A.1.11**  
charge  
partielle

$$\left[ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{||} \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{O} \right] \longleftrightarrow \left[ \text{C} \equiv \text{O} \right]$$

La forme mésomère la plus probable fait apparaître une + sur l'oxygène, ce qui est très inhabituel.

**A.1.12**

A l'équilibre :

$$K^o = Q_{\text{req}} = \frac{60 \times 380^2}{240 \times 40^2} \left( \frac{1}{30} \right)^2 = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

**A.1.13 a.** L'approximation d'Ellingham consiste à considérer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction comme indépendantes de la température, sur tout intervalle de température où n'intervient aucun changement d'état des constituants.

**b.**

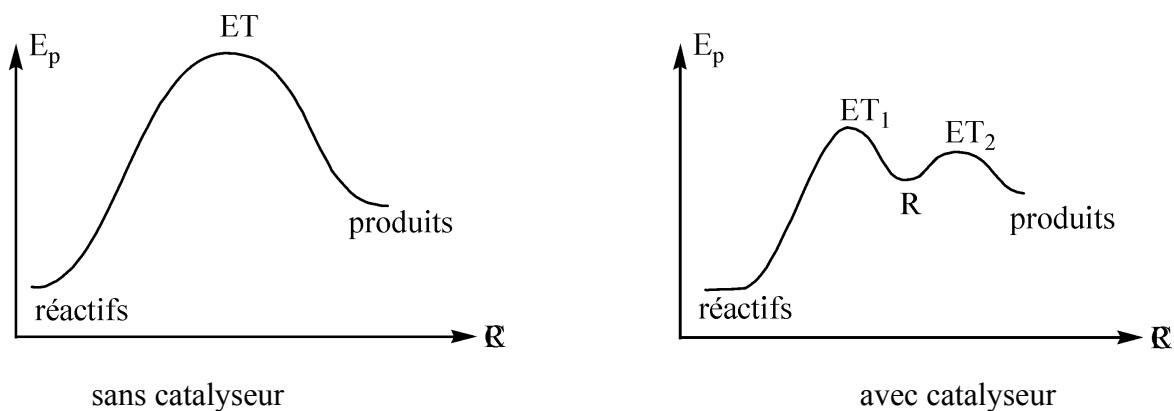
$$\Delta_r G^o = - RT \ln K^o = 16,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^o = \frac{1}{T} \left( \Delta_r H^o - \Delta_r G^o \right) = - 303 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On trouve  $\Delta_r S^o < 0$  ce qui est cohérent avec la diminution du nombre de moles gazeuses et donc du désordre du système lors de la transformation.

**A.1.14 a.** Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction sans intervenir dans le bilan réactionnel.

**b.** Profil énergétique d'une réaction endothermique :



Le catalyseur permet donc d'abaisser la barrière d'énergie potentielle.

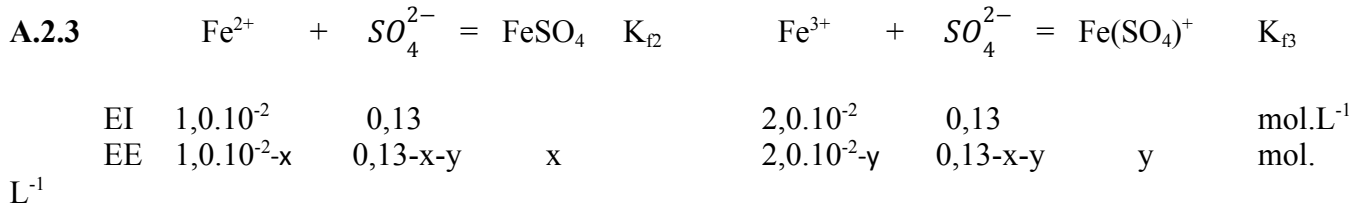
**c.** En catalyse homogène, il est difficile de récupérer le catalyseur qui est soluble dans le milieu réactionnel.

## A.2. Etude de complexes du fer

**A.2.1** L'électrode de verre est l'électrode indicatrice du pH de la solution.  
 L'électrode de platine est l'électrode indicatrice du potentiel de la solution.  
 L'électrode au calomel saturé est l'électrode de référence.

**A.2.2** Les ions sulfate proviennent de  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  considéré comme un acide fort. Les 5 mL d'acide sulfurique apportent :  $5 \times d / M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5 \times 1,83 / 98 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'ions sulfate dans 1 L de solution.

Ainsi :  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} + 3 \times 1,0 \cdot 10^{-2} + 9,3 \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



On peut supposer que tous les ions Fe(III) sont complexés soit  $y = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . En effet, comme  $x < 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $y < 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , on a nécessairement  $[SO_4^{2-}] > 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Donc :

$$\frac{[Fe(SO_4)^+]}{[Fe^{3+}]} = K_{f3} [SO_4^{2-}] > 10^{4,1} \times 0,1 = 10^{3,1} \approx 1000$$

On en déduit que la quasi-totalité du fer(III) est sous forme de complexe, soit  $y = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

A l'équilibre, on a :

$$K_{f2} = \frac{x}{(1,0 \cdot 10^{-2} - x)(0,11 - x)} \quad \text{soit} \quad x = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

98 % du fer(II) est donc complexé par les ions sulfate.

De plus :

$$[SO_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{et} \quad [Fe^{3+}] = \frac{[FeSO_4^+]}{[SO_4^{2-}] K_{f3}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La quasi-totalité (99,9 %) des ions Fer(III) est complexée par les ions sulfate.

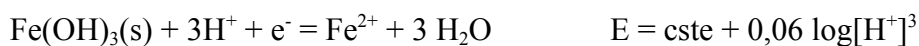
Bilan : Composition de la solution à l'équilibre :

|                                                           |                                                          |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| $[FeSO_4] = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$   | $[Fe^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$   |
| $[FeSO_4^+] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ | $[Fe^{3+}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ |
| $[SO_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$             |                                                          |

**A.2.4** Pour le couple  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ , on a :  $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

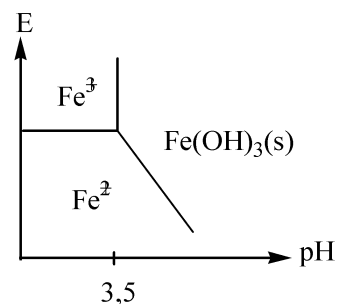
$$E = E^0 + 0,06 \log \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{d'où} \quad E^0 = 0,74 \text{ V}$$

**A.2.5** - La partie décroissante de la courbe correspond au couple  $Fe(OH)_3(s) / Fe^{2+}$  :



La pente de la droite vaut donc - 0,18 V.

- La frontière  $pH = 3,5$  délimite le domaine d'existence du précipité  $Fe(OH)_3(s)$  formé selon :  $Fe^{3+} + 3HO^- = Fe(OH)_3(s)$ .



En pH = 3,5 on a :  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HO}^-] = 10 \cdot 10^{-10,5} \text{ mol.L}^{-1}$

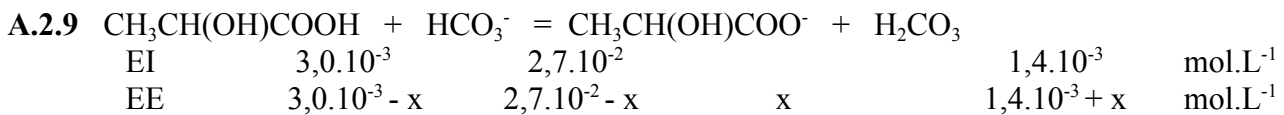
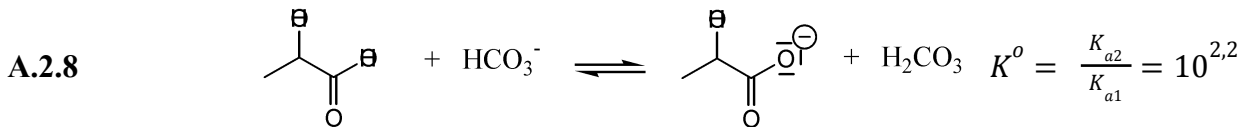
soit  $K_s = [\text{Fe}^{3+}] [\text{HO}^-]^3 = 5,1.10^{-37}$  et  $\text{p}K_s = 36,3$

**A.2.6** Pour le couple acido-basique :  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ , on a :

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \text{soit} \quad \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 19,95$$

**A.2.7** Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas suite à l'addition modérée d'un acide fort, d'une base ou par dilution. Pour fabriquer une solution tampon, on peut

- mélanger un acide faible et sa base conjuguée (ici  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$ )
- additionner une solution de soude à un acide faible ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )
- additionner une solution d'acide chlorhydrique à une base faible ( $\text{HCO}_3^-$ ).



On peut supposer la réaction totale soit :  $x = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On a alors :  $[\text{HCO}_3^-] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  soit

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 6,8$$

Le pH du sang diminue et le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  ne joue pas le rôle de tampon.

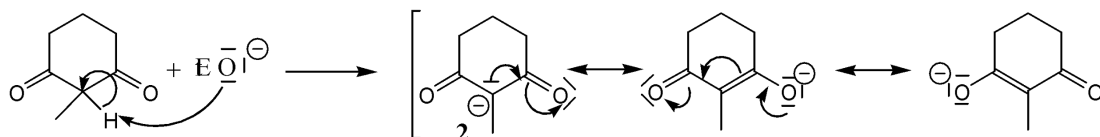
Remarque : l'hypothèse  $x = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  est vérifiée par le calcul de la concentration en acide lactique  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

**A.2.10** La respiration élimine une partie du  $\text{CO}_2$  donc de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ce qui permet au pH de ne pas diminuer malgré la production d'acide lactique.

## PARTIE B : Approche synthétique de l'andrastine C

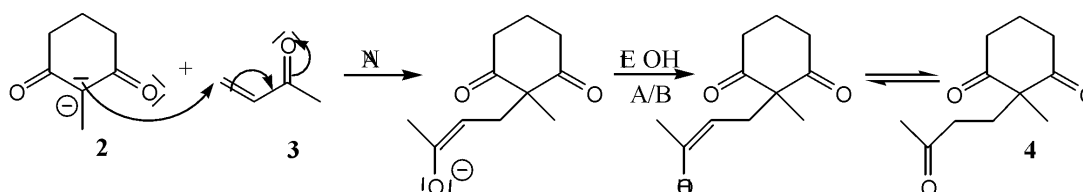
### B.1. Synthèse de l'intermédiaire 7

#### B.1.1

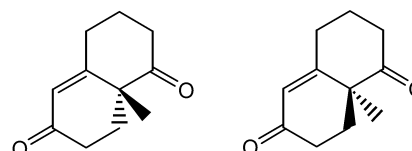


L'anion **2** est formé sélectivement car il est stabilisé par délocalisation des électrons sur les deux groupes carbonyles.

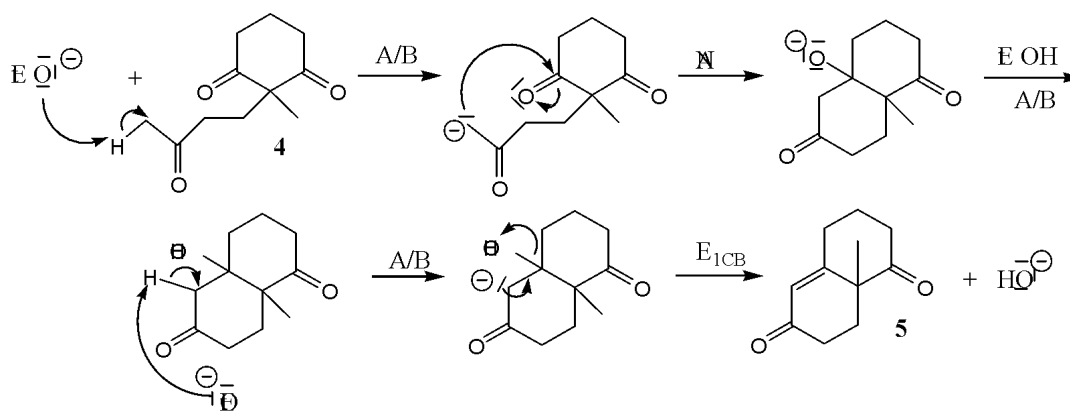
**B.1.2** Le composé **4** est obtenu par une addition-1,4 de l'anion **2** sur la cétone conjuguée **3**.



**B.1.3** Le composé **5** possède deux énantiomères obtenus en proportions égales.



**B.1.4** Le composé **5** est obtenu par une réaction d'aldolisation suivie d'une crotonisation selon le mécanisme :

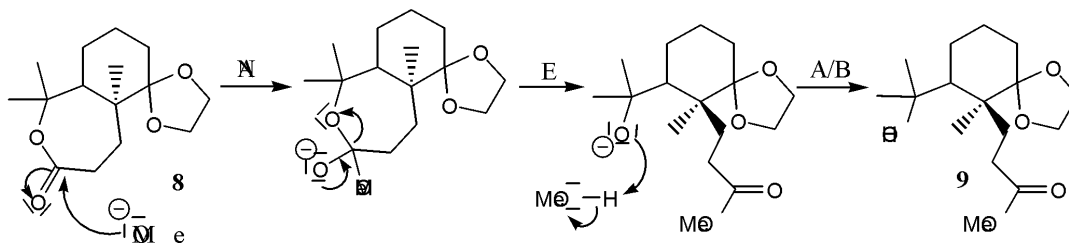


**B.1.5**  $[\alpha]_D^{22}$  est le pouvoir rotatoire spécifique. Le signe «-» est le signe du pouvoir rotatoire : le composé fait tourner la lumière polarisée rectilignement dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Le composé **7** est donc lévogyre.

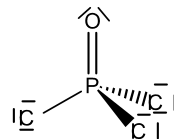
### B.2. Synthèse de l'intermédiaire 15

**B.2.1** Une fonction ester cyclique est créée lors de la formation du composé **8**.

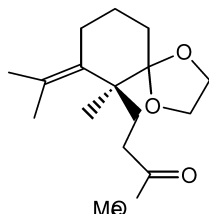
**B.2.2** Mécanisme de formation du composé **9**.



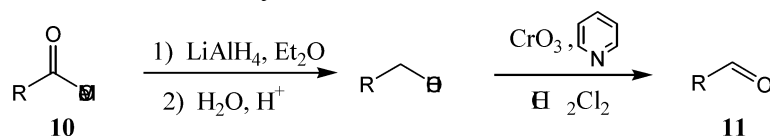
**B.2.3**  $\text{POCl}_3$  a une géométrie tétraédrique.  
Les angles théoriques sont de  $109^\circ 28'$ .



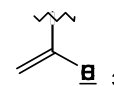
**B.2.4** Composé **10bis** :



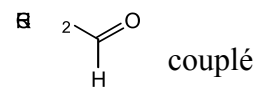
**B.2.5** Une réduction de l'ester **10** par  $\text{LiAlH}_4$  suivie d'une oxydation de l'alcool primaire obtenu par le réactif de Collins permet d'obtenir l'aldéhyde **11**.



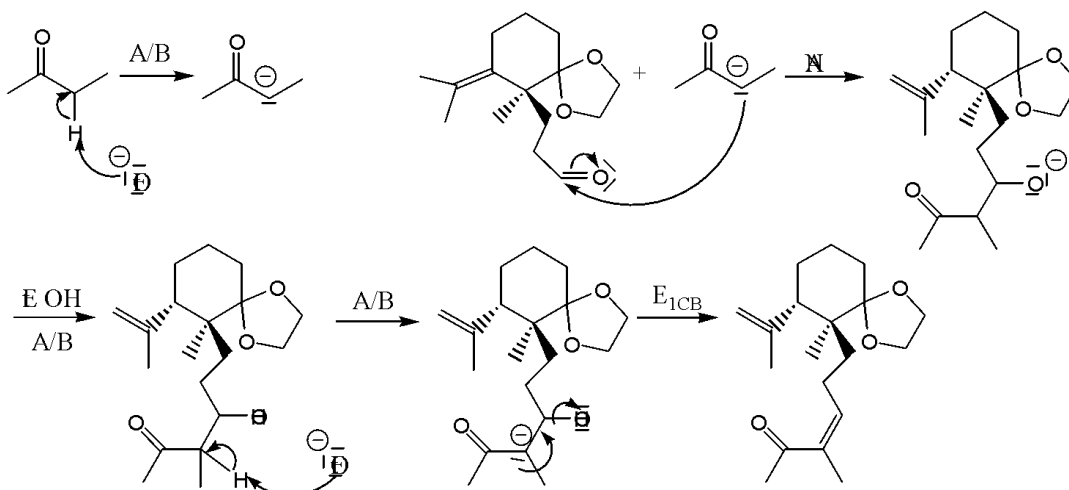
**B.2.6**  $\delta = 1,75$  ppm : singlet large, 3H : correspond au groupe méthyl porté par la double liaison



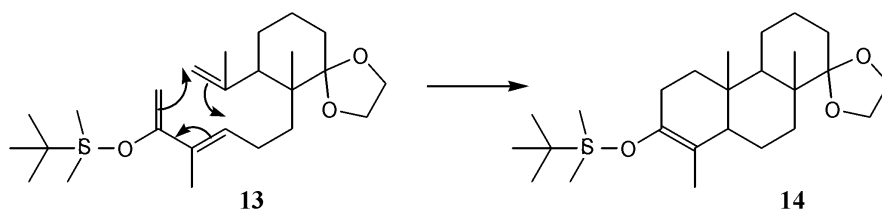
$\delta = 9,70$  ppm : triplet, 1 Hz, 1H : correspond au H aldéhydique légèrement  
aux deux H portés par le carbone voisin



**B.2.7** **12** est obtenu par une réaction d'aldolisation entre **11** et la butanone, suivie d'une crotonisation.



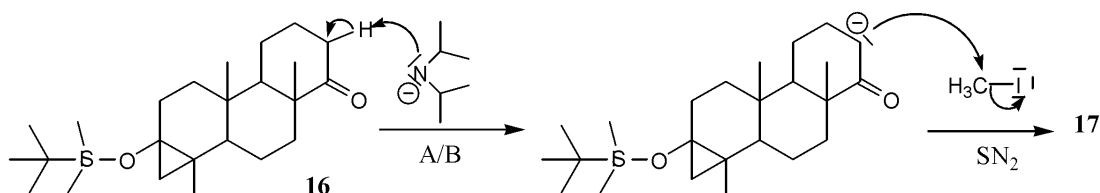
**B.2.8** Le composé **14** est formé selon une réaction de Diels-Alder :



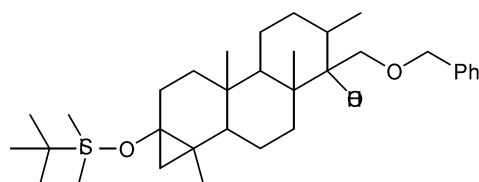
### B.3. Synthèse de l'intermédiaire 23

**B.3.1** L'acétal protège la fonction carbonyle lors de l'étape **10** → **11** : le groupe carbonyle serait réduit par  $\text{LiAlH}_4$  en alcool, simultanément à la réduction de l'esther. Il protège aussi la fonction carbonyle de l'aldolisation lors du passage de **11** à **12**.

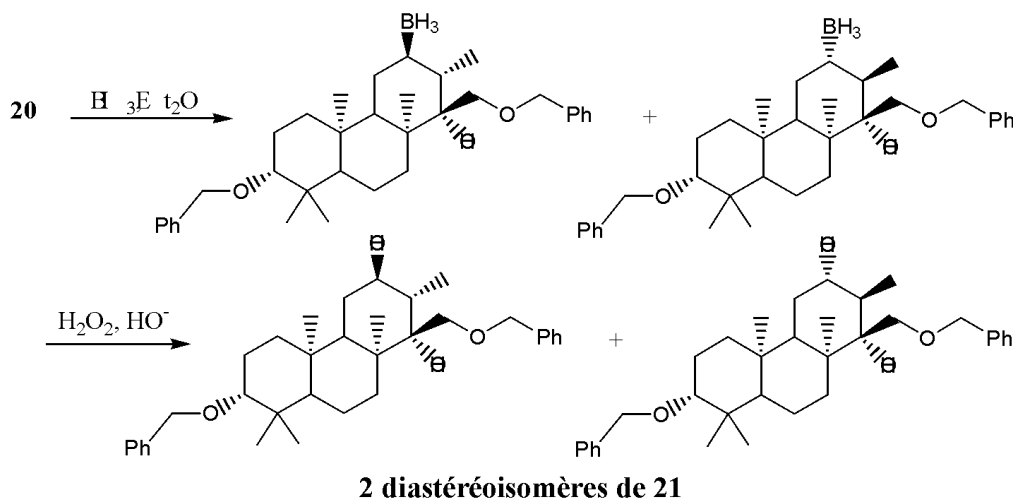
#### B.3.2



#### B.3.3 Structure du composé 19

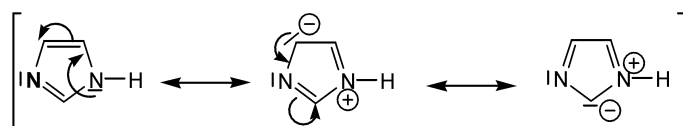


**B.3.4** La séquence **20** → **21** est une réaction d'hydroboration suivie d'une oxydation. La réaction est une syn addition stéréospécifique qui conduit à la formation de deux diastéréoisomères.

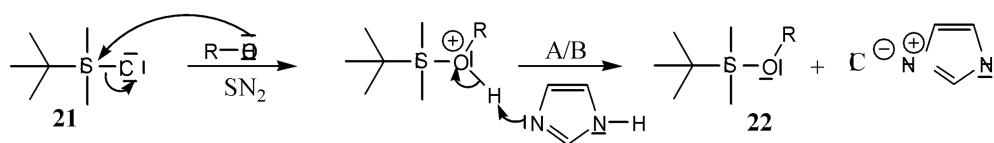


Remarque : La réaction est également régiosélective et conduit à la formation majoritaire de l'alcool le moins substitué : ici le régioisomère **21**.

**B.3.5** L'imidazole possède 6 électrons  $\pi$  délocalisés cycliques. Il s'agit donc d'un composé aromatique. L'atome d'azote le plus basique est celui dont le doublet non liant ne participe pas à la délocalisation (atome en gras).



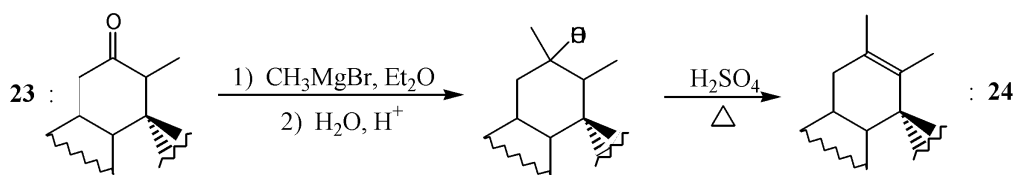
**B.3.6** La transformation **21**  $\rightarrow$  **22** correspond à une réaction de substitution nucléophile ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ). Seul le groupe hydroxyle le plus nucléophile réagit : il s'agit de l'alcool primaire, plus nucléophile car moins encombré. L'imidazole permet de capter HCl formé.



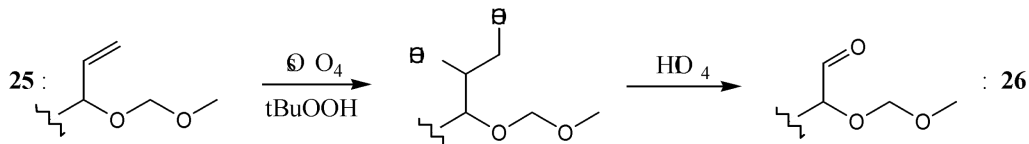
**B.3.7** La bande d'absorption à  $1705\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration du groupement carbonyle :  $\text{C=O}$ .

## B.4. Accès à l'intermédiaire 28

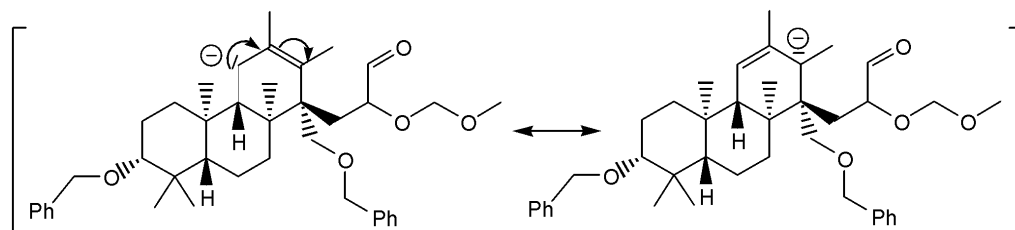
### B.4.1 Synthèse de l'alcène 24 :



**B.4.2** L'aldéhyde 25 peut être obtenu par action du tétraoxyde d'osmium suivie d'une rupture oxydante par l'acide periodique (ou en une seule étape avec le réactif de Lemieux-Johnson : tétraoxyde d'osmium en quantité catalytique en présence de periodate de sodium) ou par une ozonolyse suivie d'un traitement en milieu réducteur.



### B.4.3a



**B.4.3b** Le produit 27 est formé par une addition nucléophile du carbanion sur le groupement carbonyle de 26 :

