

Composés du bore

Question simple :

Définition de la constante globale de formation d'un complexe ; effet chélate.

Question ouverte :

1) L'acide borique H_3BO_3 est un monoacide faible. Sa base conjuguée, l'anion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ forme facilement des complexes avec les α -diols, dont le mannitol.

A l'aide des documents fournis estimer la pureté du bore dans un échantillon d'acide borique H_3BO_3 . Au cours de la démarche vous interprèterez le rôle du mannitol sur l'allure des courbes de dosage pH-métrique.

Déterminer la stœchiométrie et la constante de stabilité du complexe formé entre l'anion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et le mannitol. Justifier la stabilité de ce complexe.

Données : Masses molaires en g.mol^{-1} : acide borique : 61,8 mannitol : 182,2

2) Les composés de type organoborane interviennent dans de nombreuses réactions en chimie organique, notamment dans le cycle de Suzuki, présenté dans le document 4, qui permet la réalisation d'une réaction catalysée par un complexe du palladium.

Identifier le catalyseur impliqué dans ce procédé. Quel est le rôle de l'étape (1) ?

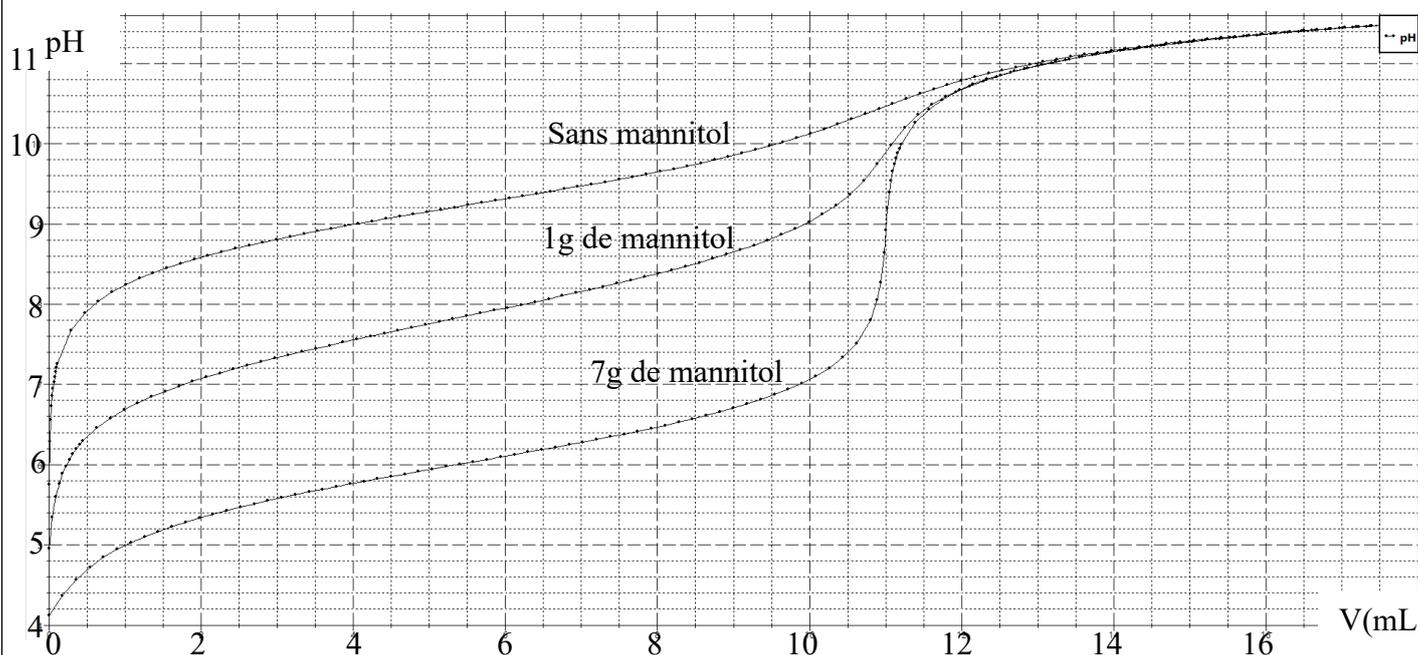
Ecrire le bilan macroscopique de la réaction de Suzuki. Identifier le produit cible et l'intérêt de cette réaction en chimie organique.

Justifier le nom d'addition oxydante donné à l'étape (2) du cycle.

A quel type de réaction correspond l'étape (4) ? Modifie-t-elle le nombre d'oxydation de l'élément palladium ?

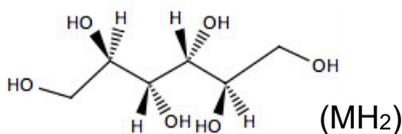
Document 1 : dosage pH-métrique de l'acide borique par la soude.

La courbe représente le suivi pH-métrique du dosage par la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de 200 mL d'une solution préparée à partir de 10 mL d'une solution d'acide borique indiquée à 7g.L^{-1} complétée à 200 mL avec de l'eau distillée, en l'absence de mannitol et en présence d'un excès croissant de mannitol (1g puis 7g dans les 200 mL .)

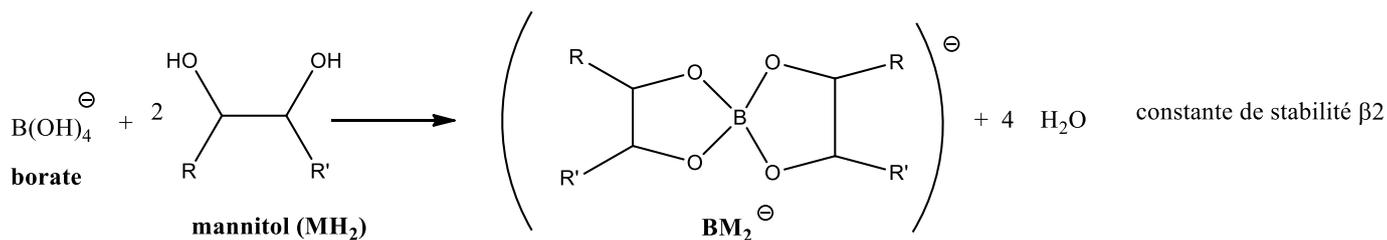
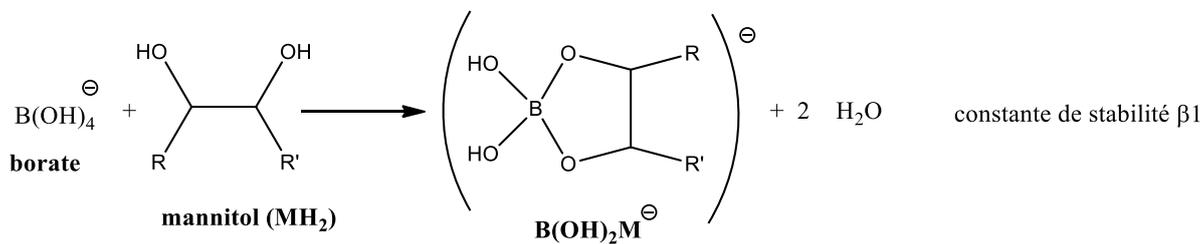


Document 2 : complexes borate-mannitol.

Structure du mannitol (MH_2).

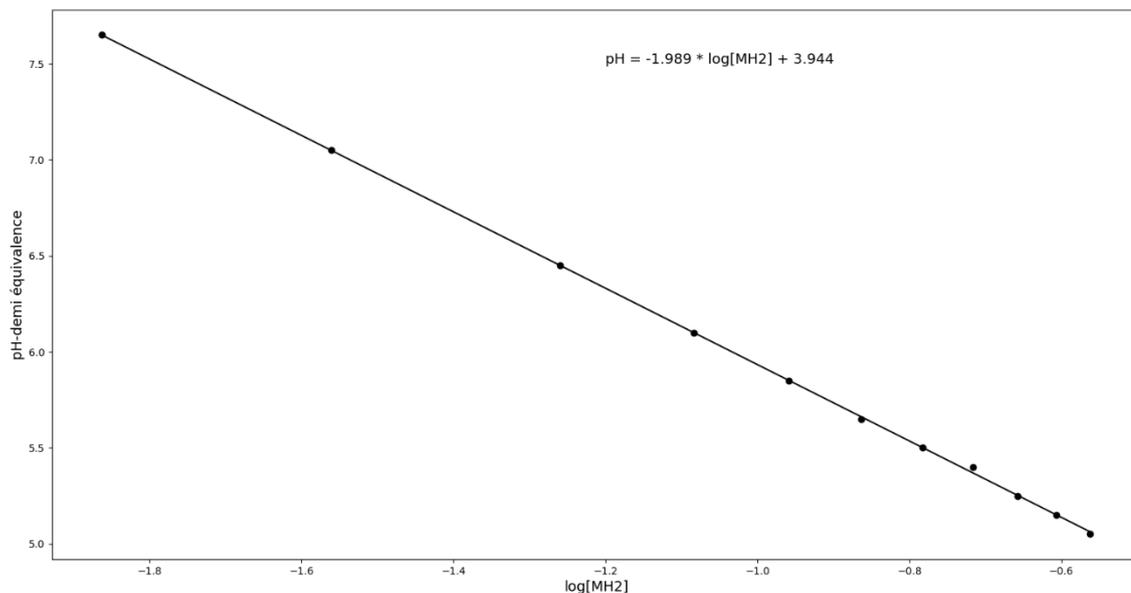


2 complexes borate-mannitol sont à priori possibles : avec un seul ou deux ligands mannitol.

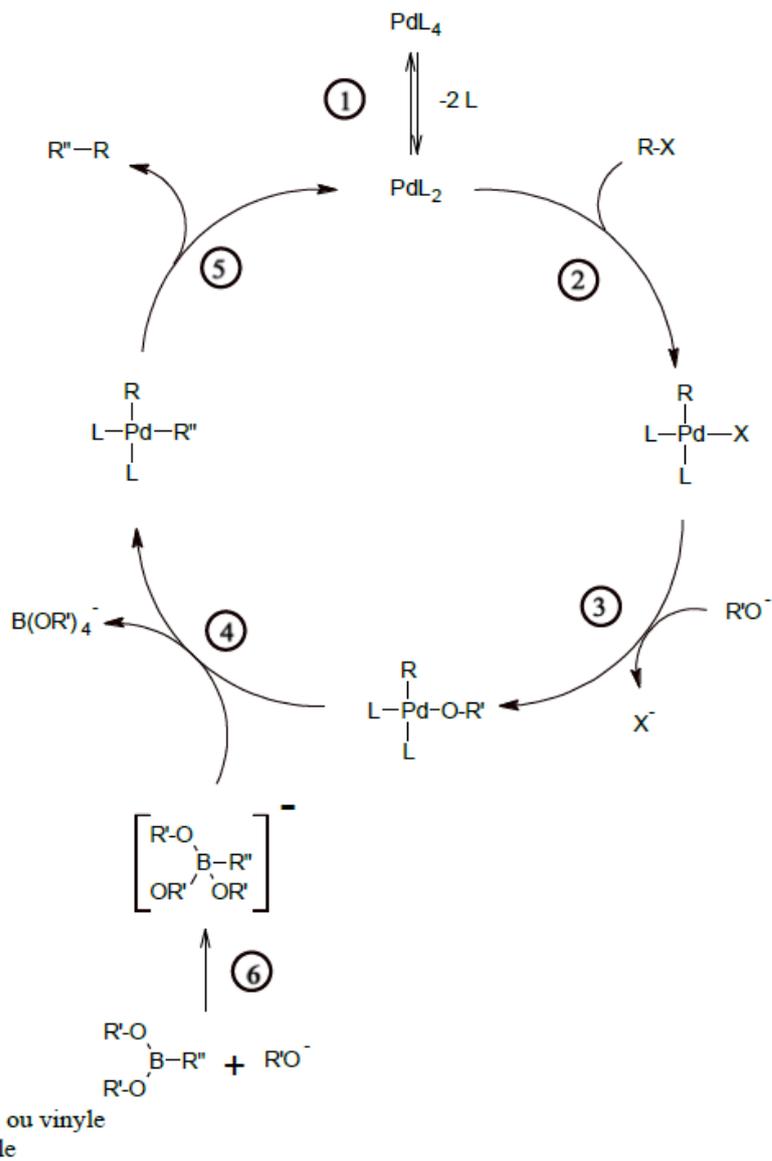


Document 3 : Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité du complexe borate-mannitol.

Pour déterminer lequel de deux complexes est formé entre le borate et le mannitol le dosage pH-métrique présenté au document 1 est répété 10 fois avec des quantités croissantes de mannitol MH_2 ajouté en excès. Le tracé du pH à la demi-équivalence en fonction de $\log[MH_2]$ conduit au résultat suivant :



Document 4 : Cycle catalytique de la réaction de Suzuki

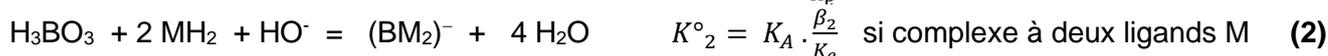
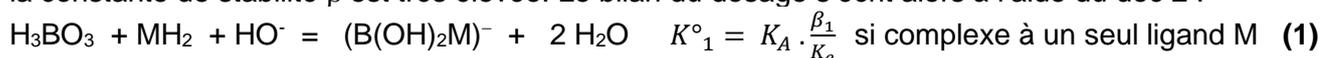


Corrigé : composés du bore

1) Exploitation du dosage => pureté de l'acide borique.

Le dosage de l'acide borique sans mannitol est peu précis (saut non visible) car la réaction n'est pas quantitative ; $H_3BO_3 + HO^- = B(OH)_4^-$ $K^\circ = K_A/K_e = 10^{4,8}$ pas suffisant pour observer un saut de pH marqué.

En présence de mannitol MH_2 il se forme un complexe de type chélate donc stable entre $B(OH)_4^-$ et MH_2 dont la constante de stabilité β est très élevée. Le bilan du dosage s'écrit alors à l'aide du doc 2 :



Dans les deux cas K° devient très supérieur à K_A => saut de pH visible \Leftrightarrow précision du dosage accrue.

On utilise la courbe pH métrique réalisée avec l'excès de MH_2 le plus grand pour lire $v_{eq} = 11$ mL

$N_{H_3BO_3 \text{ dosé}} = n_{HO^- \text{ versé}} \Leftrightarrow C_{H_3BO_3} \cdot V_0 = C_{HO^-} \cdot V_{eq} \Rightarrow C_{H_3BO_3} = 0,1 \cdot 11 / 10 = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ soit une concentration massique $C_m = M_{H_3BO_3} \cdot C_{H_3BO_3} = 6,8 \text{ g.L}^{-1}$ au lieu de 7 g.L^{-1} annoncé. => **pureté** : $(6,8/7) \cdot 100 = 97,1\%$.

Stoechiométrie du complexe.

A la demi équivalence du dosage les concentrations en H_3BO_3 restant et en complexe formé sont égales.

$$\text{L.A.M. appliquée à (1) ou (2)} \Rightarrow \frac{1}{[MH_2]^n [HO^-]} = K^\circ_n \Leftrightarrow \frac{[H^+]_{\frac{1}{2}eq}}{[MH_2]^n \cdot K_e} = K^\circ_n \Leftrightarrow \frac{[H^+]_{\frac{1}{2}eq}}{[MH_2]^n} = K_A \cdot \beta_n \quad (n = 1 \text{ ou } 2)$$

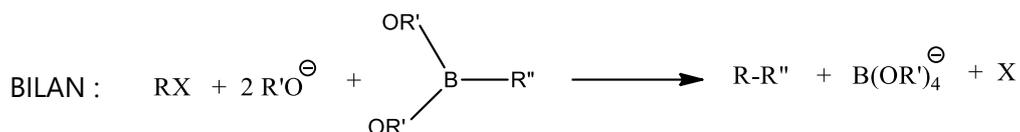
Soit $pH_{1/2 eq} = pK_A - \log \beta_n - n \cdot \log [MH_2] \Rightarrow$ **Le tracé de $pH_{1/2 eq}$ en fonction de $\log [MH_2]$ est une droite de coefficient directeur = -n et d'ordonnée à l'origine ($pK_A - \log \beta_n$).**

Le résultat de la régression fournit sur le doc 3 => **$n = 1,989 \approx 2$** => **Le complexe majoritairement formé comporte 2 ligands mannitol**

$$pK_A - \log \beta_2 = 3,944 \Rightarrow \log \beta_2 = 9,2 - 3,944 = 5,26 \Rightarrow \beta_2 = 10^{5,26}$$

2) Cycle de Suzuki.

L'étape (1) est la formation du catalyseur **PdL₂** à partir de son précurseur PdL₄.



Le produit cible est R-R'' => La réaction permet la création de liaison carbone-carbone par couplage de 2 radicaux de type aryle ou vinyle .

Dans l'étape (2) le nombre d'oxydation du palladium passe de 0 (2 ligands L neutres et complexe neutre) à +II (2 L neutres, 1 ligand R⁻ et 1 ligand X⁻ avec un complexe neutre). La réaction est une oxydation et R-X s'additionne au centre métallique.

L'étape (4) est une réaction d'échange des ligands R''⁻ et R'O⁻ de même charge entre le palladium et le bore => pas de variation du nombre d'oxydation.