

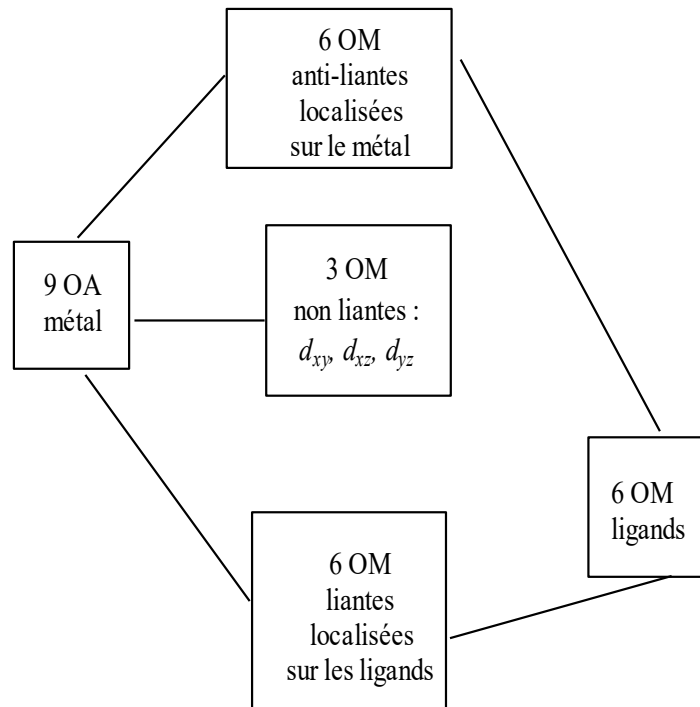
Chimie quantique

Chapitre 5 : Activité catalytique des complexes

Savoir	Savoir faire
Caractéristiques du complexe : nombre d'électrons, nombre d'oxydations	Déterminer le nombre d'oxydation du métal ainsi que le nombre d'électrons du complexe
Étapes des cycles catalytiques	Identifier les étapes, identifier le catalyseur et le précurseur du catalyseur, établir l'équation-bilan d'un cycle
Polymérisation des alcènes	Déterminer le motif du polymère formé

I) Caractéristiques des complexes

1) Electrons de valence du métal



Réactivité des complexes à 18 électrons : En raison du caractère défavorable lié au peuplement d'orbitales anti-liantes, il est rare d'observer un complexe octaédrique avec plus de **18 électrons de valence**.

Décompte des électrons : on tient compte :

- des électrons de valence du métal,
- le nombre de ligand multiplié par deux (un ligand partage un doublet d'électrons avec le métal).

Exemple : complexe hexacyanoferrate(II) ($Z_{Fe} = 26$).

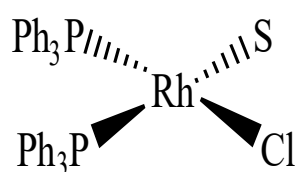
2) Nombres d'oxydation

Détermination du nombre d'oxydation du métal : on effectue une rupture hétérolytique de toutes les liaisons métal-ligand en affectant aux ligands les électrons des liaisons.

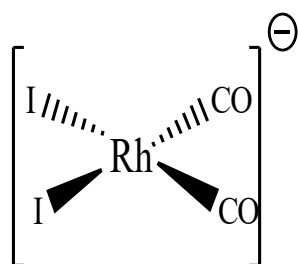
On distingue deux types de ligands :

- **les ligands X radicalaires** : ils se lient par un électron au métal : H, Cl, CH₃... → **ils modifient le n.o. du métal**
- **les ligands L** : ils se lient par un doublet au métal : alcènes, eau, ammoniac.... → **ils ne modifient pas le n.o. du métal**

Exemples :

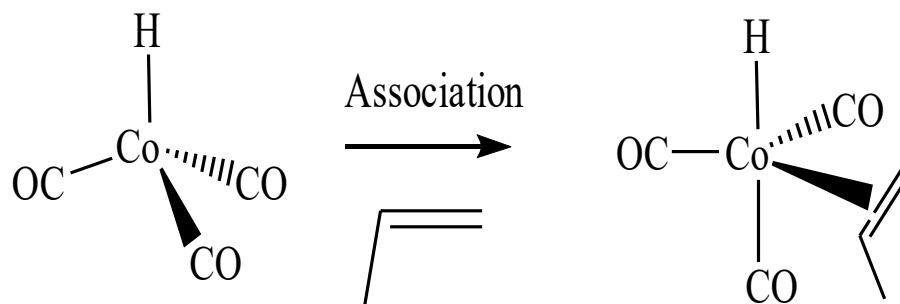


S est un solvant comme H₂O



II) Réactivité des complexes

1) Association de ligands



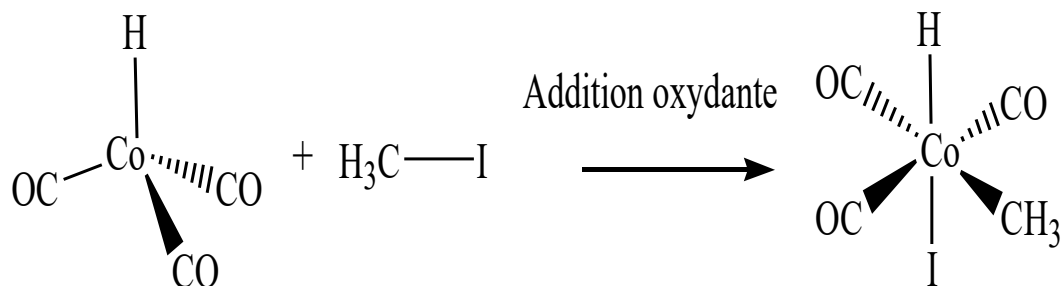
Dans cette étape, on observe la **coordination** d'un nouveau ligand sur le métal.

Variation du nombre de ligands :

Variation du nombre d'oxydation du métal :

On a également les réactions de départ de ligands et d'échange de ligands :

2) Addition oxydante

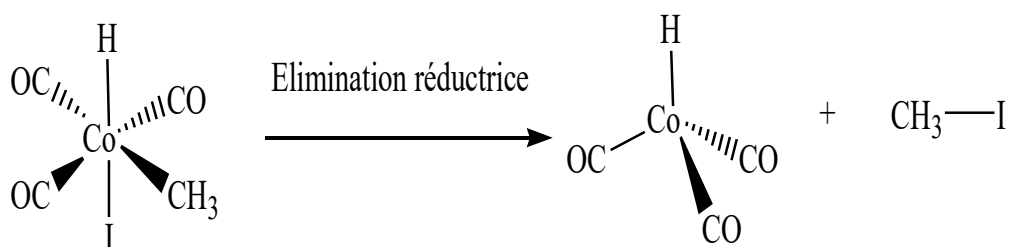


Etape au cours de laquelle une entité A-B se scinde en deux et se fixe au centre métallique par deux liaisons métal-ligand : M-A et M-B.

Variation du nombre de ligands :

Variation du nombre d'oxydation du métal :

3) Elimination réductrice

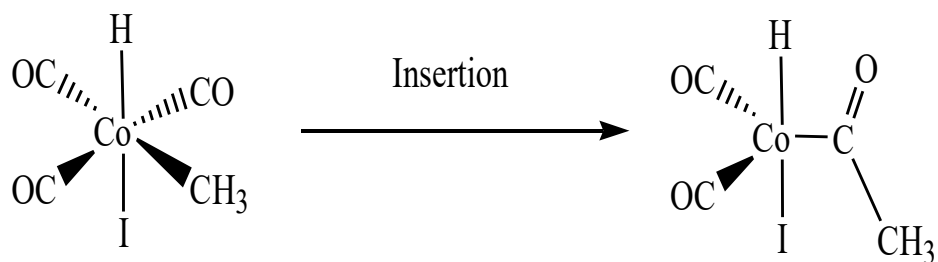


Etape au cours de laquelle deux ligands A et B se séparent du métal pour se lier entre eux et former l'entité A-B. D'un point de vue formel, c'est l'opposé d'une addition oxydante.

Variation du nombre de ligands :

Variation du nombre d'oxydation du métal :

4) Insertion



Etape au cours de laquelle un ligand insaturé A=B s'insère au sein d'une liaison M-Ligand existante.

Variation du nombre de ligands :

Variation du nombre d'oxydation du métal :

5) Désinsertion



Il s'agit de l'étape inverse de l'insertion.

Variation du nombre de ligands :

Variation du nombre d'oxydation du métal :

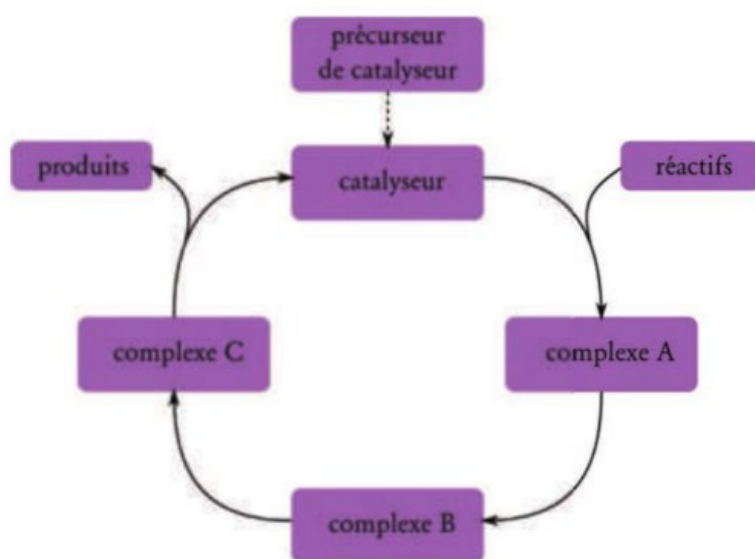
III) Cycles catalytiques

1) Structure générale des cycles catalytiques

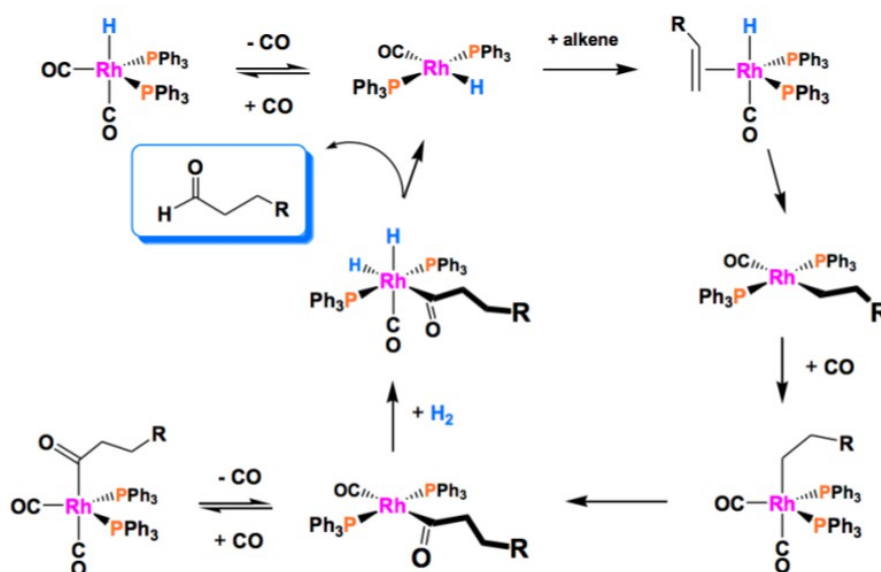
Le cycle catalytique rend compte des modifications subies par le catalyseur au cours de la réaction ce qui diffère de l'écriture habituelle des mécanismes en chimie organique où l'attention est portée sur les modifications de structure du substrat.

Cycle catalytique : Mode de représentation des étapes élémentaires auxquelles est soumis le catalyseur au cours de la transformation chimique qu'il permet d'accélérer. Sa régénération implique un processus cyclique.

Le catalyseur est généralement introduit dans le milieu réactionnel sous sa forme d'une molécule « précurseur » qui devient le catalyseur après une première étape de réaction. Le précurseur n'est pas régénéré en fin de réaction, au contraire du catalyseur.



Exemple : Procédé oxo



L'équation-bilan d'un cycle catalytique est déterminé en faisant le bilan des entrées et des sorties du cycle.

Exemple : Déterminer l'équation-bilan du procédé oxo.

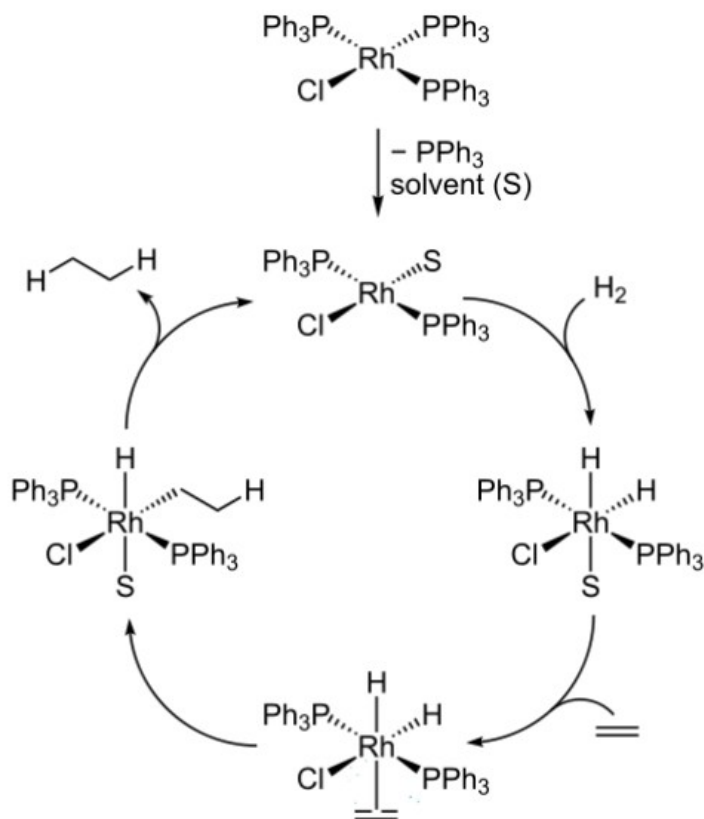
2) Etude de cycles catalytiques

L'analyse de cycles (nécessairement fournis par les énoncés des épreuves) se limite à pouvoir :

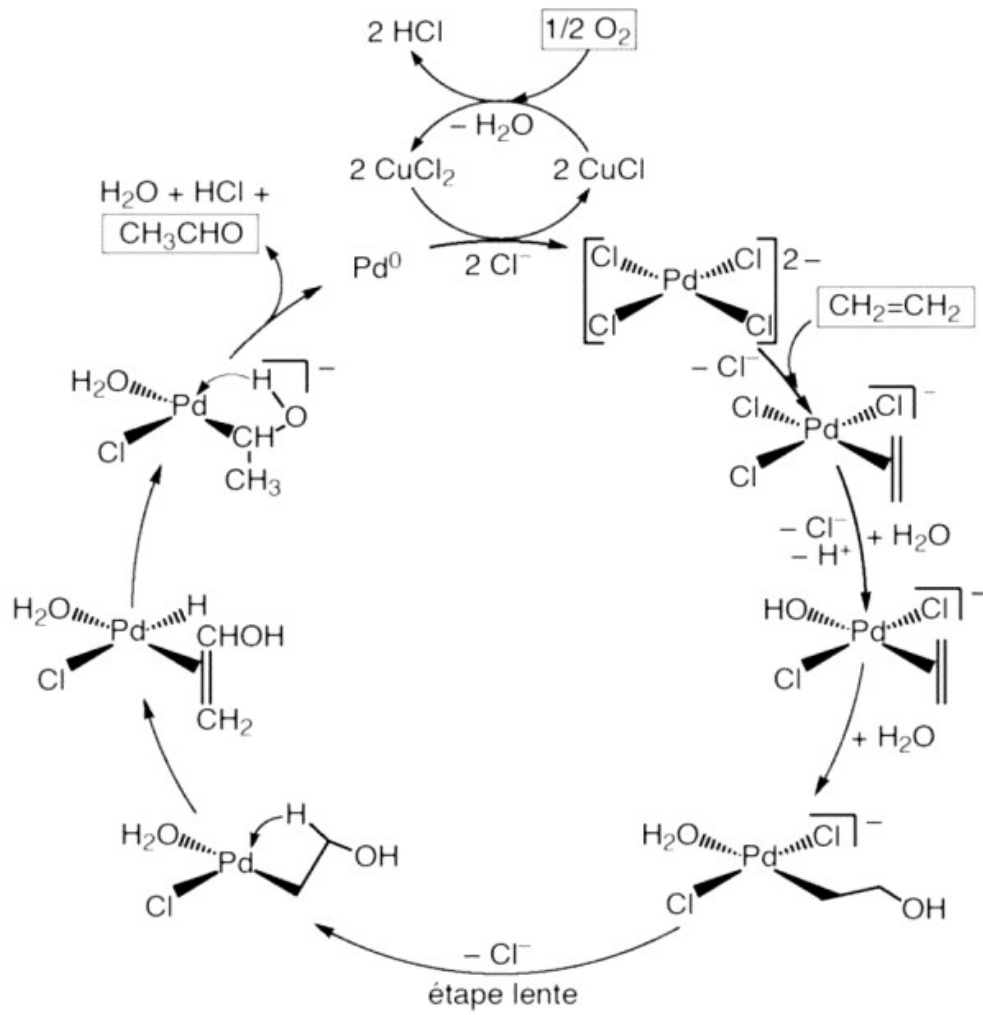
- Reconnaître les étapes élémentaires d'un cycle
- Etablir l'équation de la réaction catalysée
- Evaluer les variations du nombre d'oxydation du centre métallique.

Exemples :

- Hydrogénation des dérivés éthyléniques

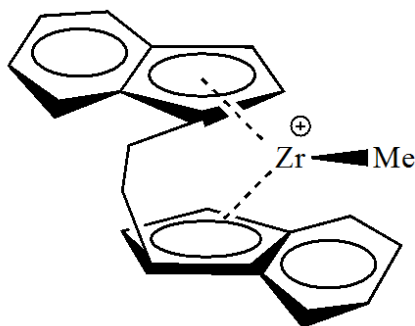


- Procédé Wacker

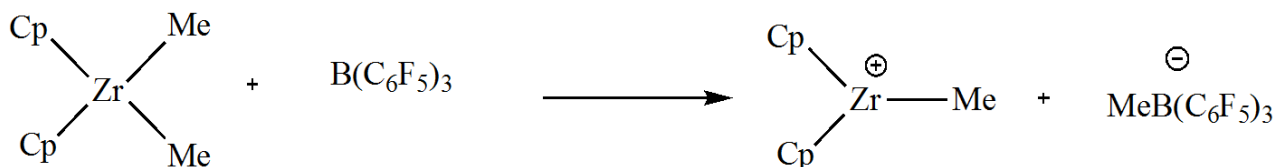


3) Polymérisation des alcènes

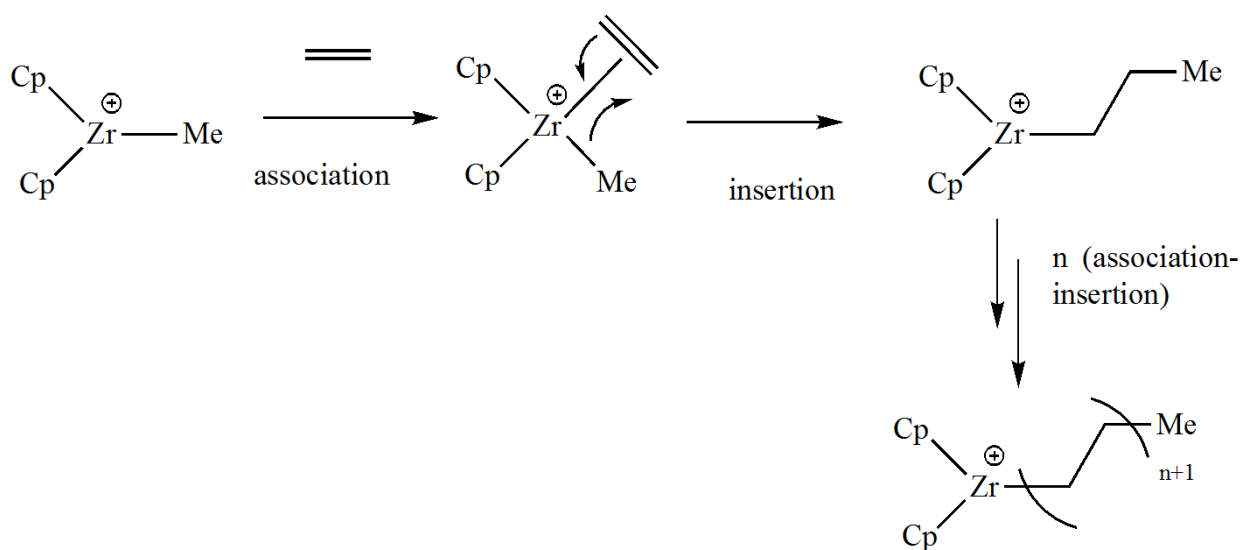
La **polymérisation des alcènes par coordination** en phase homogène est devenue possible dans les années 1970 avec le catalyseur de Kaminsky. On utilise des catalyseurs au zirconium dont un exemple est présenté ci-dessous.



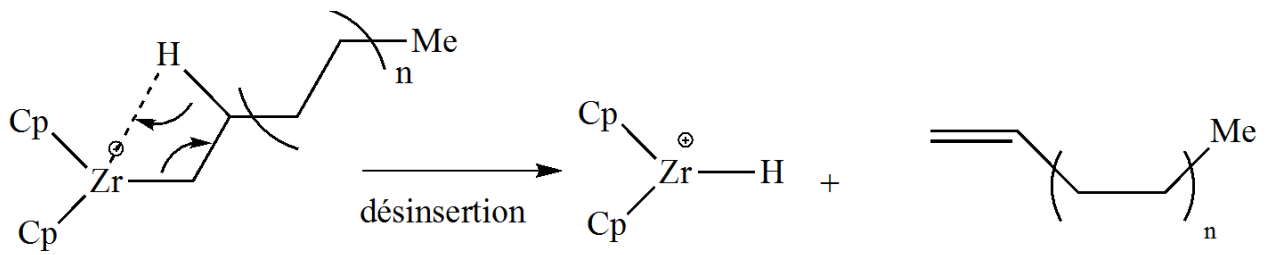
La première étape est l'**activation du pré-catalyseur** pour former l'espèce active. On utilise un acide de Lewis de type borane ou aluminoxane. On note Cp le ligand cyclopentadiène.



La polymérisation est possible par une succession d'étapes de coordination de l'alcène suivie d'une étape d'insertion. Ces étapes constituent la **propagation**.



Finalement, le polymère est obtenu après la **terminaison** par une réaction de désinsertion.



En résumé pour une polymérisation :

- activation :

- propagation :

- terminaison :