Décomptes électroniques dans les complexes des métaux de transition (4/4) : rétro-donation et hydrogénation catalytique

Publié le 10.07.18 | Par François Volatron, Patrick Chaquin

L'objet ici est d'analyser le rôle joué par d'éventuelles orbitales vacantes sur les ligands d'un métal. Nous appliquerons enfin nos nouvelles connaissances à l'étude de l'hydrogénation catalytique.

Ce dernier article est accompagné de trois autres volets :

- **1er volet, donnant la définition de diverses grandeurs (nombre total d'électron, nombre d'oxydation, configuration d^n) et la façon de les calculer ;**
- **2ème volet, apportant des justifications théoriques et se terminant par l'établissement de la règle des 18 électrons ;**
- **3ème volet, montrant les applications des décomptes électroniques aux complexes de borohydrures et au complexe $TiCl_4$.**

1. Le phénomène de rétro-donation

1.1. Les complexes carbonyles

Penons tout d'abord l'exemple d'un complexe octaédrique d^6 où un des ligands est un groupe carbonyle ; il sera modélisé par $MH_5(CO)$ et la construction de ses orbitales sera obtenue par l'interaction de celles des fragments MH_5 et CO. À nouveau, seul le bloc d du fragment métallique sera considéré. Le carbonyle interagit par ses orbitales n_C (paire libre sur le carbone) et π^*_{CO}[1] ; ce sont les orbitales qui sont les plus proches en énergie des OA du métal. Le diagramme d'énergie est donné dans la Figure 8 où la nomenclature des RI du groupe C_{4v} a été utilisée.

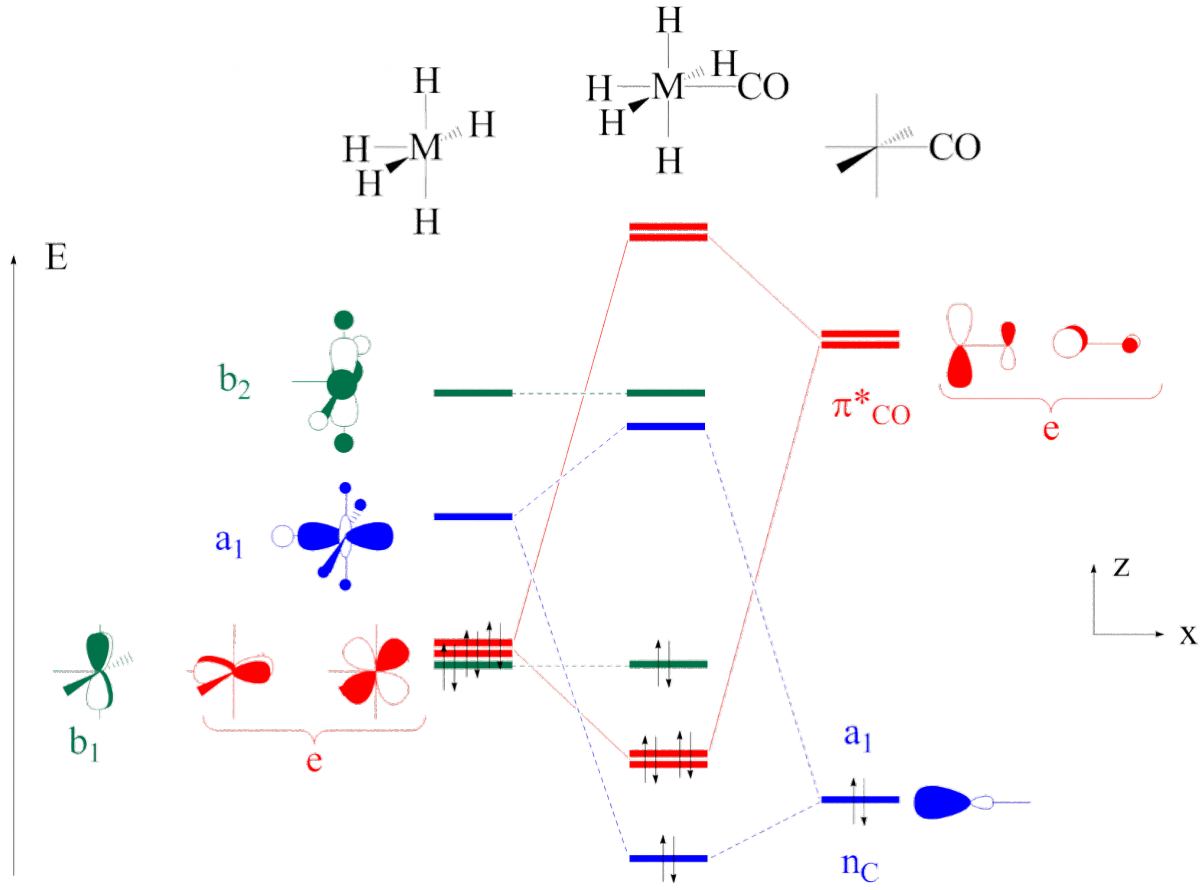


Figure 8. Diagramme d'interaction entre $MH_5(d^6)$ et le ligand carbonyle.

Dans ce diagramme, seules les orbitales a_1 et e interagissent, les orbitales b_1 et b_2 restant inchangées. Dans le remplissage donné, il y a sur le carbonyle deux électrons occupant l'orbitale n_C et six électrons dans le fragment MH_5 supposé de configuration d^6.

L'interaction des orbitales a_1 décrit le phénomène de donation déjà rencontré. Un autre phénomène apparaît ici : quatre électrons du bloc d viennent occuper les deux OM liantes 1e. Ces électrons sont localisés sur le fragment MH_5 avant interaction et en partie délocalisés sur le carbonyle après. Il y a donc un transfert d'électrons du métal vers le ligand par le biais de cette interaction.



On parle alors de « rétrodonation » ou de « rétrocoordination », les deux termes étant synonymes. On remarquera ici que le transfert s'effectue dans des orbitales antiliantes du carbonyle, ce qui affaiblit la liaison entre le carbone et l'oxygène. Une conséquence importante est la diminution de la fréquence de vibration CO qui permet de mesurer l'importance de la rétrodonation dans ces complexes. Elle passe par exemple de 2143 cm^{-1} dans le monoxyde de carbone libre à 1981 cm^{-1} et 1977 cm^{-1} respectivement dans les complexes octaédriques $Cr(CO)_6$ et $W(CO)_6$. Un phénomène similaire existe dans les complexes tétraédriques où elle diminue à 2060 cm^{-1} dans $Ni(CO)_4$ et 1790 cm^{-1} dans $Fe(CO)_4^{2-}$.

Remarque : du point de vue de la symétrie, le ligand carbonyle crée des interactions similaires à celle du ligand chlorure (orbitales a_1 et e).

1.2. Les complexes éthyléniques

Le phénomène de rétrodonation se produit également dans les complexes éthyléniques des métaux de transition : l'analyse est similaire à celle présentée dans le cas de complexe carbonyle. Dans le cas de l'éthylène (ou éthène), c'est l'orbitale π* qui peut accepter les électrons de la rétrodonation. Le diagramme d'interaction est présenté dans la Figure 9 où la nomenclature des RI du groupe C_{2v} (groupe de symétrie du complexe) a été utilisée.

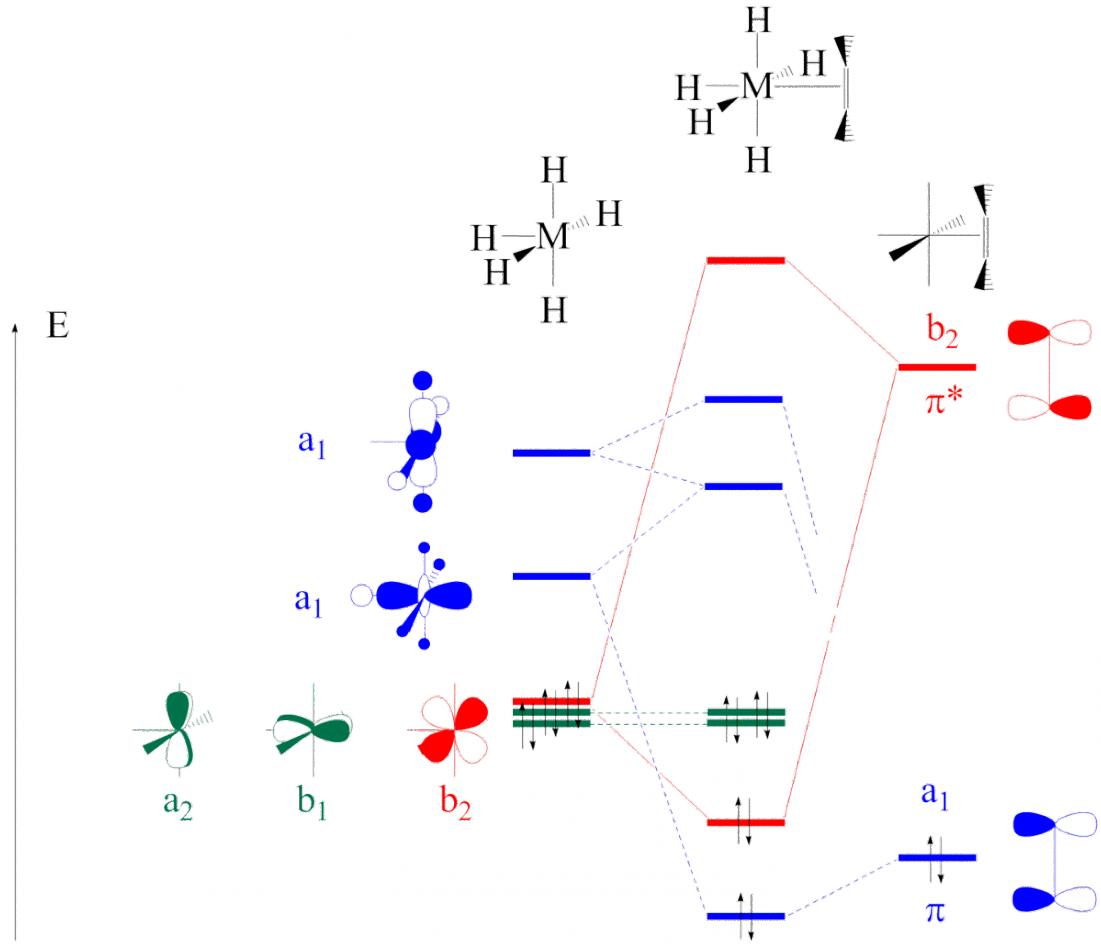


Figure 9. Diagramme d'interaction entre $MH_5(d^6)$ et le ligand éthylène.

Comme dans le cas des carbonyles, ce transfert affaiblit la liaison entre les atomes du ligand. Cela se traduit expérimentalement par un allongement de la distance CC de l'éthylène dans le complexe. On passe ainsi de 134 pm (éthylène libre) à 138 pm dans $PtCl_3(C_2H_4)$, à 143 pm dans $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ et à 144 pm dans $Cp_2Ti(C_2H_4)$ ($Cp = \eta^5\text{-}C_5H_5$).

Que se passe-t-il lorsque la rétrodonation vers l'éthylène est très forte ?

Dans ce cas, il n'est plus légitime de considérer la rétrodonation comme une simple perturbation du schéma de liaison. Les deux électrons mis en jeu créent une véritable liaison et, formellement, deux liaisons s'établissent entre le métal et l'éthylène. En termes de fragment, deux électrons proviennent de l'éthylène (interaction de donation) et deux du métal (interaction de rétrodonation). L'éthylène doit alors être décrit comme un ligand X_2 et non plus L. On a alors affaire à un métallacyclopropane. Cette analyse est confirmée par l'allongement de la liaison CC dû au peuplement de l'orbitale π* ; elle peut alors être proche d'une liaison CC simple, dont la distance est d'environ 154 pm. C'est, par exemple, ce qui observé dans plusieurs complexes tels que $Os(CO)_4(C_2H_4)$ où la distance CC est égale à 149 pm, et $HfEt_4(C_2H_4)^{2-}$ (CC=151 pm ; $Et=C_2H_5$).

1.3. Les complexes carbéniques

Les carbènes CR_2 sont des intermédiaires de réaction très utilisés en chimie organique. Ils sont également susceptibles de se coordonner à un métal de transition et former ainsi des complexes carbéniques. On distingue généralement deux types de carbènes : les carbènes de Fischer où les substituants R sont des groupes p-donneurs, généralement des groupes amino ou alcoxy, et les carbènes de Schrock (ou alkylidènes) où les substituants sont peu π-donneurs (généralement des groupes alkyles). C'est par ces derniers que nous débuterons l'analyse orbitalaire de ces complexes.

1.3.1. Les carbènes de Schrock

Les OM du méthylène CH_2 (modèle des carbènes CR_2) sont analogues à celles de H_2O données plus haut. Si on se limite aux OM les plus hautes, on trouve deux orbitales non-liantes où viennent se placer deux électrons. L'interaction du carbène avec un fragment MH_5 est très proche de celle donnée dans le cas d'un complexe éthylénique : il y a deux interactions à deux orbitales conduisant à la formation de deux OM liantes (Figure 10) :

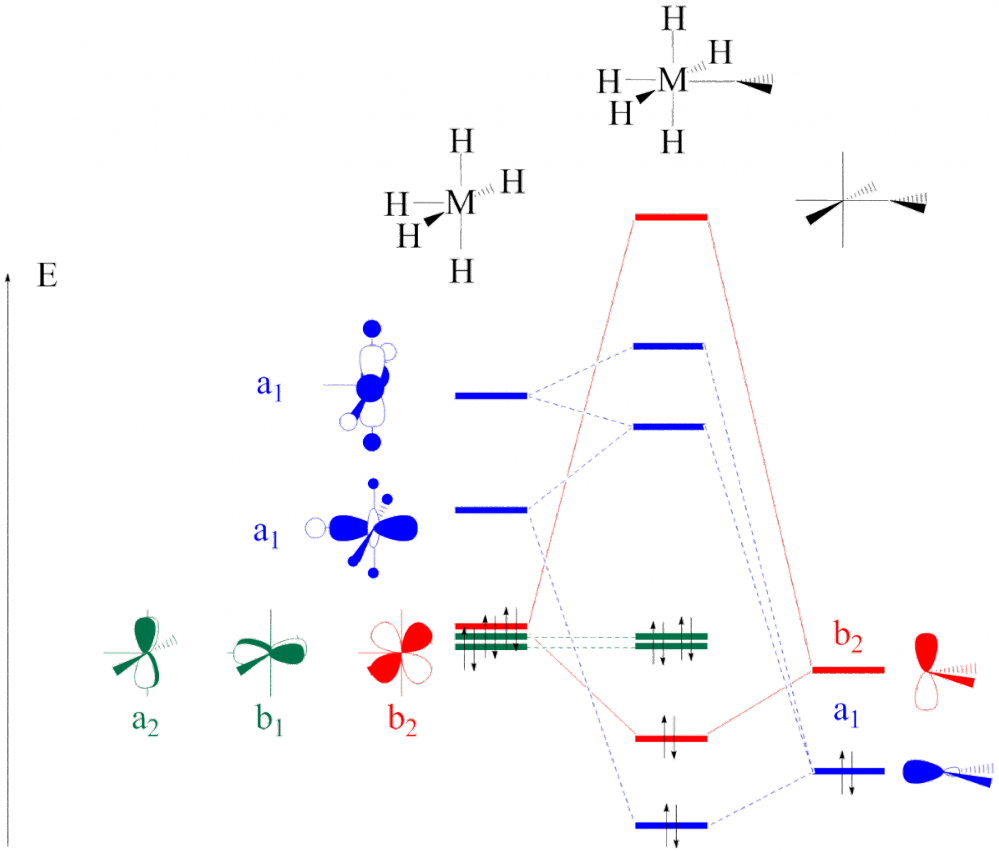


Figure 10. Diagramme d'interaction entre $MH_5(d^6)$ et le ligand méthylène CH_2.

On trouve une interaction de donation entre la paire libre a_1 du ligand et la première orbitale vacante du fragment métallique ; la seconde interaction représente une rétrodonation du métal vers le carbène. Un point particulier ici, par rapport à ce qui a été vu précédemment, est que l'orbitale acceptrice sur le ligand est de basse énergie. En conséquence, il y a un fort transfert du métal vers le ligand et les deux interactions sont de même importance. Ceci a deux conséquences : d'une part le ligand carbène est un ligand X_2[2] et d'autre part, ce carbène complexé est chargé négativement, donc nucléophile. Il est par exemple possible, dans certains cas, de remplacer l'ylure de phosphore par un carbène de Schrock dans une réaction de Wittig.

1.3.2. Les carbènes de Fischer

Les carbènes de Fischer sont caractérisés par la présence de substituants π-donneurs tels que des groupes amino ou alcoxy sur le carbone. La structure électronique de ces carbènes substitués s'établit simplement dans le cas du carbène modèle $C(NH_2)_2$: on se limite au système π de ces espèces et on effectue une fragmentation entre le carbone et les substituants (Figure 11).

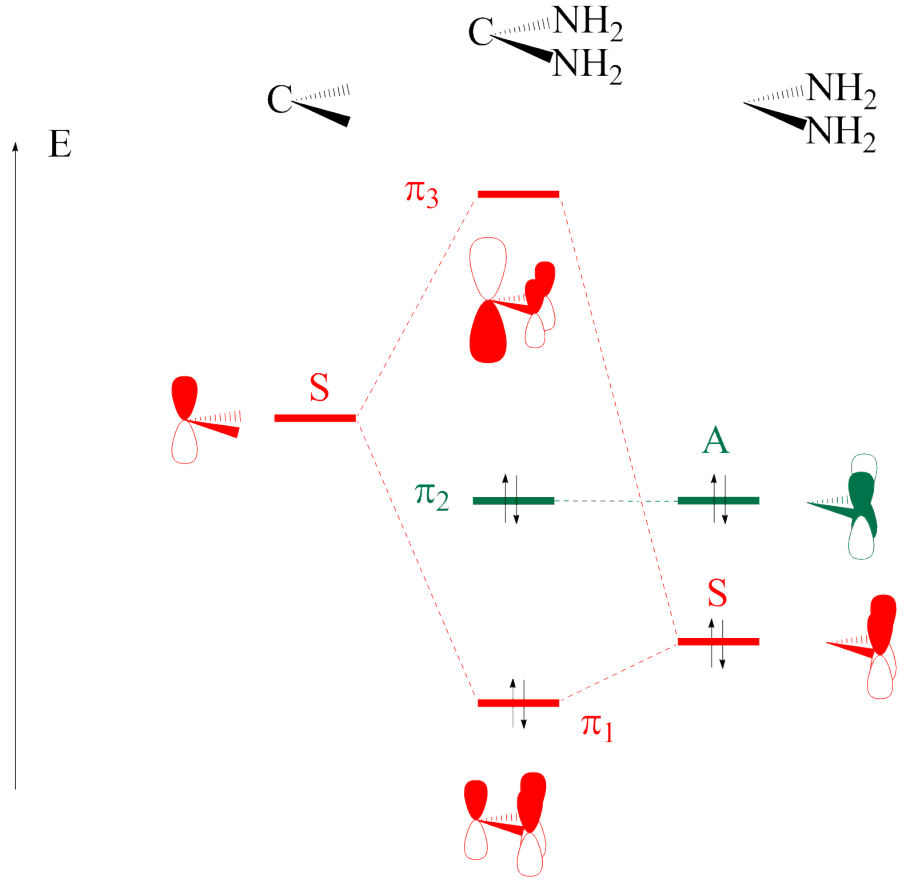


Figure 11. construction du système p de $C(NH_2)_2$.

Si l'on se limite au plan de symétrie bissectant l'angle NCN, l'orbitale portée par le carbone (symétrique par rapport à ce plan) interagit seulement avec la combinaison en phase des deux orbitales 2p sur les atomes d'azote, la combinaison hors de phase (antisymétrique) restant non-liante.

Dans ce carbène, les quatre électrons des deux paires libres se trouvent dans une OM liante pour deux d'entre eux et dans une OM quasi non-liante (en fait faiblement antiliante) pour les deux autres. Le point important ici est que l'orbitale acceptrice du carbène (notée π_3 dans la figure) est fortement déstabilisée par rapport à celle des carbènes non substitués (ou substitués par des groupes alkyles). En conséquence, l'interaction de rétrodonation est nettement plus faible que dans le cas précédent. Du point de vue de la réactivité, ces carbènes complexés sont plutôt électrophiles.

En résumé les analyses précédentes permettent d'établir les conclusions suivantes pour les carbènes complexés CR_2[3] :

R = alkyle	Schrock	X_2	nucléophile
$R = NR_2$	Fischer	L	électrophile

2. Vers l'hydrogénation catalytique : les complexes du dihydrogène

Comme il avait été rappelé dans le premier volet, la molécule de dihydrogène a été caractérisée comme ligand, le premier exemple résultant des travaux de Kubas en 1984 sur le complexe $W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)$. L'analyse théorique des interactions se développant dans ce complexe d^6 est très proche de celle proposée dans le cas des complexes éthyléniques. Si l'on effectue une fragmentation en MH_5 (modèle du fragment métallique) et H_2, essentiellement deux interactions se développent entre les OM de H_2 (σ et σ*) et celles du fragment métallique (Figure 12) :

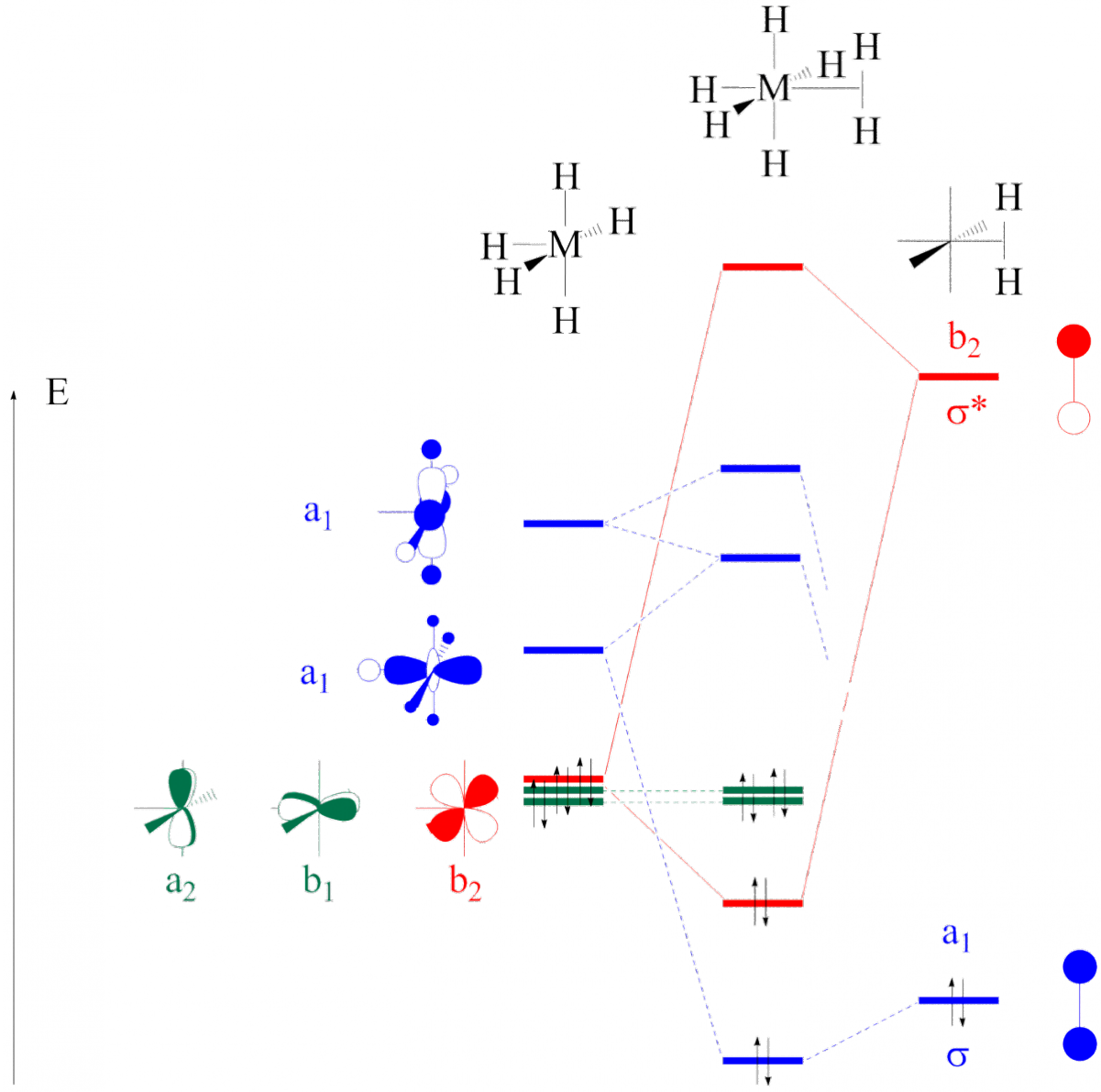


Figure 12. Diagramme d'interaction entre $MH_5(d^6)$ et le ligand dihydrogène H_2.

Pour ce complexe d^6, on trouve une interaction de donation (σ → métal) et une de rétrodonation (métal → σ*). Ces deux interactions sont équivalentes à celles obtenues dans le cas des complexes éthyléniques où ce sont les OM π et π* du ligand qui sont mises en jeu (voir Figure 9).

Si l'on s'intéresse de plus près à l'interaction de rétro-donation, celle-ci crée un transfert d'électrons vers l'OM antiliante de H_2, ce

qui a pour effet d'affaiblir la liaison H-H. Lorsque la rétrodonation est forte, la liaison H-H est rompue ; il se forme alors un complexe dihydrure.

Comment peut-on prédire la fragilité de la liaison H-H et donc la facilité de passage au dihydrure ?

Il suffit d'analyser l'interaction de rétro-donation. Dans le complexe modèle $WH_5(H_2)$, elle met en jeu une orbitale atomique d pure ; dans le complexe de Kubas, $W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)$, l'OA d mise en jeu est stabilisée par l'interaction avec une orbitale π^*_{CO} sur un carbonyle. L'écart énergétique avec l'orbitale σ* est donc accru et l'interaction diminue. Si l'on s'intéresse au complexe $W(CO)_5(H_2)$, cette orbitale est stabilisée par l'interaction avec trois orbitales π^*_{CO} et se trouve ainsi à une énergie plus basse que dans le complexe de Kubas ; l'interaction de rétro-donation y est encore plus faible (Figure 13).

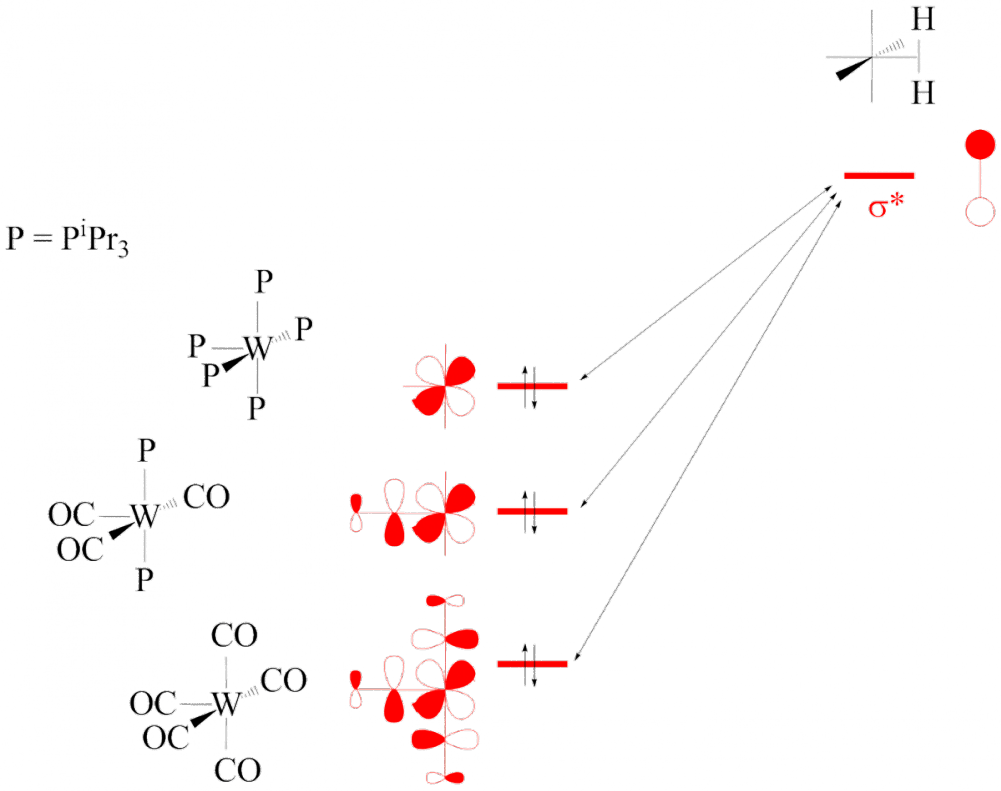


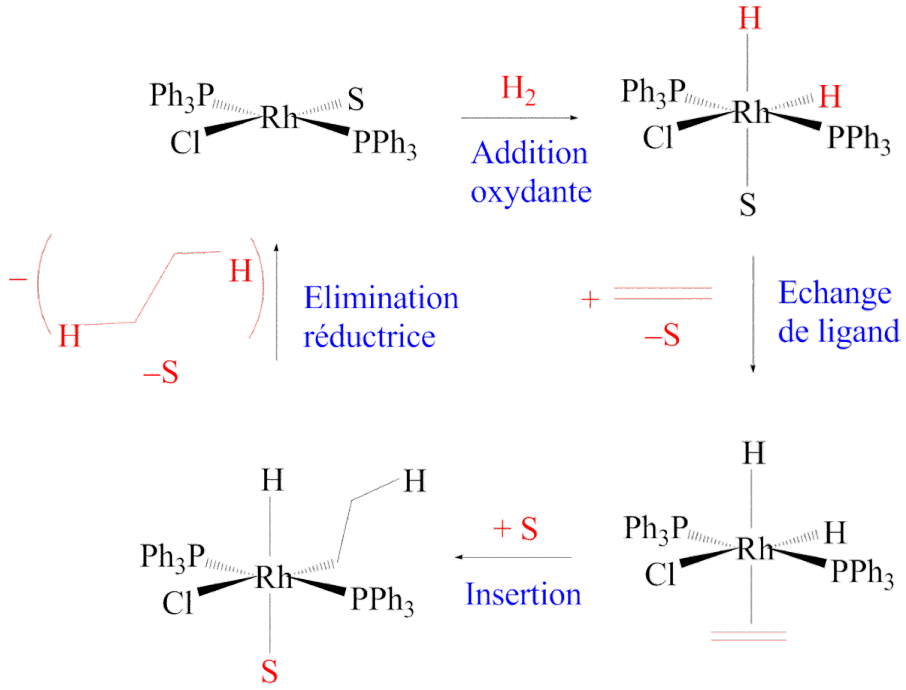
Figure 13. interactions de rétrodonation dans les différents complexes.

À partir de l'analyse précédente, il est possible de prédire que la liaison H-H est plus forte dans $W(CO)_5(H_2)$ que dans le complexe de Kubas. À l'inverse, elle est plus faible dans le complexe $W(PMe_3)_5(H_2)$ car les ligands phosphines sont pratiquement de purs σ-donneurs.

Ce résultat est confirmé par les données expérimentales : le complexe $W(PMe_3)_5(H_2)$ n'existe que sous la forme dihydrure $W(PMe_3)_5(H)_2$ dans lequel la liaison H-H a été rompue, alors $W(CO)_5(H_2)$ est un complexe d'hydrogène moléculaire. Pour le complexe de Kubas, $W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2)$, on observe un équilibre entre les deux structures, dihydrure et complexe moléculaire.

L'interaction du dihydrogène avec un fragment métallique peut ainsi conduire à la formation d'un complexe dihydrure dans le cas où l'interaction de rétrodonation est forte. Le complexe dihydrure peut ensuite transférer un hydrure sur un autre ligand, par exemple un éthylénique. La formation de l'hydrure est ainsi l'étape clef dans les mécanismes d'hydrogénation catalytique.

On rappelle ci-dessous un mécanisme couramment admis dans le cas de l'hydrogénation des alcènes à l'aide du catalyseur de Wilkinson (S représente ici une molécule de solvant) : la première étape est la formation du dihydrure par addition oxydante de H_2 sur un complexe plan carré du rhodium. Au cours de la deuxième étape, deux ligands s'échangent, l'alcène venant se coordonner à la place du solvant. L'insertion de l'éthylène dans la liaison métal-hydrure constitue la troisième étape et il se forme un complexe alkyle du rhodium. Au cours de cette étape, une molécule de solvant vient compléter la sphère de coordination du métal ce qui facilite probablement l'insertion. La dernière étape est l'élimination réductrice des deux ligands, alkyle et hydrure, qui régénère le catalyseur de départ et fournit l'alcène hydrogéné.



Il apparait ainsi que l'interaction de rétrodonation est un facteur important dans l'hydrogénation catalytique et plus généralement dans plusieurs mécanismes de catalyse homogène. Un mécanisme analogue utilisant le même catalyseur a été proposé pour l'hydrosilylation des oléfines.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

François Volatron

Chercheur CNRS en chimie théorique

Patrick Chaquin

Chercheur émérite en chimie théorique

RELECTURE SCIENTIFIQUE

Rémi Le Roux

Professeur agrégé de chimie en classes préparatoires PC/PC* au lycée Sainte-Geneviève de Versailles. Ancien élève de l'École normale supérieure de Paris. Docteur en chimie moléculaire.

Jean-Baptiste Rota

Professeur agrégé de chimie en classes préparatoires

RELECTURE SCIENTIFIQUE ET MISE EN LIGNE

Claire Vilain

Responsable éditoriale de CultureSciences-Chimie

PARTENAIRE(S)

Cet article, ainsi que les autres du dossier, a été co-publié dans le Bup, revue de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC).

Le Bup

NOTES

1. Ces OM sont établies dans Y. Jean, F. Volatron « Structure électronique des molécules », Tome 1, Dunod, 2003, p. 145.
2. Le caractère X2 de ce ligand apparait plus clairement encore dans le cas particulier du méthylène CH2 dont l'état fondamental est triplet, les orbitales a1 et b2 étant chacune monooccupée.
3. Parmi les carbènes de Schrock, ceux où le carbone est lié à deux azotes à l'intérieur d'un cycle sont particulièrement stables. On les appelle souvent NHC (N-heterocycle carbene).