

COMPLEXES METALLIQUES (PARTIE II) 2

I-DESCRIPTION DETAILLEE DES LIGANDS ET DES METAUX 2

1- Multiples exemples de ligands, HAPTICITES variées 2

η =Hapticité=1 $\Leftrightarrow$ liés au métal par un seul atome

Ligands neutres : amines, Phosphines, eau, alcools, éther, $\overline{\text{C}}=\text{O}$, carbènes $\overline{\text{C}}\text{R}_1\text{R}_2$ (doublement liés)

Ligands chargés - : H^+ , X^- , alccolates, amidures, alkyles (simplement liées), cyanure

η =Hapticité= $n>1 \Leftrightarrow$ liés au métal par un nuage électronique partagé entre n atomes

Ligands neutres : alcènes, diènes, benzène, alcynes, dihydrogène

Ligands chargés - : anions délocalisés par résonance. Connaître le ligand anion cyclopentadiényle à η multiple

2- Règles de comptage des électrons (Rappels) 3

Objectif 1 : déterminer le nombre d'oxydation du métal

- Décompter le nombre de charges apportées par les ligands
- Noter la charge globale du complexe.
- Par différence en déduire la charge du métal et donc son nombre d'oxydation

Objectif 2 : déterminer le nombre total d'électrons de valence du complexe

- Déduire de Z et du nombre d'oxydation du métal le nombre d'électrons de valence de ce métal
- Décompter le nombre d'électrons apportés par les ligands
- Sommer les nombres d'électrons apportés par les ligands et le métal

II- LES DIFFERENTS TYPES D'ETAPES D'UN CYCLE CATALYTIQUE 4

1- L'addition oxydante et l'élimination réductrice 4

AO : la charge du complexe reste la même, 2 ligands négatifs se sont fixés (par rupture d'une molécule), $\text{NO} \uparrow$

ER : la charge du complexe reste la même, 2 ligands négatifs se sont éliminés (par formation d'une molécule), $\text{NO} \downarrow$

Couplage oxydant $\Rightarrow$ 2 ligands neutres de $\eta=2$ se lient $\rightarrow$ cycle sur M et 2 C de $\eta=1$, $\text{NO} \uparrow$

Découplage réducteur = l'inverse...

2-La substitution de ligand 5

Le NO reste identique : un ligand est remplacé par un autre

2 mécanismes possibles :

associatif (on rajoute un ligand (lent), puis on en perd un (rapide) , vitesse d'ordre 2)

dissociatif (on perd un ligand (lent), puis on en gagne un (rapide), vitesse d'ordre 1)

3- L'insertion et la désinsertion (ou élimination) 6

Le NO reste identique :

Insertion 1,1 : un ligand de $\eta=1$ s'insère entre un métal et un autre ligand ($\eta=1$), liés au même atome (1) $\Rightarrow \eta=1$

Insertion 1,2 : un ligand de $\eta=2$ s'insère entre un métal et un autre ligand, liés à 2 atomes voisins (1,2) $\Rightarrow \eta=1$

Désinsertion : β -élimination de H $\rightarrow$ alcène ou α -élimination de H $\rightarrow$ carbène ou α -élimination de C=O

4-Application à l'analyse de cycles catalytiques (exercices) 8

Savoir identifier les étapes oxydante et réductrices, les étapes d'insertion et d'élimination, de substitution

Il existe aussi des étapes de réaction sur les ligands.

III- POLYMERISATION CATALYTIQUE DES ALCENES 14

1- Principe de polymérisation catalytique des alcènes 14

Savoir interpréter les étapes du cycle catalytique basé sur

l'insertion 1-2 en propagation et

β -élimination en terminaison

2- Exemples de polymères issus d'alcènes : synthèse et rétrosynthèse 15

Savoir retrouver le monomère à partir d'un polymère,

Savoir représenter un polymère et un copolymère, identifier le motif

COMPLEXES METALLIQUES (PARTIE II)

Nous avons étudié les complexes métalliques en cours (Partie I) étudiés essentiellement en chimie des solutions, en travaux pratiques (synthèse, dosages) . Dans ce cours, nous nous intéresserons à leur propriétés catalytiques, en chimie organique, en décrivant les cycles catalytiques.

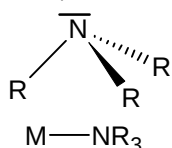
I-DESCRIPTION DETAILLEE DES LIGANDS ET DES METAUX

Dans le modèle utilisé, tous les ligands sont des bases de Lewis, apportant les électrons par paire : ils apportent donc toujours un nombre pair d'électrons au métal.

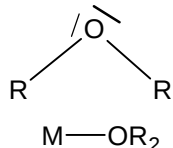
1- Multiples exemples de ligands, HAPTICITES variées

Ligands neutres, fixés par un doublet libre, sur un seul atome :

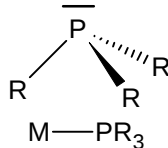
amines, ammoniac



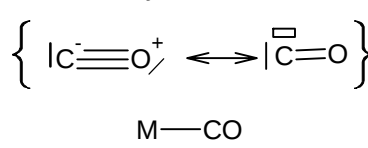
eau, alcools, ethers



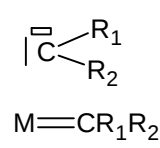
phosphines



monoxyde de carbone



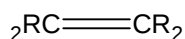
carbène



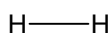
Lors de la fragmentation du complexe, la liaison entre le métal et le ligand est rendu au ligand, qui récupère son doublet libre et reste neutre. Le métal n'est fixé au ligand que par un seul atome. On dit que l'**hapticité** du ligand vaut 1. En général l'hapticité d'un ligand n'est notée que si elle est supérieure à 1. Notation : η^1 -ligand.

Ligands neutres fixés par plus de 1 atome, par un ou plusieurs doublet(s) de liaison :

alcènes



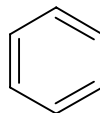
dihydrogène



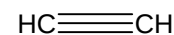
butadiène



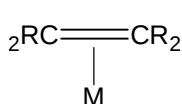
benzène



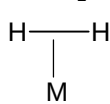
alcyne



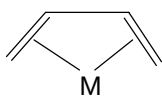
η^2 -alcène



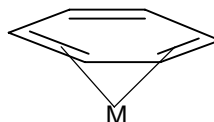
η^2 -H₂



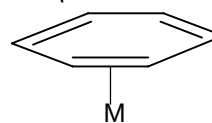
η^4 -butadiène



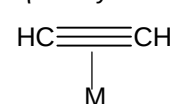
η^4 -benzène



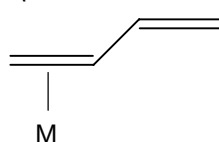
η^2 -benzène



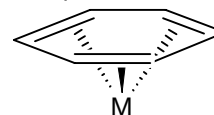
η^2 -éthyne



η^2 -butadiène



η^6 -benzène



Ligands chargés négativement, liés par un doublet libre, sur un seul atome :

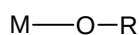
hydrure



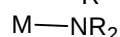
halogénure



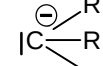
alcoolate, hydroxyde



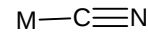
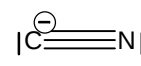
amidure



alkyle



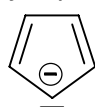
cyanure



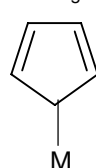
Ligands chargés négativement, liés par plus de un atome, par un ou plusieurs doublets de liaison :

L'exemple typique de cette situation est l'anion cyclopentadiényle, $C_5H_5^-$, parfois noté Cp :

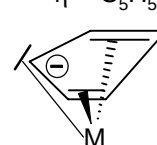
anion cyclopentadiényle



$\eta^1-C_5H_5$



$\eta^5-C_5H_5$



2- Règles de comptage des électrons (Rappels)

✓ Pour décrire les complexes métalliques, on peut construire leur diagramme d'OM complet, qu'il faut alors remplir à l'aide des électrons constitutifs de la structure :

[les électrons de valence du métal + les électrons apportés par les ligands].

✓ Il s'agit donc ici de déterminer d'une part le nombre d'électrons apportés par les ligands, et en plus, le nombre d'oxydation du métal, pour ainsi accéder au nombre réel d'électrons apportés par le métal.

✓ Grâce à la "règle des 18 électrons", on peut ainsi évaluer si le complexe est plutôt déficitaire, ou excédentaire en électrons, c'est-à-dire s'il aura plutôt tendance à accepter ou perdre des électrons.

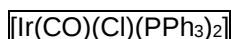
Objectif 1 : déterminer le nombre d'oxydation du métal

- Décompter le nombre de charges apportées par les ligands
- Noter la charge globale du complexe.
- Par différence en déduire la charge du métal et donc son nombre d'oxydation

Objectif 2 : déterminer le nombre total d'électrons de valence du complexe

- Déduire de Z et du nombre d'oxydation du métal le nombre d'électrons de valence de ce métal
- Décompter le nombre d'électrons apportés par les ligands
- Sommer les nombres d'électrons apportés par les ligands et le métal

Exemples :



Ligands : CO, Cl⁻, 2 PPh₃ donc 1 charge –

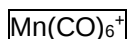
Charge du complexe : 0 (neutre)

=> Ir⁺ : l'iridium est au degré d'oxydation +1

Or Ir : [Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s² soit 9 électrons de valence => Ir⁺ apporte 8 électrons de valence (d⁸)

Les ligands apportent chacun 2 électrons de valence soit 2 + 2 + 2x2 = 8 électrons

Donc il y a 8 + 8 électrons de valence . C'est un complexe à 16 électrons



Ligands : 6 CO donc tous neutres

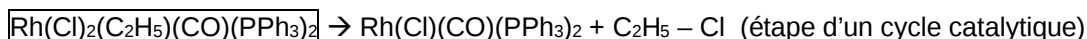
Charge du complexe : + 1

=> Mn⁺ : le manganèse est au degré d'oxydation +1

Or Mn : [Ar] 3d⁵ 4s² soit 7 électrons de valence => Mn⁺ apporte 6 électrons de valence (d⁶)

Les ligands apportent chacun 2 électrons de valence soit 6x2 = 12 électrons

Donc il y a 12 + 6 électrons de valence . C'est un complexe à 18 électrons



Ligands : 2 Cl⁻, C₂H₅⁻, CO, 2 PPh₃ donc 3 charges –

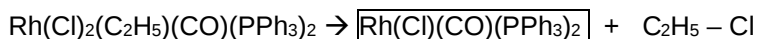
Charge du complexe : 0 (neutre)

=> Rh³⁺ : Le Rhodium est au degré d'oxydation +3

Or Rh : [Kr] 4d⁸ 5s¹ soit 9 électrons de valence => Rh³⁺ apporte 6 électrons de valence (d⁶)

Les ligands apportent chacun 2 électrons de valence soit 2x2 + 2 + 2 + 2x2 = 12 électrons

Il y a donc 12 + 6 électrons de valence. C'est un complexe à 18 électrons.



Ligands : Cl⁻, CO, 2 PPh₃ donc 1 charge –

Charge du complexe : 0 (neutre)

=> Rh⁺ : Le rhodium est au degré d'oxydation +1

Or Rh : [Kr] 4d⁸ 5s¹ soit 9 électrons de valence => Rh⁺ apporte 8 électrons de valence (d⁸)

Les ligands apportent chacun 2 électrons de valence soit 2 + 2 + 2x2 = 8 électrons

Il y a donc 8 + 8 électrons de valence. C'est un complexe à 16 électrons.

Le Rh a été réduit.

C₂H₅ et Cl ont été éliminés du complexe :

=> étape d'élimination réductrice.

La couche de valence d'un métal est complète lorsqu'elle contient 18 électrons de valence. Donc on dit que les complexes à 18 électrons sont des complexes saturés, alors que les complexes à n<18 électrons sont dits insaturés.

Un catalyseur est forcément un complexe insaturé : il doit pouvoir accueillir un ou plusieurs nouveaux ligands.

II- LES DIFFERENTS TYPES D'ETAPES D'UN CYCLE CATALYTIQUE

A propos des complexes, vous connaissez pour l'instant :

- **La coordination d'un ligand** : rajout d'un ligand dans la sphère du métal, à NO constant .

Exemple : $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)^+$

On parle de coordination, car la liaison métal – ligand est une **liaison de coordination** .

Au cours des cycles catalytiques, on distingue un nombre relativement réduit de nouveaux actes élémentaires.

Ce sont :

- **L'addition oxydante (Le NO du métal augmente) et l'élimination réductrice (Le NO du métal diminue)**
- **Le couplage oxydant** (Le NO du métal augmente) et le **découplage réducteur** (Le NO du métal diminue)
- La substitution ou coordination de ligands.
- **L'insertion et la désinsertion (appelée parfois élimination)** à NO constant.
- Attaques nucléophiles ou électrophiles sur les ligands fixés au métal.

1- L'addition oxydante et l'élimination réductrice

Elles correspondent aux schémas opposés suivants :

$$\text{L}_n\text{M} + \text{A} - \text{B} \xrightleftharpoons[\text{ER}]{\text{AO}} \text{L}_n\text{M} \begin{matrix} \nearrow \text{A} \\ \searrow \text{B} \end{matrix}$$

Soit NO_i le NO initial du métal dans le complexe.

Le complexe final a deux ligands de plus a priori négatifs, donc , l'ensemble restant neutre, le $\text{NO}_f = \text{NO}_i + 2$: le métal a bien été oxydé.

Deux ligands supplémentaires ont été fixés. Soit n_i le nombre initial d'électrons du complexe .

$$n_f = n_i - 2 + 2 \times 2 = n_i + 2$$

Donc pour que le processus soit possible, il faut que le complexe initial ne possède pas plus de 16 électrons (mais toute règle a ses exceptions... on rencontre des complexes à 20 électrons !!!)

On retient :

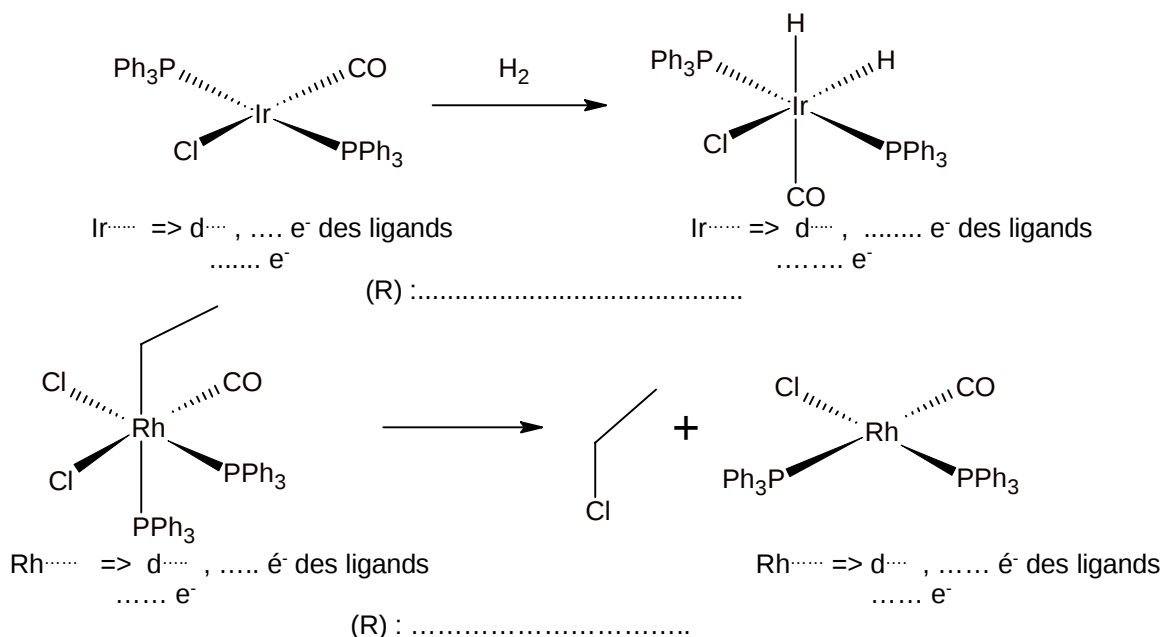
AO : la charge du complexe reste la même, 2 ligands négatifs se sont fixés, par rupture d'une molécule , $\text{NO} \uparrow$

ER : la charge du complexe reste la même, 2 ligands négatifs se sont éliminés, par formation d'une molécule, $\text{NO} \downarrow$

Exemples :

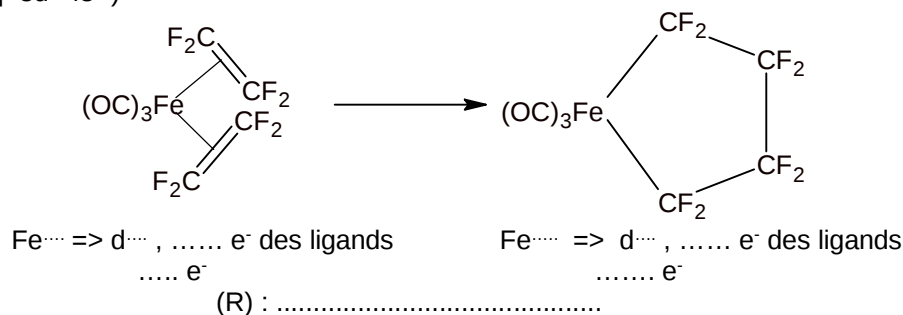
La formation d'un organomagnésien : $\text{Mg} + \text{R} - \text{Br} \rightarrow \text{R} - \text{Mg} - \text{Br}$
 NO : 0 +II

Addition oxydante



Le couplage oxydant et le découplage réducteur sont des cas particuliers des additions oxydantes et des éliminations réductrices. La différence provient de la transformation de ligands neutres (alcènes) en ligands chargés (alkyles)
Il n'y a pas d'addition ou d'élimination de matière dans la sphère du complexe d'où la disparition des termes addition ou élimination . Par contre les 2 ligands se lient, ou se séparent, c'est le **couplage** ou découplage des ligands.

Exemple : (Fe : [Ar] 3d⁶ 4s²)



2-La substitution de ligand

Aucune difficulté... tout est dans le terme ! pas de changement de nombre d'oxydation du métal au cours de ce processus :

L'équation générale est : $L_nM - L + L' \rightarrow L_nM - L' + L$

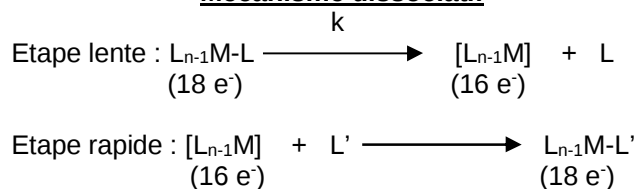
Exemple :



Le cinétique de ces étapes de substitution de ligand a été longuement étudiée :

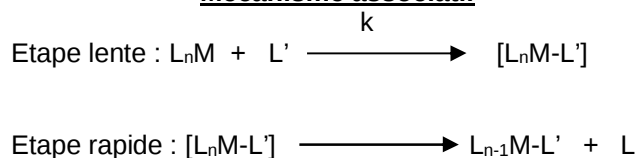
Deux mécanismes limite existent : le mécanisme dissociatif, proche de SN₁ et le mécanisme associatif, qui rappelle le mécanisme SN₂.

Mécanisme dissociatif



$$v = k [L_{n-1}M-L]$$

Mécanisme associatif



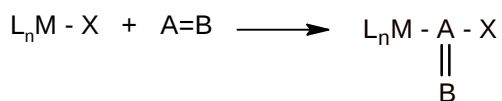
$$v = k [L_nM] \cdot [L']$$

Ce mécanisme est celui observé pour la substitution d'un CO de Mo(CO)₆ par PR₃.

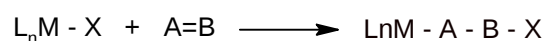
3- L'insertion et la désinsertion (ou élimination)

On distingue deux types d'insertion : les insertions (1,1) et (1,2)

Insertion (1,1)



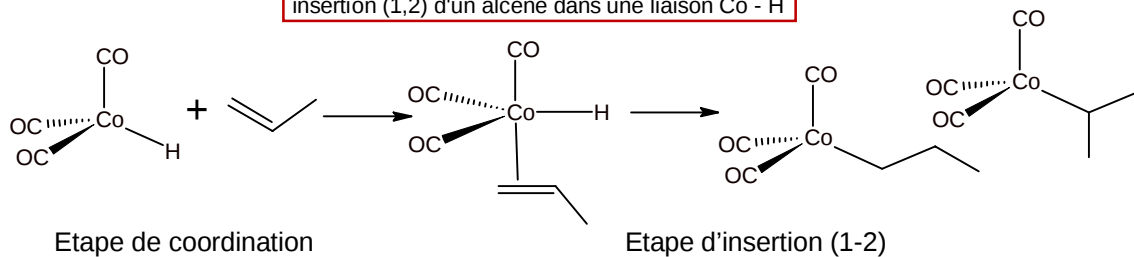
Insertion (1,2)



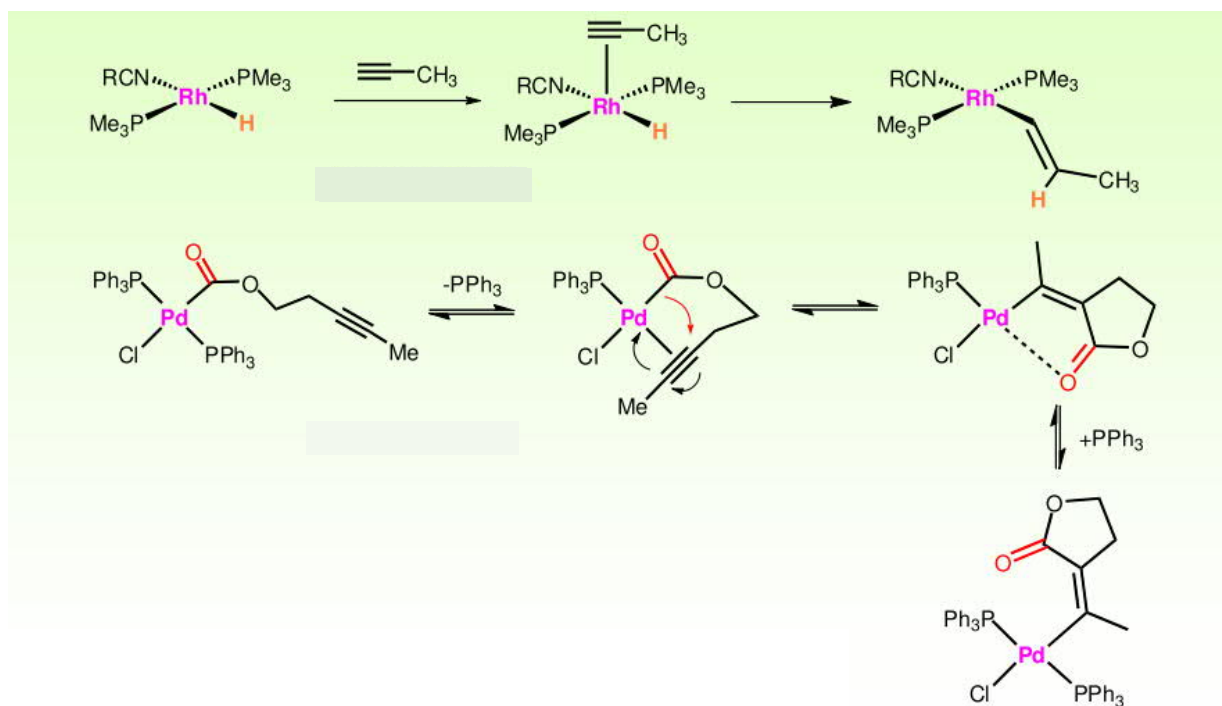
Le ligand CO donne en général une insertion de type (1,1) alors que les alcènes et alcynes donnent quasi exclusivement une insertion de type (1,2). L'insertion peut se faire à partir d'un espèce extérieure, mais aussi à partir d'un ligand :

Exemples :

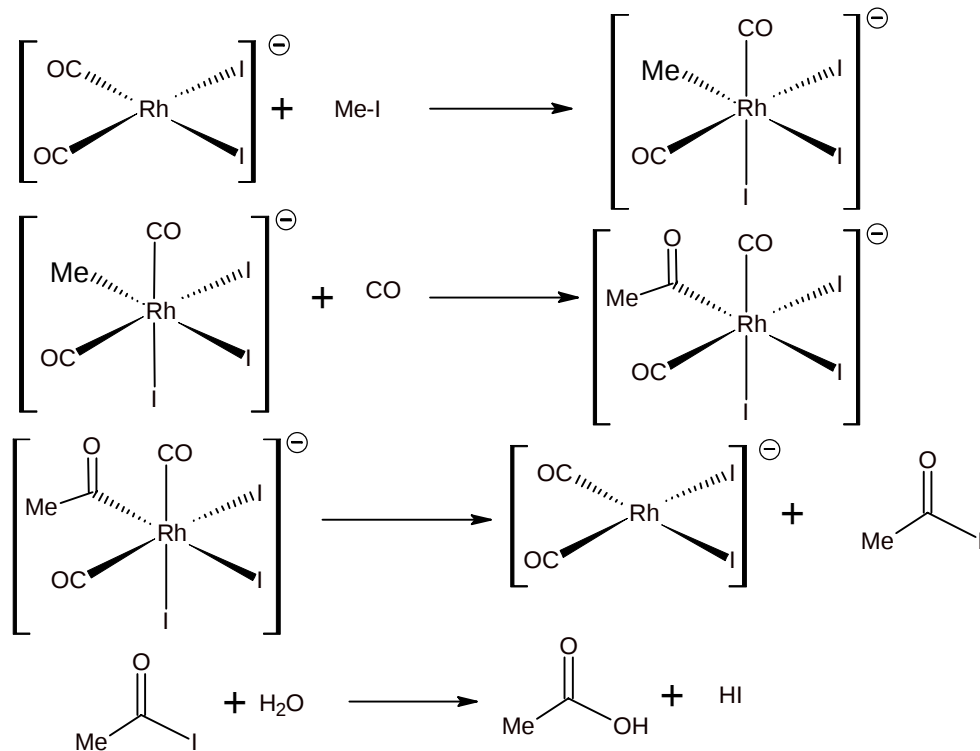
insertion (1,2) d'un alcène dans une liaison Co - H



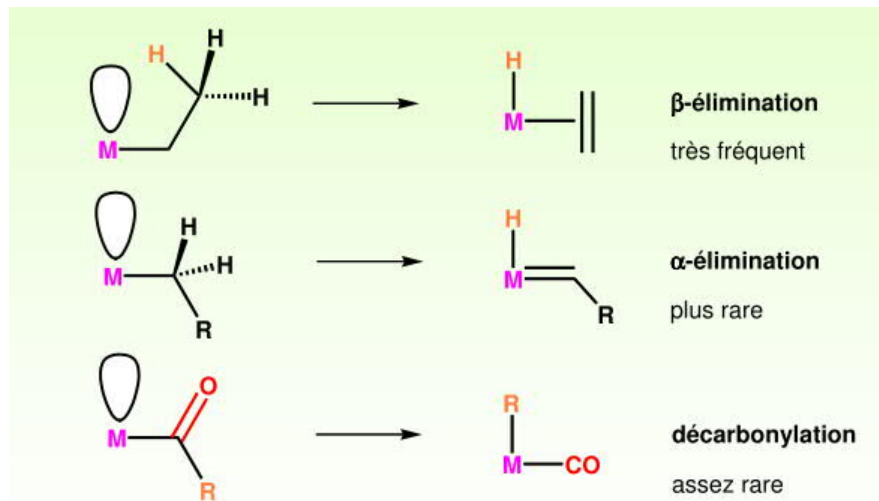
Insertion (1,2) d'alcyne dans une liaison M-H ou M-C :



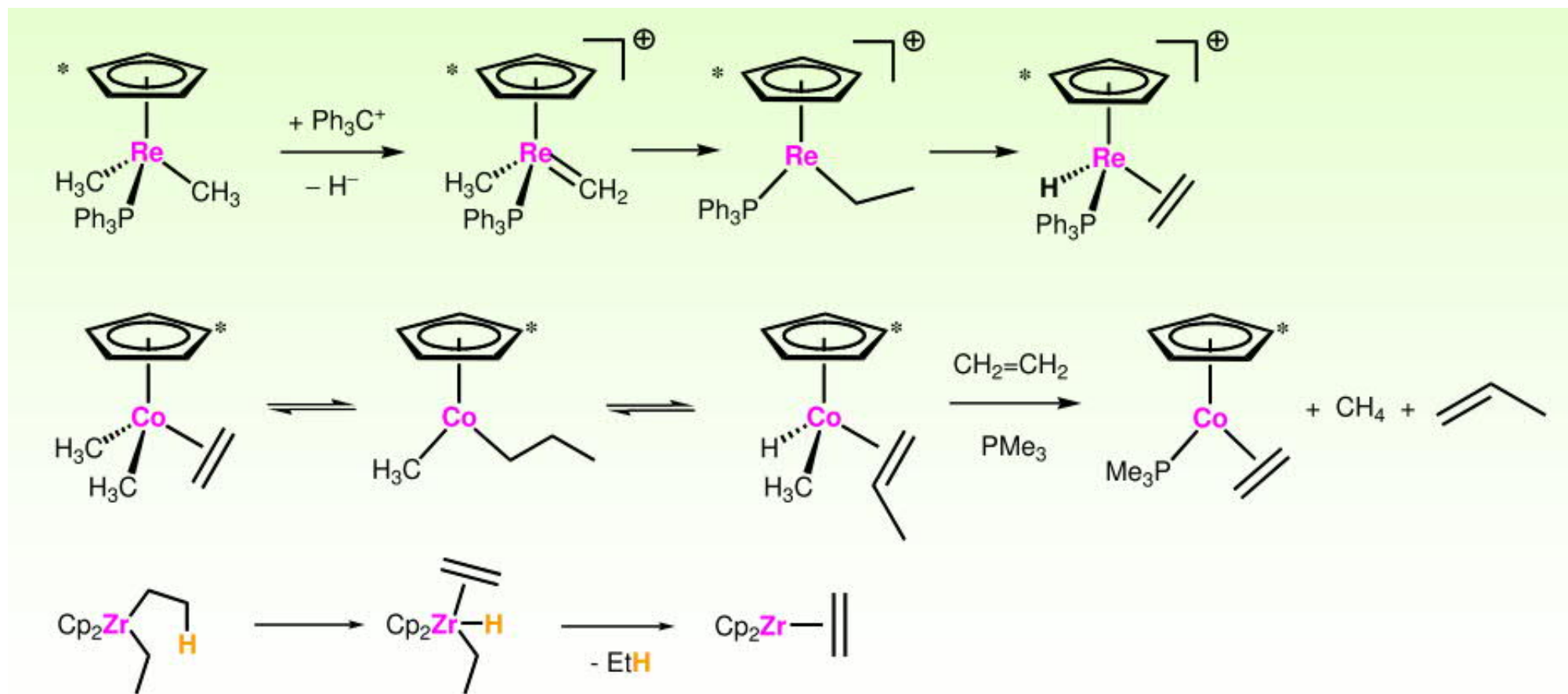
Exercice : dans le mécanisme suivant de la synthèse industrielle de l'acide acétique, selon le procédé Monsanto, préciser la nature de chaque étape, l'état d'oxydation du rhodium et le nombre d'électrons du complexe.



Les réactions de désinsertion ou éliminations sont plus rares, sauf la β -élimination d'alcène :



Si on souhaite éviter ces éliminations, il faut se placer en excès de ligand pour **bloquer la lacune**.



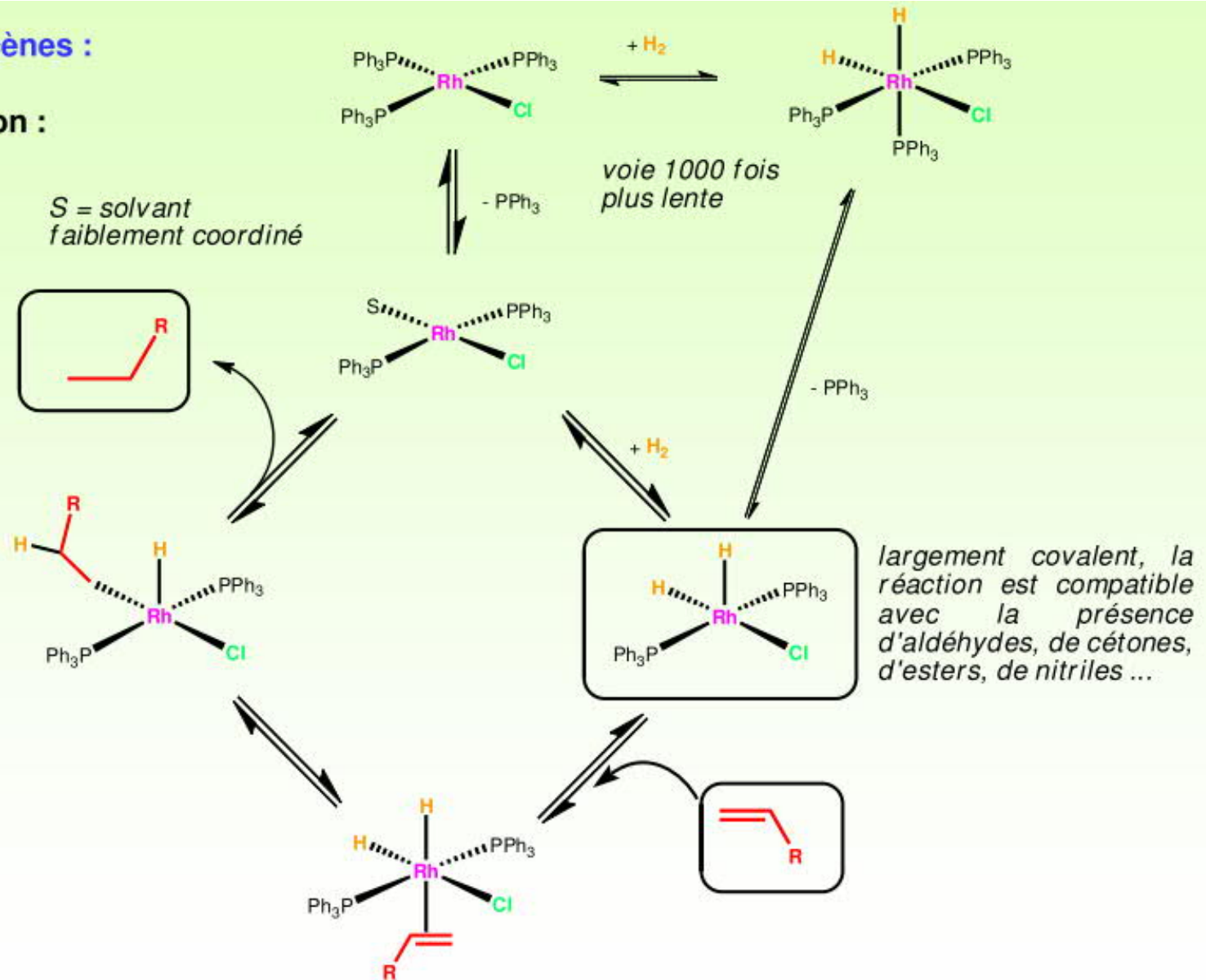
4-Application à l'analyse de cycles catalytiques (exercices)

Dans les cycles catalytiques suivants, préciser la nature de chaque étape. Dans le cas d'étapes oxydantes ou réductrices, préciser le nombre d'oxydation du métal avant et après.

Pour chaque complexe, préciser le nombre d'électrons de valence.

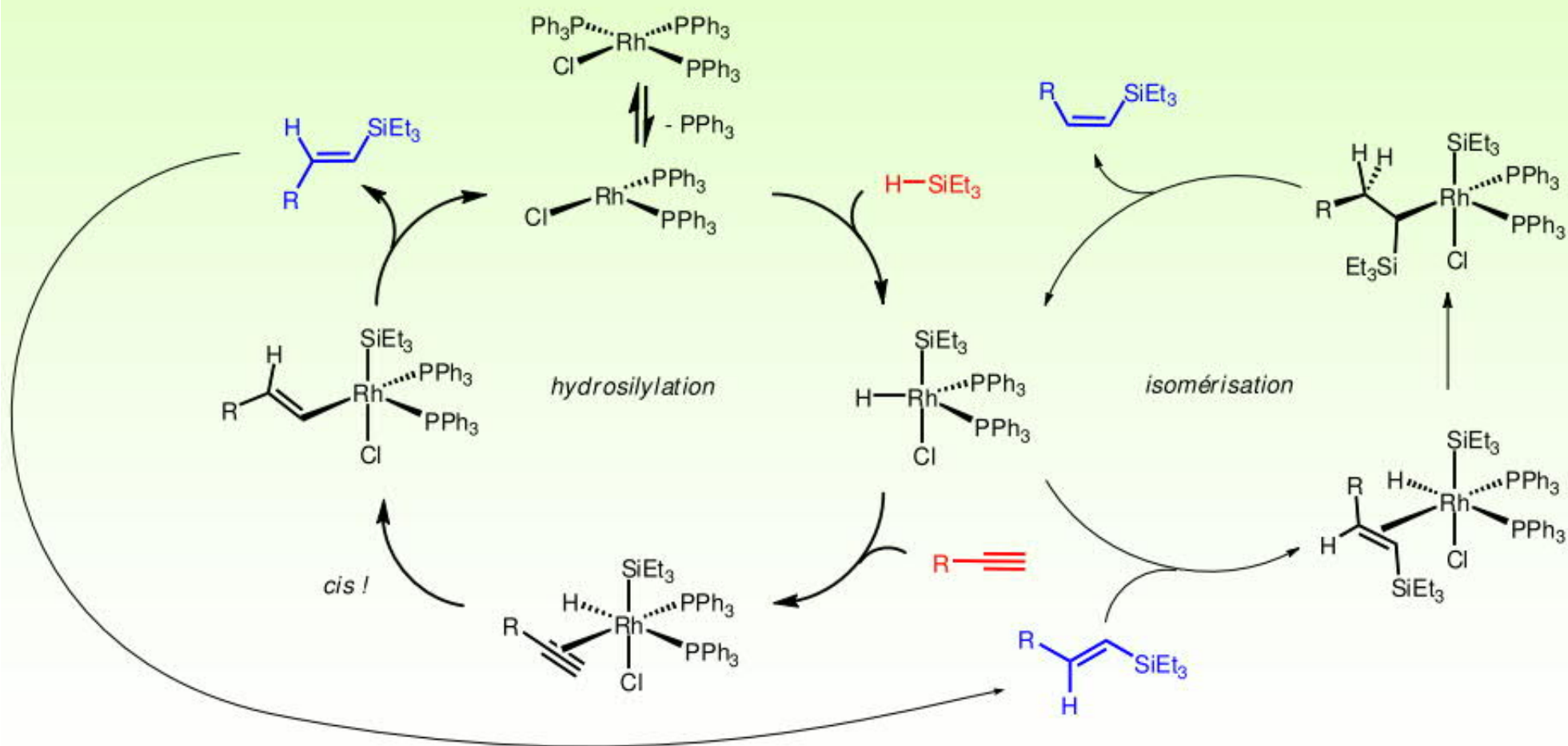
Hydrogénation des alcènes :

Catalyseur de Wilkinson :
 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$

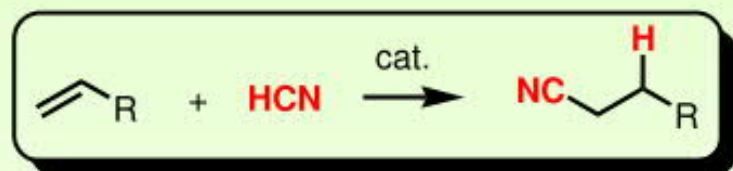


Hydrosilylation des alcènes et des alcynes :

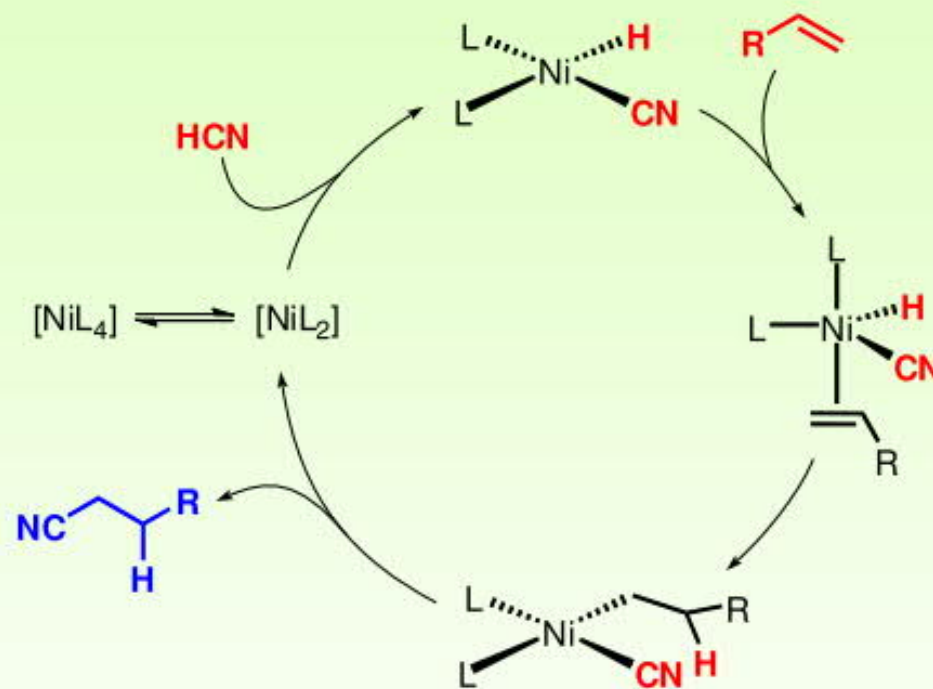
(Parish, 1978)

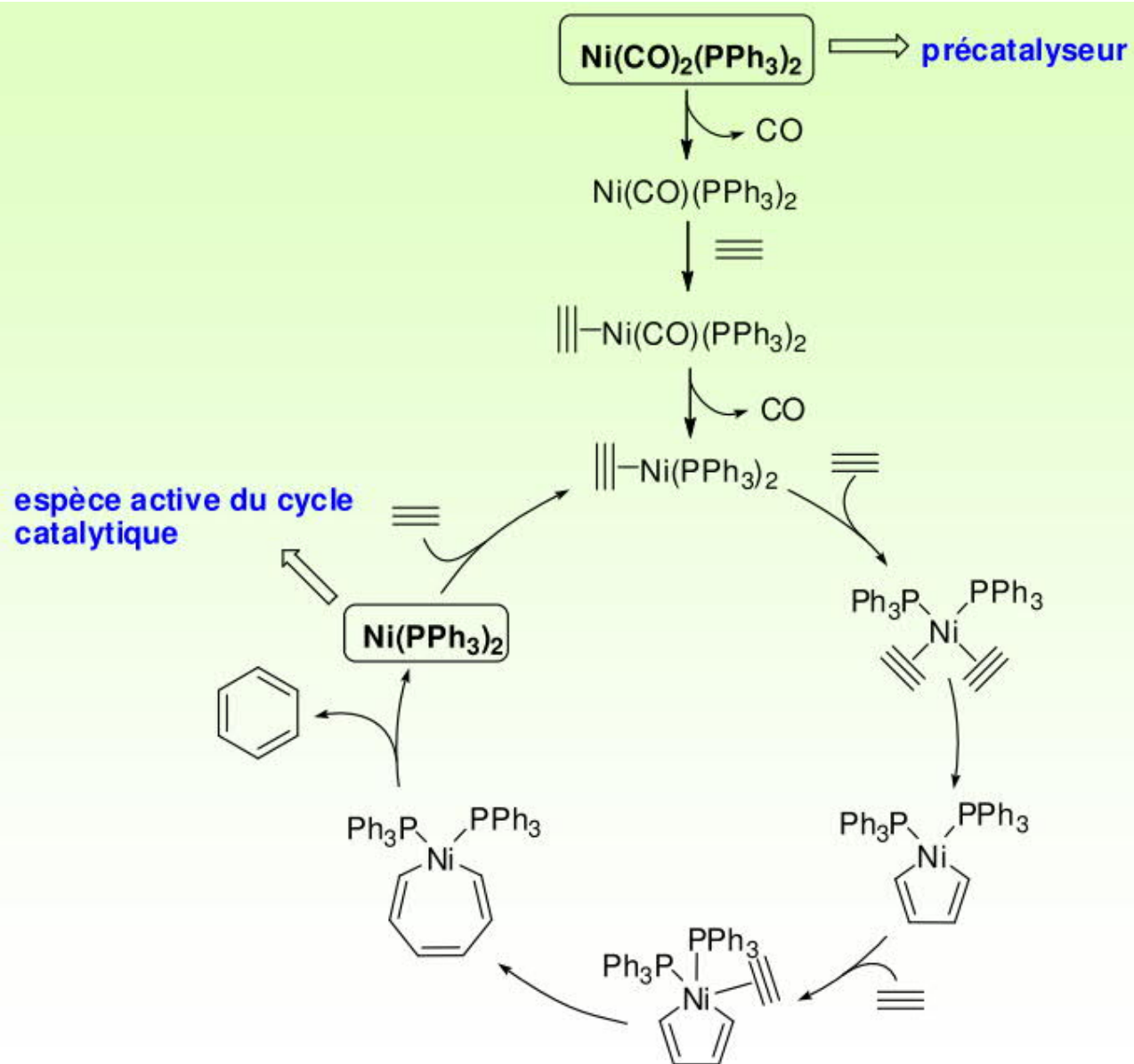


Hydrocyanation des alcènes :



cat. = $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}(-o\text{-Tol})_3)_4]$





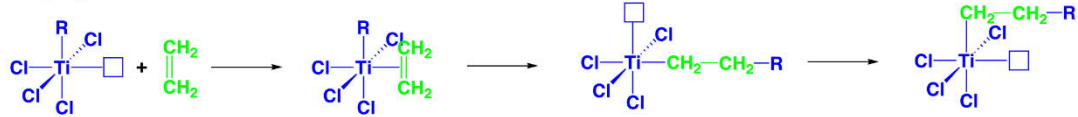
III- POLYMERISATION CATALYTIQUE DES ALCENES

1- Principe de polymérisation catalytique des alcènes

Un procédé très usuel de polymérisation de l'éthylène est la **polymérisation de Ziegler Natta**, à l'aide d'un catalyseur à base de Titane :



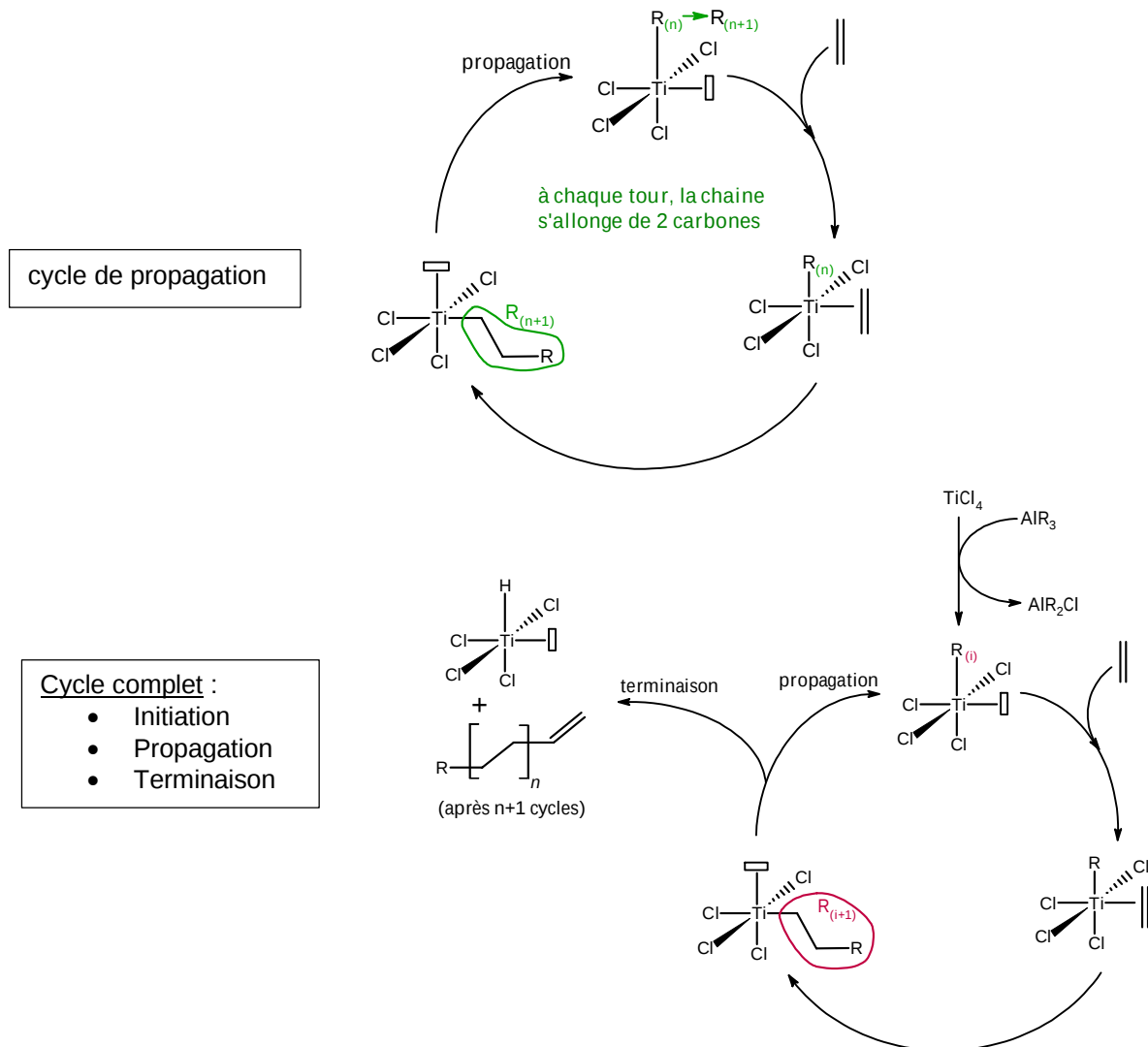
Propagation:



Termination:



Ce mécanisme peut être écrit sous forme d'un cycle catalytique :



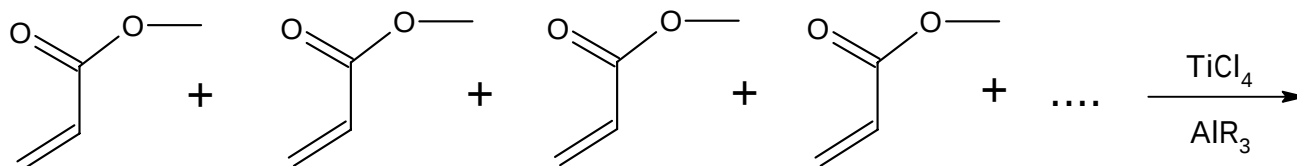
Le bilan de la polymérisation s'écrit donc :



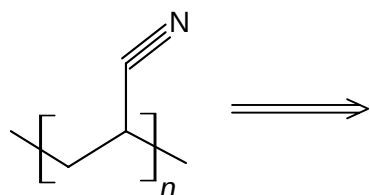
2- Exemples de polymères issus d'alcènes : synthèse et rétrosynthèse

De très nombreux alcènes conduisent à des polymères, obtenus par polymérisation catalytique... ou pas !

Proposer le motif du PMMA, obtenu par polymérisation du propénoate de méthyle (nom commercial : Métacrylate de Methyl en français, ou Methyl Metacrylate en anglais => MMA)

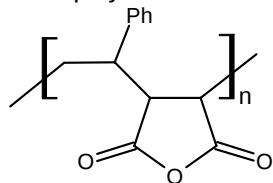


Inversement présenter l'acrylonitrile, monomère conduisant au polyacrylonitrile (PAN) de structure suivante :



La formule complète du polymère est, s'il a été obtenu par polymérisation de Ziegler Natta :

Le copolymère SMA est obtenu par copolymérisation de styrène et de l'anhydride maléique.



En déduire les formules topologiques du styrène et de l'anhydride maléique.
Proposer la structure et le motif du polystyrène (PS) . Même question pour le polyanhydride maléique (PMA)

DOCUMENT :

"Le **chlorure de vinyle** $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ est un gaz incolore, liquide à -14°C sous une pression de 4 bars. Le PVC ou polychlorure de vinyle est utilisable en contact alimentaire et largement utilisé pour les bouteilles d'eau.

On copolymérise le chlorure de vinyle avec de l'**acétate de vinyle** (nom officiel **éthanoate de vinyle**) pour augmenter la solubilité et la facilité de mise en œuvre (on obtient du PVC/VAC).

On copolymérise le chlorure de vinyle avec du **propylène** (nom officiel **propène**), pour obtenir des polymères plus faciles à mettre en œuvre, pour en faire des jouets, du matériel médical (PVC/P)

Les **polyalcools vinyliques (PVAL)** $\text{-(CH}_2\text{-CH(OH)-)}_n\text{-}$ ne peuvent pas être obtenus directement : ils sont obtenus par hydrolyse du polyacétate de vinyle. Les solvants organiques sont sans action sur le PVAL, alors que l'eau le dissout. Par action (partielle) de **butaraldéhyde** (nom officiel **butanal**) sur le PVAL, on obtient des **acétals polyvinyliques**, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les alcools et cétones, utilisés pour la fabrication de films, d'encre et de vernis."

Extraits : "Précis Matières plastiques, propriétés, mise en œuvre, normalisation"
Trotignon, Verdu, Dobracginsky, Piperaud NATHAN

1. Proposer la structure du PVC
2. Par analogie avec la dénomination "chlorure de vinyle", donner la formule topologique de l'acétate de vinyle (nom officiel éthanoate de vinyle).
3. En déduire la formule du PVAC, et celle d'un copolymère PVC/VAC. Justifier que la solubilité de ce copolymère soit supérieure à celle du PVC.
4. Proposer un motif statistique du copolymère PVC/P
5. Expliquer pourquoi les PVAL ne peuvent pas être obtenus par polymérisation directe.
6. Quel est le sous-produit formé lors de l'hydrolyse du PVAC conduisant au PVAL ?
7. Justifier la différence de comportement du PVAL vis à vis des solvants organiques et de l'eau.
8. Proposer le motif statistique d'un acétal polyvinylique, obtenu par action partielle du butaraldéhyde sur du PVAL.