

Partie 3 Chapitre 5. OME, applications et cycles catalytiques.

I / Généralités

1) Géométrie on parlera de ML_n $n=4,5,6$.

ML_6 : geom octaédrique, bipyr à base \square (le \oplus fréquent)

ML_5 : pyramide à base \square

ML_4 : \rightarrow VSEPR prévoit tétraédrique (ok peu ligands volumineux) \rightarrow si \exists stabilisat e^- , plan carré. \rightarrow isomérisme cis trans: $\begin{array}{c} L_1 \\ | \\ -M-L_2 \\ | \\ L_3 \end{array} / \begin{array}{c} L_1 \\ | \\ -M \\ | \\ L_3 \end{array}$

2) Décompte des électrons dans le CE , mbox de MEC.

\hookrightarrow modèle ionique nuplons $M-L$ (en général $\chi(M) < \chi(L)$).

\exists 2 types de Ligands: . anioniques \times . $M-X \rightarrow M^+ + X^-$

Ex: $Cl^-, CN^-, H^-, R^-, \dots$ Δ $O^{2-}, Cp = \begin{array}{c} \text{aromatique (4nt?)} \\ \text{mo} = +I \\ \text{L} \rightarrow 6e^- \end{array}$

$\hookrightarrow 2e^-$ chacun $\hookrightarrow 4e^-$

. neutres L $ML \rightarrow n+2$ $\hookrightarrow 6e^-$

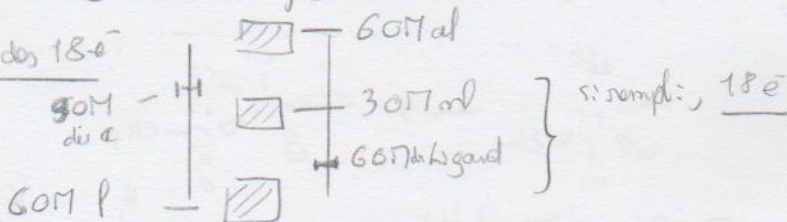
Ex: $H_2O, NH_3, CO, =, PPh_3, H_2, O_2$

mo du métal CE : décomp en ion: $[Fe(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + 6NH_3$

mb e^- CE : ① chaq ligand apporte $2e^-$ (sauf except^o O_2 et Cp (4et6)).

② métal: confis e^- et mo \rightarrow e^- de la CValence. ("en d⁶")

3) Règle des $18e^-$



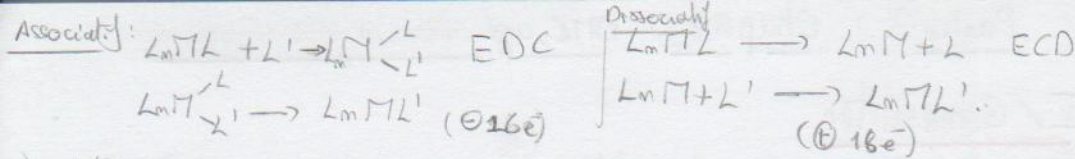
régle qualitative, $\exists CE \neq 18e^-$ (au $20e^-$, plus rare)

II / Les processus élémentaires

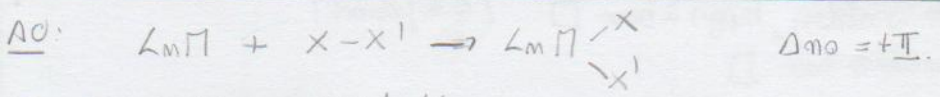
1) Réaction de substitution de Ligands $L_n M-L + L' = L_n M L' + L$

$\Delta mo = 0$. Ligand neutre \leftrightarrow Ligand neutre

\exists 2 mécanismes limités, associatif et dissociatif, le \oplus probable donné par $MECE$.



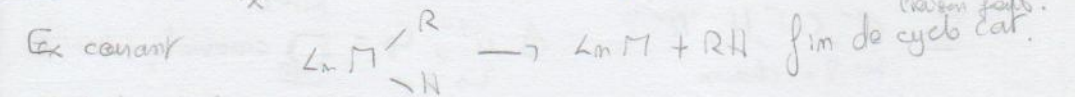
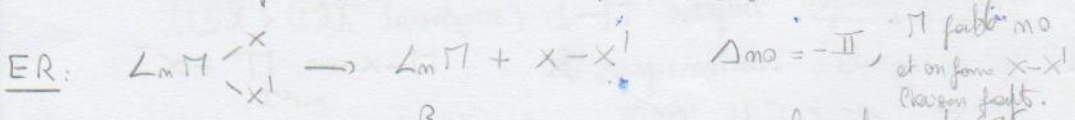
2) Addition oxydante (AO) et élimination réductrice (ER), $\Delta no = \pm II$



peu C à $\ominus 1e^-$; mo (M) faible

Ex: $X-X' = N-H, R-X$ (synthèse de $R(N)X$).

Rmq: molécules symm \rightarrow en général cis addit° p/méca concerté (3 centres)
 polaires \rightarrow trans addit° p/méca S_N2.

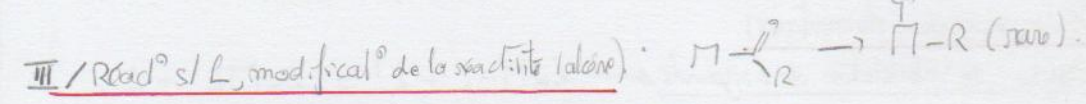
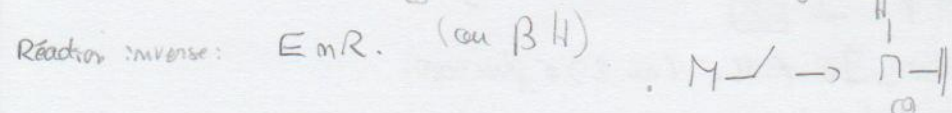
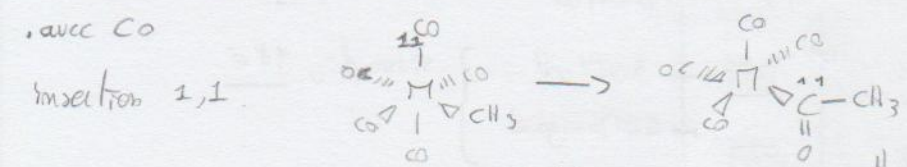
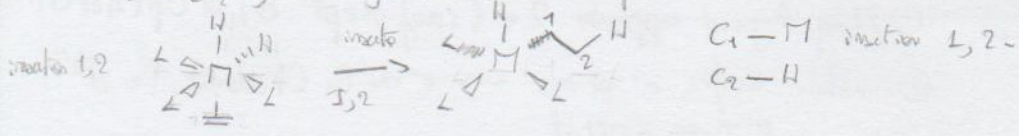


R et H sont cis en général.

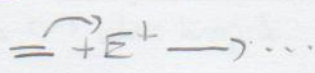
3) Insertion (non cis) et désinsertion (ou éliminal non réductrice), $\Delta no = 0$

\exists 2 types principales: insertion de $=$ et dérivés, insertion de CO.

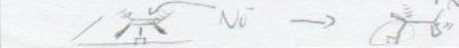
avec $X = CH_2$, si ligands en cis dans la sph. de coord. de M.



= non liés M = nucléophil



= C^e avec MLs = électrophil: Ab : ananti p/in au centre métall.



IV / Etude d'un cycle catalytique

Exemple: hydrogénéation des alcènes en catalyse hétérogène.

Idee/principe: réunir les réactifs (H_2 et $=$) dans la sphère de coordination du métal

Δ Favorable diff. entre le catalyseur (régénéré) et le précurseur d'ici celui (qui ne l'est pas).

→ Méthode:

- mo (MET)
- mer (EC)
- nature des étapes

→ Equation bilan d'un cycle:

$I < \text{entre}$ - - - -

$I > \text{sort}$ - - -

EB - - -