

MODELE QUANTIQUE DES COMPLEXES

ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPLEXES

Dans le chapitre précédent, nous avons vu la structure générale des complexes et les caractéristiques des interactions entre orbitales d du centre métallique et orbitales du ligand. En particulier nous avons vu l'effet de la complexation sur certains ligands (CO, alcène, H₂).

Extrait du programme : « Les complexes peuvent être utilisés comme catalyseurs, par exemple pour des hydrogénations et des polymérisations ». Dans ce chapitre nous nous penchons sur l'utilisation de ces complexes en catalyse pour la chimie organique, et en particulier sur les caractéristiques d'un cycle catalytique.

I. Nombre d'oxydation et électrons de valence d'un complexe

Nous nous intéressons ici aux caractéristiques électroniques du centre métallique d'un complexe :

- quel est le nombre d'oxydation (n.o.) de ce centre.
- combien d'électrons de valence y a-t-il au voisinage de ce centre.

1. Nombre d'oxydation d'un complexe

Une caractéristique importante d'un complexe est le nombre d'oxydation (n.o.) de son centre métallique.

Rappel du chapitre précédent : pour déterminer ce n.o. :

- Formellement décomposer ce complexe ML_n en M + n L, en faisant basculer le doublet liant M-L vers L
- Déterminer la charge des ligands : ligands chargés négativement (type "X") ou neutres (type "L")
- En déduire la charge du centre métallique et donc son n.o.

Conséquence sur la réactivité des complexes :

- **un complexe de n.o. élevé peut être réduit**
- **un complexe de n.o. faible peut être oxydé**

2. Nombre d'électrons de valence d'un complexe

Nous cherchons à dénombrer le nombre d'électrons de valence autour du centre métallique dans un complexe. On considère ici le cas général : ligands monodentates, chacun donnant donc 2 électrons.

Pour un complexe de formule générale ML_n :

- soit p le nombre d'électrons de valence de M (tenir compte de son n.o.)
- chaque ligand apporte 2 électrons
- le nombre d'électrons de valence (noté par la suite e_v) du complexe est donc : **e_v =**

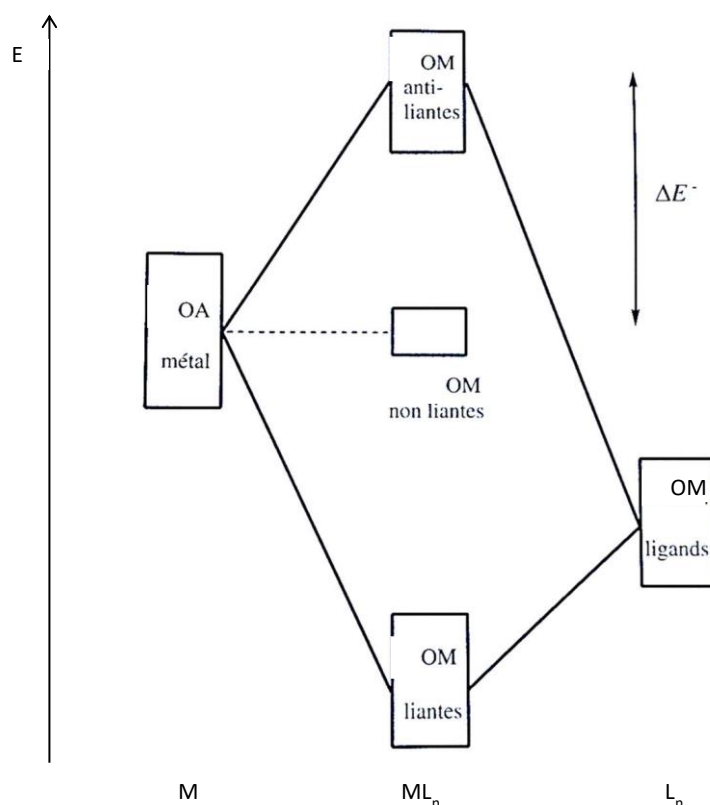
Exemple : décompter le nombre d'électrons de valence des complexes suivants (Z_{Rh} = 45) :

- [Fe(CN)₆]⁴⁻
- [Fe(CO)₅]
- [Cu(NH₃)₄]²⁺
- [RhCl(PPh₃)₃]

La question est : existe-t-il une limite à ce nombre e_v ? En particulier, y a-t-il un nombre optimal ?

Pour répondre à cela, considérons l'allure générale du diagramme d'OM de valence pour un complexe de formule ML_n. Pour le construire, il faudrait utiliser la méthode des fragments ; pour simplifier, on considère que :

- chaque ligand interagit par 1 orbitale dans une interaction de type σ
- il y a des interactions à 2 orbitales entre 1 OA de M et l'OA d'un ligand



Or le remplissage d'OM anti-liantes implique une déstabilisation du complexe ; conséquence : **le nombre maximal d'électrons de valence autour du centre métallique d'un complexe est :**

À retenir :

- **Un complexe avec 18 électrons de valence est particulièrement stable, et donc peu réactif**
- **il est rare d'observer un complexe avec plus de 18 électrons de valence. Par conséquent, un centre métallique possédant déjà 18 électrons de valence ne peut se lier à un nouveau ligand sans se séparer d'un ligand déjà présent.**

Cependant, cette règle, connue sous le nom de « règle des 18 électrons », souffre de nombreuses exceptions. Elle est analogue à la règle de l'octet.

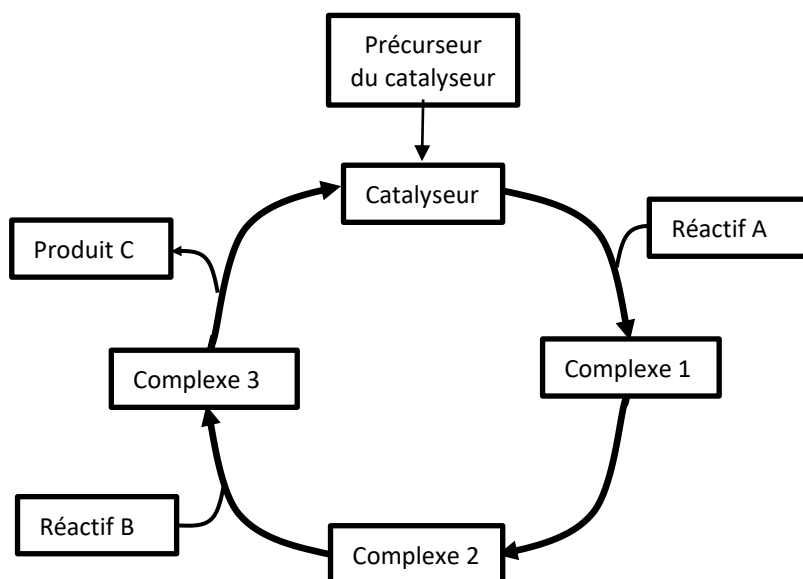
II. Cycle catalytique

Les complexes des métaux de transition peuvent donc catalyser des réactions de chimie organique. On s'intéresse ici aux mécanismes de ces réactions ; cependant, contrairement aux mécanismes en chimie organique, on s'intéresse ici aux modifications subies par le catalyseur. Le catalyseur étant régénéré en fin de réaction, ces mécanismes sont décrits par des **cycles catalytiques**.

1. Structure générale d'un cycle catalytique

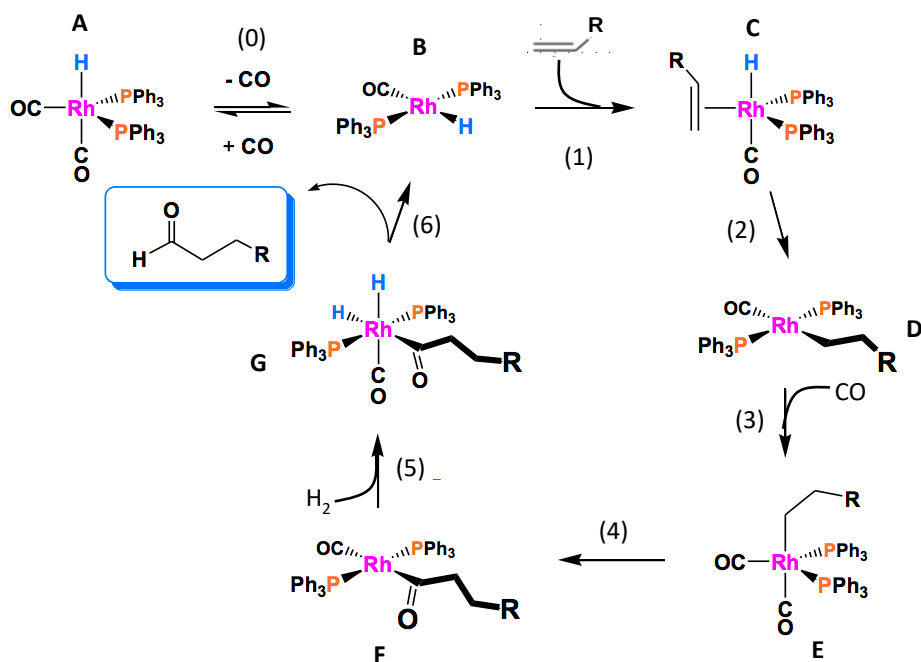
Le catalyseur est généralement introduit dans le milieu réactionnel sous la forme d'un **précurseur** (peu réactif et donc conservable et disponible commercialement), qui devient le catalyseur après une 1^{ère} étape. Le précurseur n'est pas régénéré en fin de réaction, contrairement au catalyseur.

L'allure générale d'un cycle catalytique est la suivante :



Exemple : le procédé oxo

Ce procédé est un des procédés de catalyse homogène le plus utilisé dans l'industrie. Il permet la transformation de dérivés éthyléniques en aldéhydes et cétones.

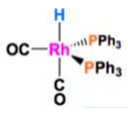
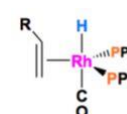
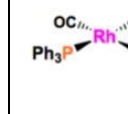
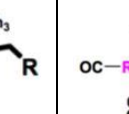
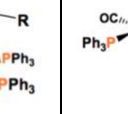
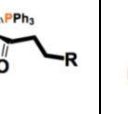


Dans ce cycle, identifier :

- précurseur et catalyseur
- réactifs et produits : en déduire l'équation bilan de fonctionnement

Réactifs (espèces entrantes)	Produits (espèces sortantes)	Équation bilan :

Pour les complexes **A** à **G**, déterminer leur n.o. et leur nombre d'électrons de valence :

	A	B	C	D	E	F	G
complexe							
décomp							
n.o.							
e _v							

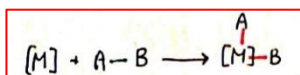
2. Processus élémentaires d'un cycle catalytique

Dans ce paragraphe, nous étudions les différents processus élémentaires pouvant être mis en jeu lors d'un cycle catalytique. Chacun d'eux est caractérisé par la variation du n.o. et du nombre d'électrons de valence du complexe.

a. Addition oxydante (A.O.)

Déf. : étape élémentaire au cours de laquelle une liaison A-B est rompue pour créer 2 liaisons M-A et M-B.

Équation bilan générale :



Rq. : [M] représente le centre métallique M liés à d'autres ligands L non représentés

Exemple dans le procédé oxo :

n.o. :

e_v :

Généralisation : **Conséquence de l'addition oxydante pour le centre métallique :**

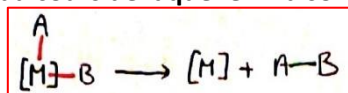
- n.o. augmente (+ II)
- e_v augmente (+ 2)

Remarque : les A.O. sont généralement des étapes au cours desquelles les réactifs se lient au catalyseur.

b. Élimination réductrice (E.R.)

Déf. : étape élémentaire au cours de laquelle 2 liaisons M-A et M-B sont rompues pour créer une liaison A-B.

Équation bilan générale :



Exemple dans le procédé oxo :

n.o. :

e_v :

Généralisation : **Conséquence de l'élimination réductrice pour le centre métallique :**

- **n.o. diminue (- II)**
- **e_v diminue (- 2)**

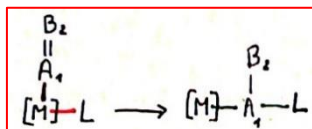
Remarque : les E.R. sont généralement des étapes au cours desquelles les produits se détachent du catalyseur. C'est l'inverse d'une A.O.

c. Insertion

Déf. : étape élémentaire au cours de laquelle un ligand insaturé $A=B$ s'insère au sein d'une liaison M-L existante.

L'insertion suppose que $A=B$ soit déjà un ligand du métal. Il existe 2 types d'insertion possibles en fonction de la nature du ligand $A=B$.

Insertion (1,1) : équation bilan générale :

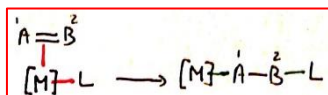


Exemple dans le procédé oxo :

n.o. :

e_v :

Insertion (1,2) : équation bilan générale :



Exemple dans le procédé oxo :

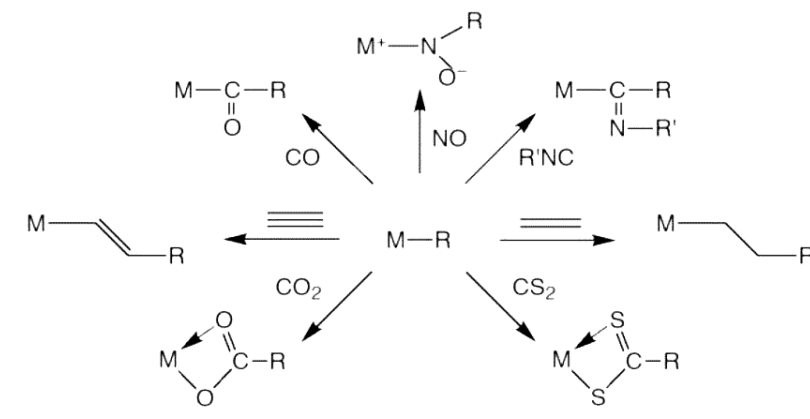
n.o. :

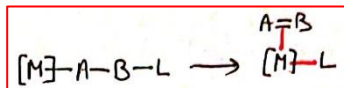
e_v :

Généralisation : **Conséquence de l'insertion pour le centre métallique :**

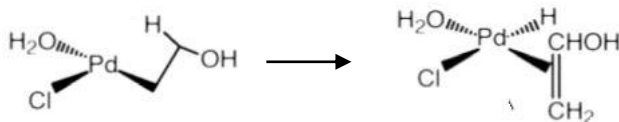
- **n.o. ne varie pas**
- **e_v diminue (- 2)**

L'insertion permet d'ajouter un groupe à un ligand carboné et ainsi de le fonctionnaliser :



d. Désinsertion (ou élimination non réductrice)**Déf. : étape inverse de l'insertion.**Les désinsertions (1,1) et (1,2) sont possibles, mais **la désinsertion (1,2) est de loin la plus fréquente.****désinsertion (1,2) : équation bilan générale :**

Exemple :



n.o. :

 e_v :**Généralisation : Conséquence de la désinsertion pour le centre métallique :**

- n.o. ne varie pas
- e_v augmente (+ 2)

e. Association, dissociation, échange de ligand**Déf. : étapes aux cours desquelles un ligand se lie au centre métallique, se détache du centre métallique, ou est échangé avec un autre ligand.****Équations bilan générales : association :** $[M] + L \longrightarrow [M]-L$ **dissociation :** $[M]-L \longrightarrow [M] + L$ **échange :** $[M]-L_1 + L_2 \longrightarrow [M]-L_2 + L_1$

Exemples dans le procédé oxo :

Association :

n.o. :

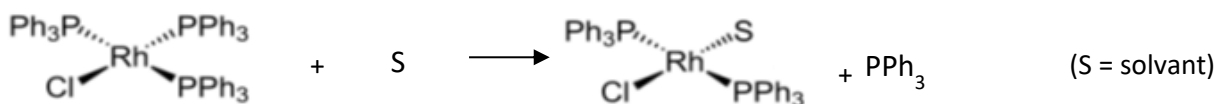
 e_v :

Dissociation :

n.o. :

 e_v :

Exemple (dans un autre procédé) d'échange de ligand :



(S = solvant)

n.o. :

 e_v :

Généralisation : **Conséquence pour le centre métallique :**

- **n.o. ne varie pas**
- **e_v augmente (+ 2) pour l'association, diminue (- 2) pour la dissociation, ne varie pas pour l'échange.**

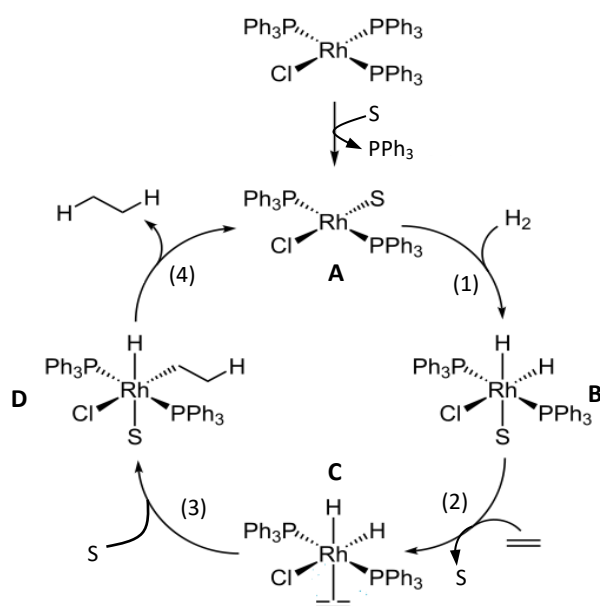
Remarques : - l'échange de ligand se fait en réalité généralement en 2 étapes, soit dissociation-association, soit association-dissociation. La représentation en 1 étape dans le cycle catalytique permet de ne pas surcharger ce dernier.

- ces 3 processus sont d'autres étapes permettant l'arrivée de réactifs ou le départ de produits.

III. Étude de cycles catalytiques

1. Hydrogénation en catalyse homogène des dérivés éthyléniques

Le chimiste britannique G. Wilkinson a mis au point un catalyseur soluble en milieu organique et efficace pour hydrogéner les liaisons doubles C=C (procédé évoqué lors du cours de chimie organique sur les hydrocarbures insaturés). Son travail a été récompensé par le prix Nobel de chimie en 1973.



Dans ce cycle, S représente une molécule de solvant

Dans ce procédé :

- identifier le précurseur, le catalyseur
- identifier réactifs, produits, équation bilan de fonctionnement

Réactifs	Produits	Équation bilan

- Déterminer le n.o. et le e_v des différents complexes

Complexe	A	B	C	D
n.o.				
e_v				

- Déterminer la nature des étapes élémentaires

Étapes	(1)	(2)	(3)	(4)
Nature				

2. Polymérisation des alcènes

a. Polymères vinyliques

Rappel du chapitre O.2.2 (Acides carboxyliques et dérivés) : les matériaux *polymères* sont un ensemble de *macromolécules* (molécules de masse moléculaire élevée) obtenues par répétition d'un ou plusieurs *motifs*. Les macromolécules sont formées à partir de *monomères*, qui réagissent entre eux par réaction de polymérisation. Lorsque le monomère est un alcène, les macromolécules et polymères ainsi obtenus sont appelés macromolécules et polymères *vinyliques*.

Il faut bien distinguer monomère, motif et macromolécule. Quelques exemples :

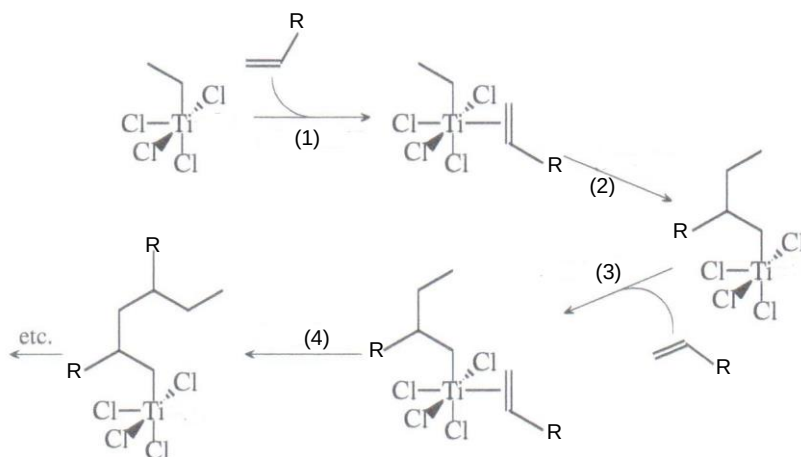
Monomère	Motif	Structure des macromolécules	nom du polymère
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$	$-(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)_n$	polyéthylène (PE)
	$-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$-(\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n$	Polychlorure de vinyle (PVC)
	$-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}-$		Polystyrène (PS)
			Polypropylène (PP)
		$-(\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CN}}{\text{CH}})_n$	Polyacrylonitrile (PAN)

Les groupes terminaux des macromolécules dépendent de la mise en œuvre de la réaction de polymérisation.

b. Procédé Ziegler-Natta

K. Ziegler et G. Natta ont mis au point un mode de polymérisation catalytique des alcènes. Leur découverte a été récompensée par le prix Nobel en 1963.

Le catalyseur Ziegler-Natta est élaboré en faisant réagir TiCl_4 avec AlEt_3 pour former TiCl_4Et . Une représentation simplifiée du "cycle" catalytique est la suivante :

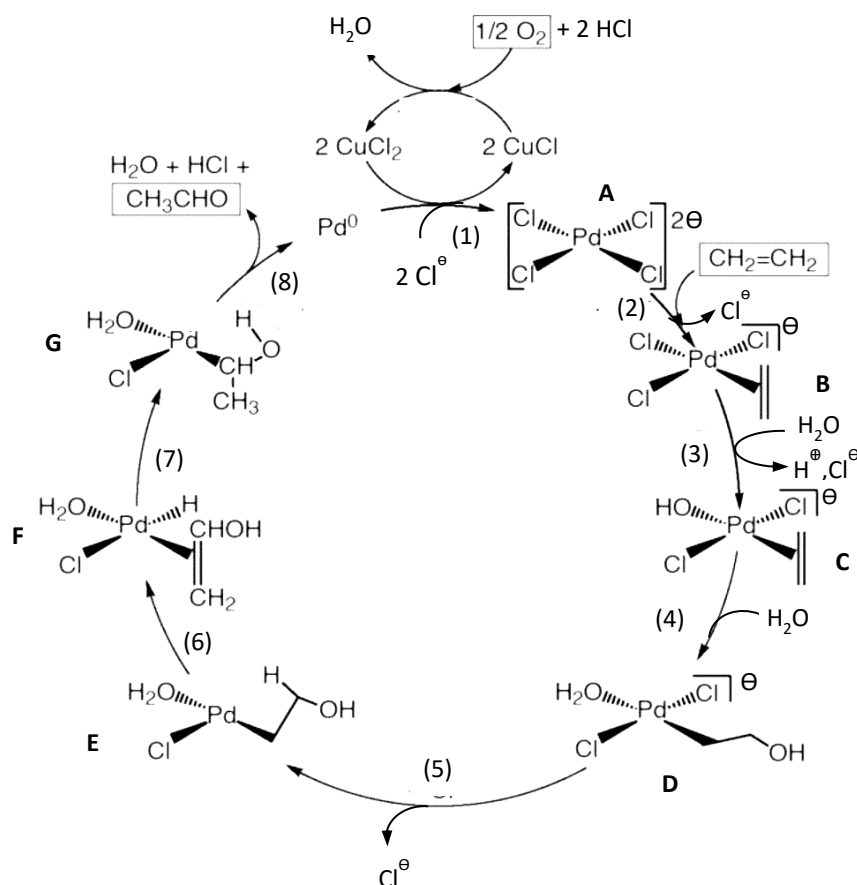


Déterminer la nature des étapes élémentaires :

Étapes	(1)	(2)	(3)	(4)
Nature				

3. Procédé Wacker

Le procédé Wacker est le premier procédé de catalyse organométallique développé à l'échelle industrielle. Il consiste en l'oxydation de l'éthène par le dioxygène en phase aqueuse. Son principe a été étendu à d'autres dérivés éthyléniques sous le nom de procédé Monsanto.



Identifier l'équation bilan de fonctionnement : Ici c'est un peu plus compliqué qu'auparavant ; pour ce faire, il faut identifier les espèces entrantes et sortantes des deux cycles.

Cycle	Entrées	Sorties	Équation bilan de fonctionnement
cycle secondaire			
cycle principal			

Déterminer le n.o. de chaque complexe :

Complexe	A	B	C	D	E	F	G
n.o.							

Déterminer la nature de chaque étape :

Étape	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Nature								