

LC 42 : Propriétés des complexes des métaux de transition.

Niveau : L2

- Prérequis :
- Modèle du champ des ligands, ligand σ -donneur (L2)
 - Complexes : calculs de NEV et de DO, formalisme de Green (L2)
 - Spectroscopie : absorption de photon (L1)
 - Hydrogénation des alcènes ; catalyse hétérogène (L2)

Intro péda : → cours de niveau L2 dans un module sur les complexes.

→ Avant : champ des ligands ⇒ levé de dégénérescence de O_h d du métal.

→ Maintenant : explication des propriétés physicochimiques :

→ Choix : On se limite aux complexes octaédriques pour l'étude des propriétés physiques.

→ Illustration :

Objectif : illustration du modèle théorique du champ de ligand.

TD : Etude des propriétés de complexes tétraédriques
étude d'autres cycle catalytique.

TP : couplage au palladium et au cuivre
synthèse de complexe magnétique.

Intro: → 1893: A. Werner propose pour la 1^{er} fois une structure pour les complexes ⇒ PN en 1913

↳ atome central étant un métal de transition entouré de ligands neutres ou ioniques

→ Mais complexes utilisés bien avant dans les pigments notamment car propriétés optiques très riches

- Objectif:
- Comprendre les propriétés des complexes grâce au modèle du champ des ligands.
 - Comprendre leur activité en synthèse organique.

I. Propriétés optiques physiques des complexes de métaux de transition.

A) Champ des ligands et origine des couleurs

→ Diagramme d'OM pour ML_6

⇒ bloc d dégénéré donc transition possible



→ Transition d-d ⇒ absorption de photon.

→ comparaison entre $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ et $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ CHIMIE³ p. 1286

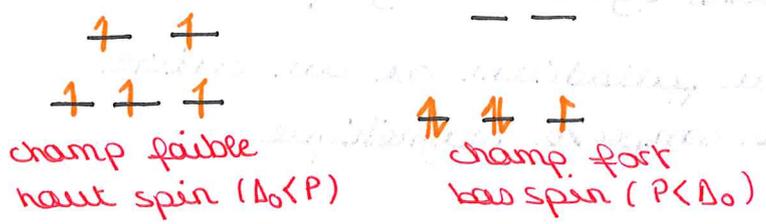
→ Cf LC 8 partie II. A pour la suite

Tr: Dans le cas d'un complexe d^8 , pas de choix pour le remplissage. Mais la valeur du champ influence les prop. magnétiques.

B) Propriétés magnétiques.

→ Etude du complexe $Fe(acac)_3$

d^5 :



→ Spin total : $S = \sum m_s$

⇒ champ faible ⇒ $S = 5/2$

CHIMIE³ p. 1283

champ fort ⇒ $S = 1/2$

→ connaissance du nbre d'e⁻ célibataire :

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

Formule du spin seul

Tableau des valeurs GRÜBER p. 214

→ Exemples : $\text{Fe}(\text{acac})_3 \Rightarrow 5e^-$ célibataire

$\text{Co}(\text{acac})_3 \Rightarrow 0e^-$ célibataire

Deux configurations possibles.

→ Mise en avant que Δ_0 dépend du métal aussi.

Tr: les interactions métal-ligand influencent les propriétés optiques et magnétiques. Mais elles sont aussi responsables des propriétés catalytiques.

II - Les propriétés catalytiques des complexes des métaux de transition

A) Activation de fonction.

→ Modèle de Bruce Dewar - Chatt - Duncanson

cf LC 8 partie II. B

Tr: la destabilisation de la liaison C=C est à l'origine de l'activité catalytique mis à profit pour réaliser l'hydrogénation des alcènes.

B) Cycle catalytique.

→ Déjà connue : $\text{M}_7 = \text{M}_7 \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 \xrightarrow[\text{Pd/C}]{\text{H}_2} \text{M}_7 \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

→ Réaction également catalysée par des complexes.

cf LC 20 partie II. B

→ Slide avec généralisation des étapes

- . AO : Favorisée si :
 - bas DO
 - bas NEV
 - bas C
- . ER : Favorisée dans le cas inverse

Conclusion: → Propriétés physiques modulées par les ligands.

→ Interaction métal - ligand mis à profit pour la catalyse.

Ouverture: chimie organometallique, carbène.

Biblio:

- CHIMIE³
- GRUBER
- FOSSET PC/PC*
- STEINBORN
- RIBEYRE PC/PC*