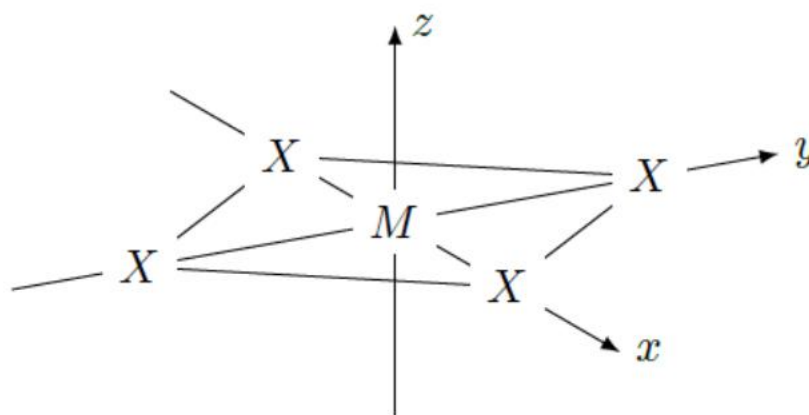


Le procédé Wacker

Le complexe PdCl_4^{2-} joue un rôle essentiel dans le procédé Wacker et dans un certain nombre d'autres cycles catalytiques. Les solutions aqueuses contenant ce complexe sont aussi utilisées dans la préparation de nombreux complexes par substitutions successives des anions chlorure.

Le complexe PdCl_4^{2-} présente une géométrie plan carré dont on se propose d'étudier la réactivité à partir du diagramme d'orbitales moléculaires (OM) obtenu par la méthode des fragments. Les axes des x et des y passent par le métal et deux ligands chlorure opposés et l'axe z est perpendiculaire au plan de la structure passant par le métal comme représenté en ci-après. On suppose que les ions chlorure sont des ligands σ donneurs n'intervenant que par une seule orbitale atomique (OA) dans la formation du complexe.

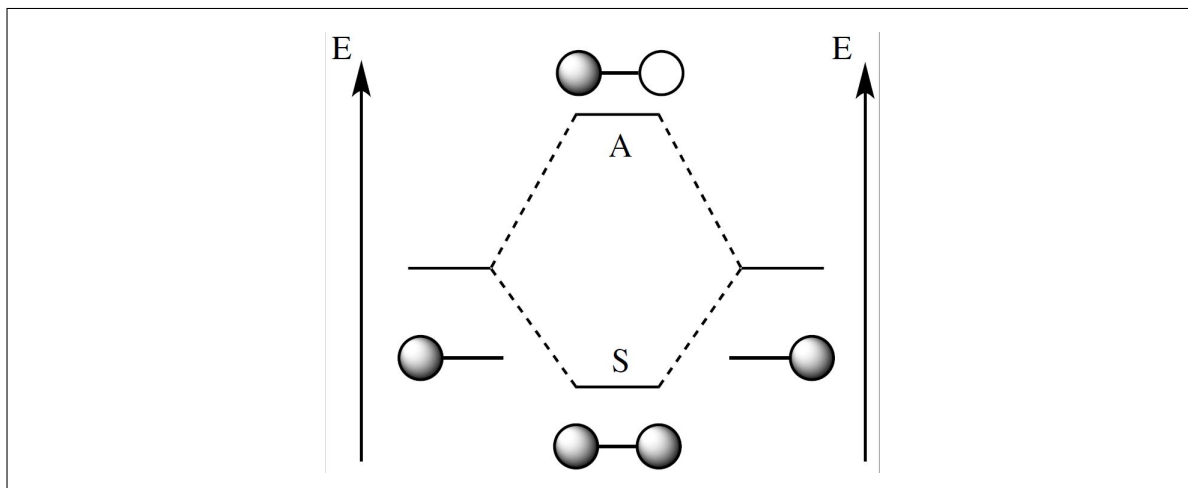


1. Quel est le nombre d'électrons de valence du palladium dans le complexe PdCl_4^{2-} ?

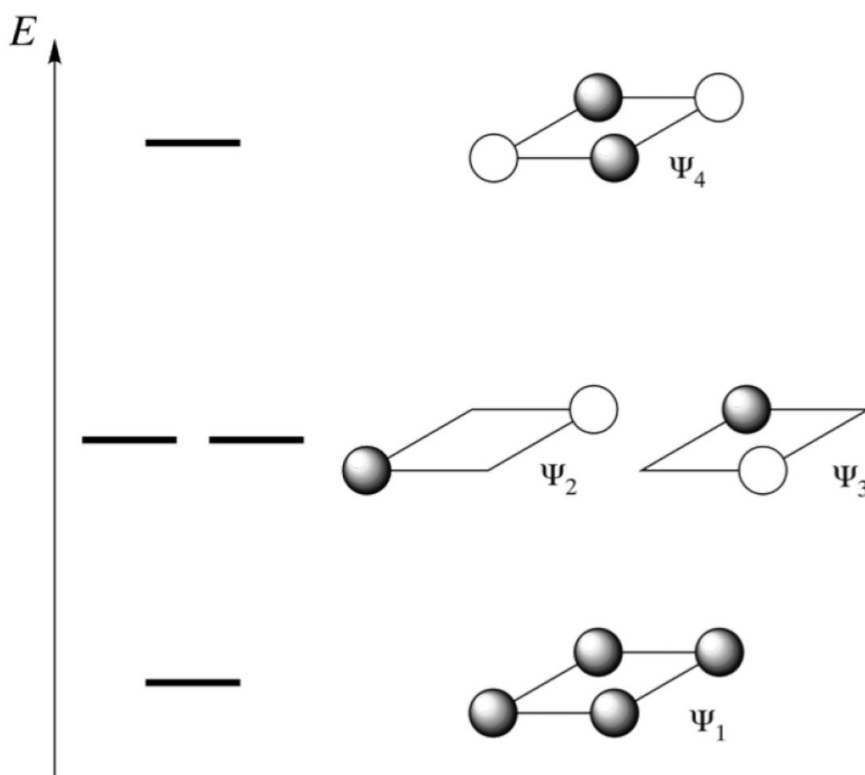
Solution: PdCl_4^{2-} se dissocie formellement en $\text{Pd}^{2+} + 4 \text{Cl}^-$. Pd^{2+} apporte donc 8 électrons de valence d'après sa configuration électronique.

2. Représenter le diagramme d'orbitales moléculaires de X_2 obtenu par la combinaison de deux orbitales atomiques identiques de X. On supposera, par souci de simplification, ces orbitales atomiques sphériques. On indiquera la lettre S pour Symétrique ou A pour Antisymétrique pour les orbitales moléculaires obtenues.

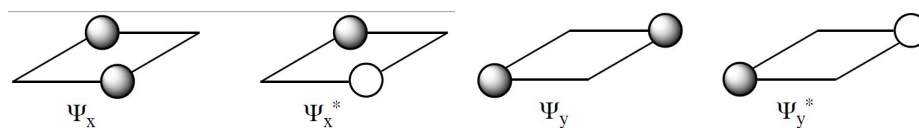
Solution:



Le diagramme d'orbitales moléculaires d'un fragment plan carré X_4 obtenu par la combinaison de quatre orbitales atomiques sphériques identiques est représenté ci-après.



3. Extraire de ce diagramme les OM diatomiques X_2 qui interagissent lors de la formation du fragment X_4 . Ces OM diatomiques X_2 seront notées Ψ_x , Ψ_x^* , Ψ_y et Ψ_y^* et représentées sur la copie à partir du système d'axes défini précédemment.

Solution:

4. Justifier les interactions entre OM diatomiques X_2 en complétant le tableau 1 (à reproduire) par les lettres S ou A pour indiquer la symétrie ou l'antisymétrie par rapport aux plans xz et yz.

Orbitale	Ψ_x	Ψ_x^*	Ψ_y	Ψ_y^*
Plan xMz				
Plan yMz				

Solution:

Orbitale	Ψ_x	Ψ_x^*	Ψ_y	Ψ_y^*
Plan xMz	S	S	S	A
Plan yMz	S	A	S	S

On étudie maintenant les interactions entre les orbitales atomiques d du métal M et les orbitales du fragment MX_4 .

On suppose que chaque ligand apporte deux électrons dans la formation du complexe. Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe MX_4 , obtenu par la méthode des fragments à partir des interactions entre les orbitales atomiques 4d, 5s et 5p du métal M et les orbitales du fragment X_4 précédent, est représenté figure 4.

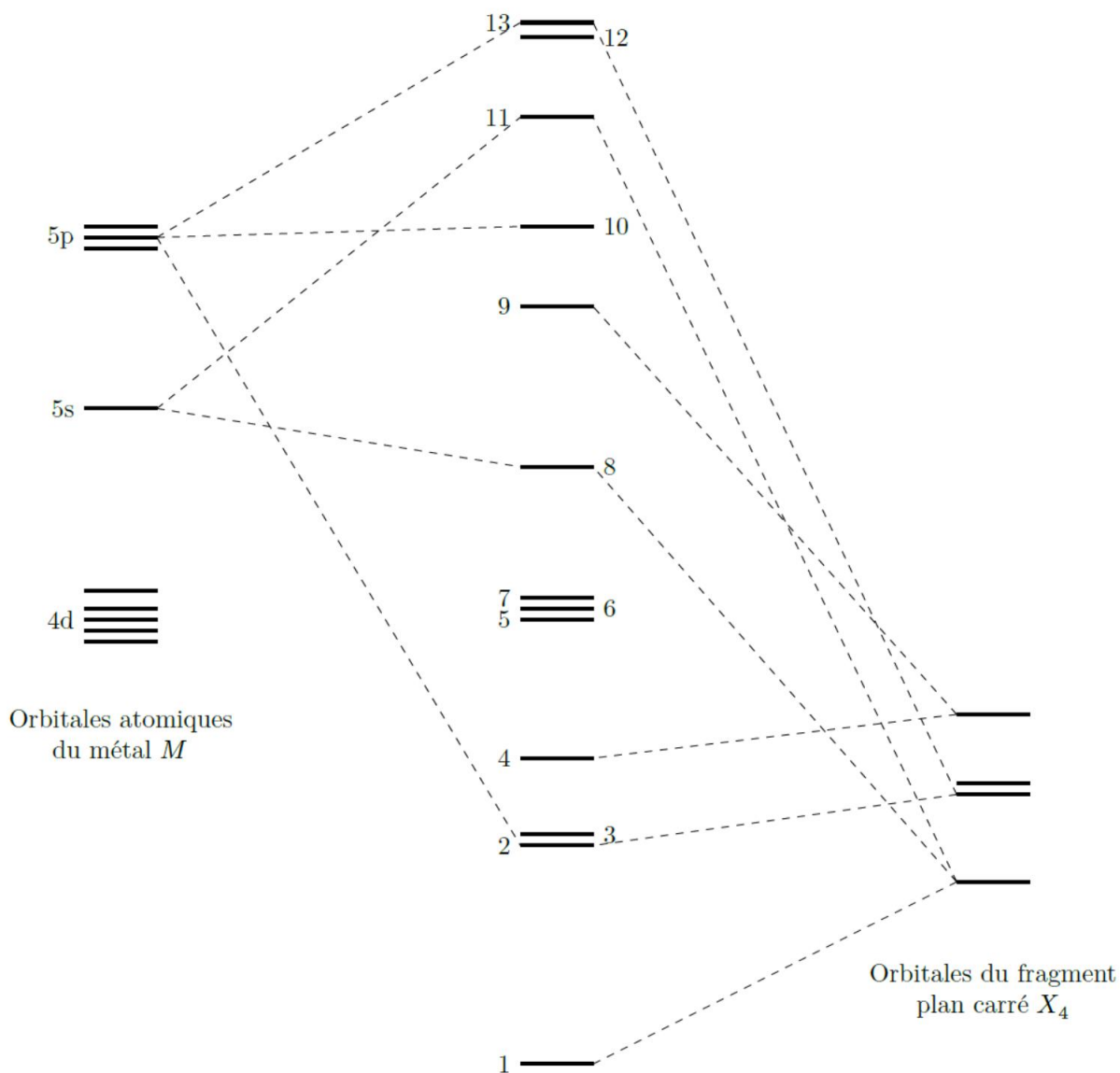


Figure 4

5. Déterminer la nature des orbitales d du métal qui interagissent avec les orbitales du fragment X_4 (notées par ordre d'énergie croissante Ψ_1 , Ψ_2 et Ψ_3 qui sont dégénérées et Ψ_4). Compléter le tableau 2 (à reproduire) en indiquant dans les cases correspondantes le mot "oui" si les orbitales interagissent ou en laissant les cases vides si les orbitales n'interagissent pas.

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
Ψ_1					
Ψ_2					
Ψ_3					
Ψ_4					

Solution:

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
Ψ_1					oui
Ψ_2					
Ψ_3					
Ψ_4				oui	

6. Les complexes plans carrés à seize électrons ont une stabilité maximale. Proposer une interprétation à cette propriété.

Solution: Peupler les orbitales moléculaires 1 à 8 du complexe, liantes, revient à diminuer l'énergie électronique globale, alors que peupler l'orbitale 9 fait à nouveau augmenter l'énergie. C'est pour cela que la stabilité maximale est atteinte pour les complexes à 16 électrons (deux électrons dans chacune des huit orbitales)

7. Identifier, dans ce cas de stabilité maximale, les orbitales frontalières du complexe MX_4 .

Solution: L'orbitale plus haute occupée est alors la 8, la basse vacante est la 9.

8. Extraire du diagramme d'énergie et représenter qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires du groupe d contenant les 5 OM où les OA d du métal sont les plus contributives (ce groupe comprend donc entre autres les orbitales frontalières).

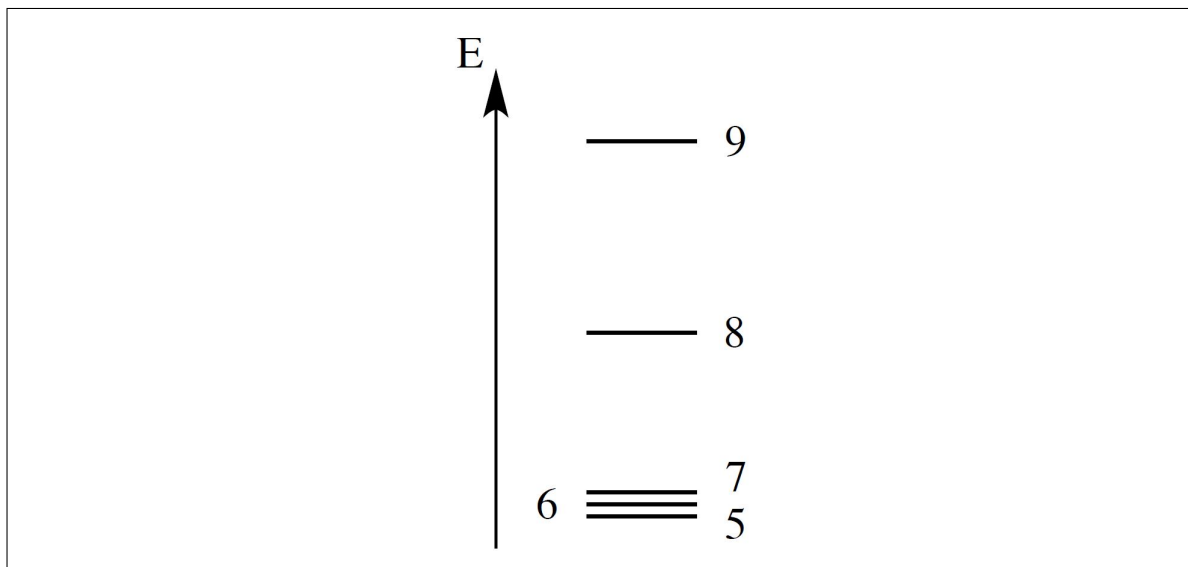
Solution:

Ψ_2 et Ψ_3 interagissent avec $4p_x$ et $4p_y$, pour conduire aux orbitales 2, 3, 12 et 13.

Ψ_1 interagit avec $5s$ et $4d_{z^2}$ pour conduire aux orbitales 1, 8 et 11.

Ψ_4 interagit avec $4d_{x^2-y^2}$ pour conduire aux orbitales 4 et 9.

Les orbitales $4d_{xy}$, $4d_{xz}$ et $4d_{yz}$ sont inchangées (orbitales 5, 6 et 7), ainsi que l'orbitale $5p_z$ (orbitale 10).



9. Expliquer pourquoi les complexes de ce type réagissent avec des substrats électrophiles perpendiculairement au plan du complexe.

Solution: Les complexes réagissent avec substrats électrophiles en interagissant par leur HO, c'est-à-dire l'orbitale 8. Celle-ci est principalement développée sur l'orbitale d_z^2 du métal, dont les deux lobes pointent perpendiculairement au plan de la molécule. Le recouvrement maximal pendant l'approche impose donc une géométrie perpendiculaire au plan du complexe.

Données à 298 K.

Extrait du tableau périodique (masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, masses volumiques en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Numéro atomique	1	6	7	8	12	30	53
Symbole	H	C	N	O	Mg	Zn	I
Masse molaire	1,01	12,0	14,0	16,0	24,3	65,4	127
Masse volumique					1,74	7,13	

26	27	28	29
Fe	Co	Ni	Cu
55,8	58,9	58,7	63,5
7,9	8,9	8,9	8,9
44	45	46	47
Ru	Rh	Pd	Ag
101	103	106	108
12,1	12,4	12,0	10,5
76	77	78	79
Os	Ir	Pt	Au
190	192	195	197
22,6	22,6	21,5	19,3