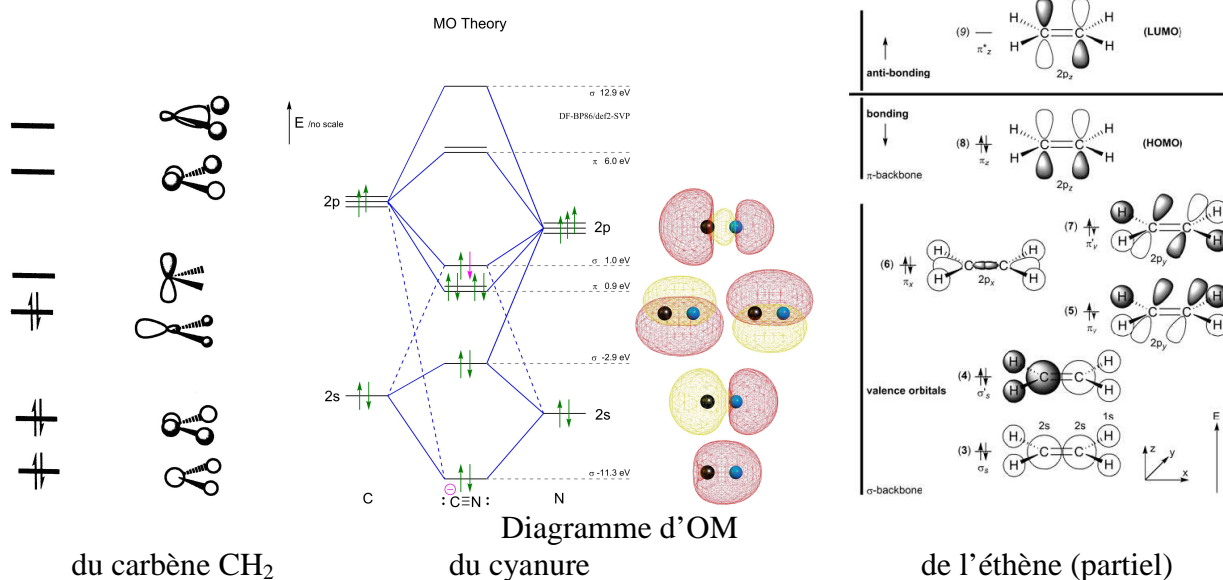


Structure et activité catalytique des complexes métalliques

Données générales :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$; $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Exercice 1 : Propriétés de quelques ligands



On donne ci-dessus les diagrammes d'orbitales moléculaires de trois ligands : le carbène CH_2 , le cyanure et l'éthène. Décrire les propriétés de ces ligands et les caractéristiques de l'interaction ligand-métal dans les complexes de métaux de transition.

Exercice 2 : Étude spectroscopique d'un complexe

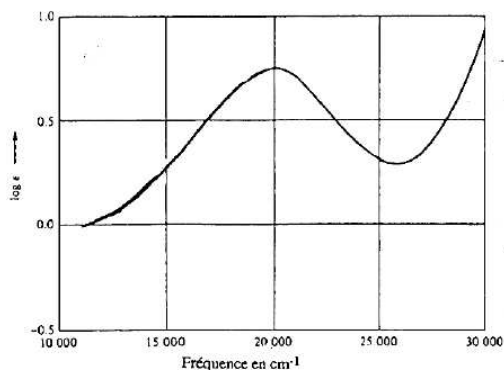
Les complexes $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et CoF_6^{3-} étudiés dans la suite, sont respectivement octaédrique avec tous les électrons appariés et octaédrique avec 4 électrons non appariés. Ils sont isoélectroniques.

On donne les numéros atomiques : $Z(\text{Ti}) = 22$ et $Z(\text{Co}) = 27$.

1. Représenter dans l'espace le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Quel est le degré d'oxydation du cobalt ?
2. Donner et définir la propriété magnétique du complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.
3. Donner le remplissage électronique des OA de l'ion cobalt.
4. Expliquer le terme « isoélectronique ».
5. Effectuer un décompte des électrons des complexes $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ et CoF_6^{3-} .
6. Donner et définir la propriété magnétique du complexe CoF_6^{3-} .

On considère le complexe $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

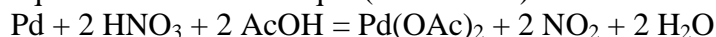
7. Donner la configuration électronique du cation Ti^{3+} ?
 - Le spectre d'absorption dans le domaine du visible d'une solution aqueuse de $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est donné sur la figure ci-dessous :
 8. Comment appelle-t-on la grandeur " portée en ordonnée et quelle est son unité ? Que traduit-elle et de quels paramètres dépend-t-elle ?
 9. À quelle transition électronique peut-on attribuer la bande observée ? Calculer Δ_o en cm^{-1} et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Données : $Z(\text{Ti}) = 22$; $Z(\text{Co}) = 27$



*** difficile

Exercice 3 : Complexes du palladium***

La préparation du diacétate de palladium, noté $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, à partir de mousse de palladium métallique, d'acide nitrique et d'acide éthanoïque (noté AcOH) est réalisée selon :



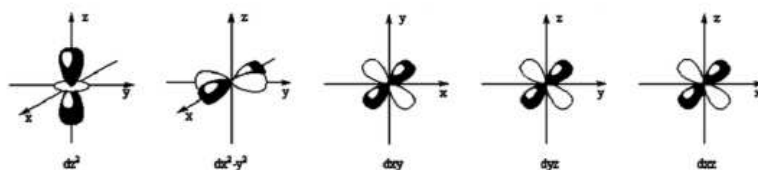
1. À quel bloc de la classification périodique appartient l'élément palladium ($Z = 46$) ?
2. Donner le nombre d'oxydation du palladium métallique.
3. Donner le nombre d'oxydation du palladium dans $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.
4. Décrire la structure de l'ion éthanoate dans le formalisme de Lewis. En déduire que cet ion peut former deux liaisons équivalentes avec un cation métallique. Comment appelle-t-on un tel ligand ?

L'écriture de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ peut être simplifiée en PdL_4 où les 4 ligands L sont identiques et portent la même charge négative.

La géométrie autour du cation métallique peut donc être soit tétraédrique, soit plan-carré.

L'étude de la géométrie plan-carré peut se ramener à celle d'un octaèdre de type PdL_6 dans laquelle 2 ligands auraient été éloignés à l'infini selon l'un des axes, sans modification de la charge globale du complexe. On se propose de construire une partie du diagramme orbitalaire de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en se limitant, en première approximation, à l'analyse du devenir des orbitales d du cation représentées ci-dessous. Les 6 ligands, assimilés à de simples sphères, sont positionnés à égale distance du cation (dont le noyau est l'origine O du repère choisi) suivant les trois axes Ox, Oy, Oz, ce qui entraîne une levée de dégénérescence des orbitales d en deux groupes.

5. Identifier les deux groupes d'orbitales d suite à la levée partielle de dégénérescence. Représenter schématiquement l'évolution énergétique des orbitales d entre l'ion libre et le complexe octaédrique.

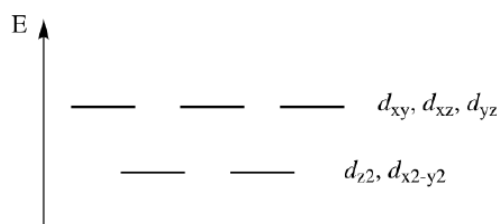


Lors du passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré, les ligands situés selon l'axe Oz sont arbitrairement éloignés à l'infini.

6. Analyser qualitativement la levée de dégénérescence subie à l'intérieur de chaque groupe d'orbitales. Cette levée de dégénérescence est supposée inférieure à celle observée lors du passage à la symétrie octaédrique. Représenter schématiquement le diagramme orbitalaire obtenu pour le cation métallique en géométrie plan-carré.

7. Connaissant la configuration électronique du palladium dans $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, remplir le diagramme orbitalaire précédemment obtenu.

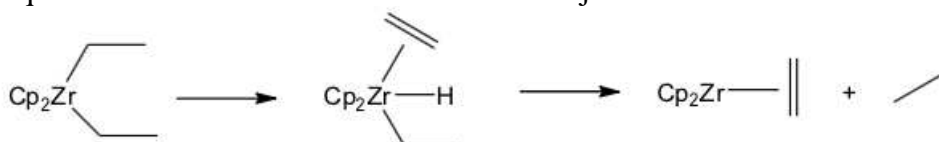
8. Sachant que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ est diamagnétique, conclure quant à la géométrie tétraédrique ou plan-carré de ce composé. Le diagramme orbitalaire (bloc d seulement) du complexe PdL_4 de symétrie tétraédrique est fourni ci-dessous.



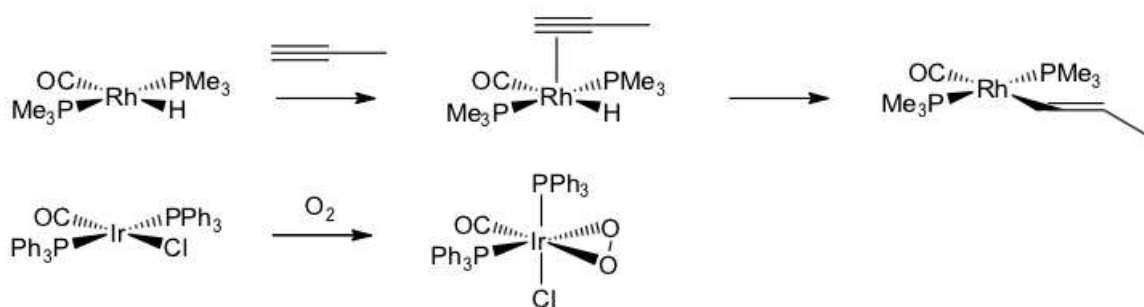
Exercice 4 : Réactions élémentaires

Cp^- est le ligand cyclopentadiényle C_5H_5^- .

1. Indiquer la nature des transformations mises en jeu :

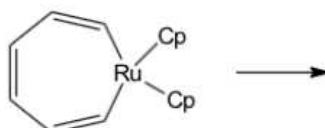


*** difficile



2. Préciser les produits des réactions suivantes :

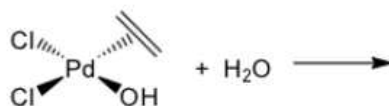
(a) élimination réductrice :



(b) addition oxydante (L : phosphite $P(OR)_3$)



(c) migration 1,2 puis complexation



Exercice 5 : Hydroformylation ***

L'hydroformylation est un procédé industriel développé depuis 1938 et ayant connu une croissance continue depuis, avec une production actuelle de composés variés de l'ordre de la dizaine de millions de tonnes. Les applications de ce procédé sont très diverses selon les composés synthétisés. On précise que le rhodium (0) possède 9 électrons de valence.

1. Quelle est la condition pour qu'un complexe puisse être un bon catalyseur ?

On décrit ci-dessous les différentes étapes d'un cycle catalytique :

- 1^{ère} étape : le complexe plan carré $RhH(CO)(PPh_3)_2$ (complexe A) réagit avec le propène pour former un complexe B plus stable.
- 2^{ème} étape : ce complexe B se réarrange spontanément pour former deux complexes C et C' peu stables dans lesquels la bande CO en infrarouge (2000 cm^{-1}) est peu modifiée.
- 3^{ème} étape : les complexes C et C' réagissent sous une haute pression de CO pour former les complexes D et D' stables. Cette fois-ci une deuxième bande CO apparaît très proche de la première sur les spectres IR de chacun des complexes.
- 4^{ème} étape : les complexes précédents se réarrangent à nouveau pour former les complexes E et E' pour lesquels la spectroscopie IR indique toujours la présence de deux bandes CO mais cette fois-ci l'une d'entre elles est beaucoup plus basse en nombre d'onde.
- 5^{ème} étape : les complexes E et E' réagissent ensuite sous une pression de dihydrogène pour former les complexes F et F' qui régénèrent le complexe A et deux aldéhydes.

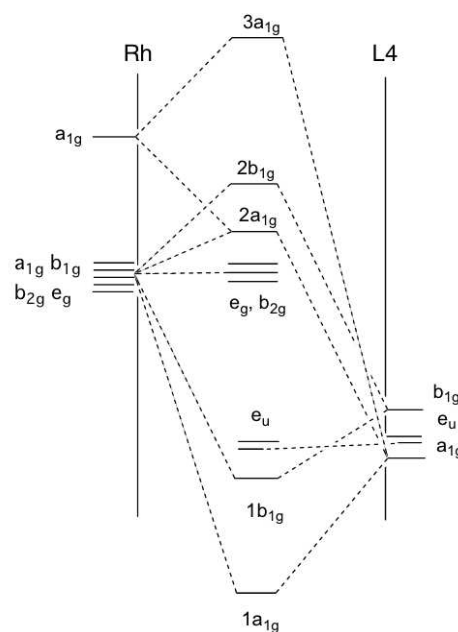
2. Représenter le cycle catalytique et préciser les structures des différents complexes intermédiaires ainsi que des aldéhydes formés.

3. Écrire l'équation de la réaction dont le mécanisme est étudié ici.

4. Nommer les différentes réactions mises en jeu.

- Déterminer le nombre d'électrons de valence ainsi que le nombre d'oxydation du métal dans les différents complexes.
- Expliquer les observations décrites sur les spectres.

On modélise le complexe de rhodium utilisé en étudiant les orbitales moléculaires d'un complexe ML_4 plan carré avec 4 ligands σ -donneurs identiques. On donne ci-contre la construction du diagramme d'orbitales moléculaire simplifié de ce type de complexes.



- Expliquer brièvement en quoi ce diagramme est simplifié par rapport à un diagramme complet du complexe de rhodium étudié.
- Identifier les orbitales du "bloc d" du complexe.
- Déterminer la configuration électronique du complexe $RhH(CO)(PPh_3)_2$.
- On s'intéresse à la fixation d'un alcène modélisé par l'éthène sur le complexe $RhH(CO)(PPh_3)_2$. On suppose que le complexe plan carré est dans le plan xy et que l'alcène approche selon l'axe z.

- Rappeler l'allure schématique des orbitales π et π^* de l'éthène.
- Montrer que l'orbitale π de l'éthène interagit avec une orbitale du bloc d du complexe en schématisant très simplement l'interaction correspondante. Faire de même avec l'orbitale π^* de l'éthène. Quelle est la conséquence de ces interactions pour l'alcène ?

Exercice 6 : Carbonylation du méthanol

Le méthanol, produit à partir du « gaz de synthèse » (mélange $CO + H_2$) par catalyse hétérogène, est transformé en acide acétique, à hauteur de plus d'un million de tonnes par an. C'est la voie la plus économique de synthèse de l'acide acétique (les autres voies étant l'oxydation de l'éthanal obtenu par oxydation de l'éthène selon le procédé Wacker et l'oxydation de coupes pétrolières en C4). L'acide acétique est utilisé dans la synthèse d'esters dont certains sont des précurseurs de polymères (acétate de vinyle, 45% de l'acide acétique produit), de l'anhydride acétique utilisé pour fabriquer l'acétate de cellulose et l'aspirine...

Le procédé le plus courant depuis 1966 (procédé Monsanto) utilise un catalyseur à base de rhodium. Un procédé plus intéressant d'un point de vue économique et environnemental, le procédé Cativa, se développe depuis 1996. Le cycle catalytique est représenté ci-dessous :

Différents composés de l'iridium peuvent être introduits dans le mélange réactionnel pour ce procédé, dont par exemple le triiodure d'iridium IrI_3 cité dans un des brevets.

- Compléter le cycle catalytique : espèces manquantes, nom des réactions, nombre d'oxydation du métal dans les différents complexes.
- Expliquer sur cet exemple la distinction entre précurseur du catalyseur et catalyseur.
- Écrire l'équation modélisant la transformation catalysée par ce procédé.
- Expliquer en quoi le catalyseur facilite la réaction étudiée.
- Quel autre procédé d'obtention de l'acide acétique connaissez-vous ?

