

Examen de Chimie et Matériaux Inorganiques - 2013

Partie B

Durée : 2 heures

Documents autorisés : cours, TD, préceptorats, compte-rendus de TP

Complexe bis(acétylacétonato)oxovanadium

En 2001, K. Barry Sharpless a reçu, conjointement avec W.S. Knowles et T. Noyori, le prix Nobel de Chimie pour le développement de la catalyse asymétrique. A l'origine du succès de Sharpless se trouve le complexe précurseur bis(acétylacétonato)oxovanadium, $\text{VO}(\text{acac})_2$, qui catalyse l'époxydation, non asymétrique, des oléfines. On cherche ici à comprendre comment la catalyse se met en place sur le centre métallique, en étudiant également deux autres complexes du vanadium.

I. Synthèses de complexes de vanadium modèles

Solution 1 : La dissolution de 4g de NaVO_3 dans 250 mL d'eau distillée conduit à un composé de vanadium **A**. La solution est incolore/jaune très pâle.

Solution 2 : On mélange 50 mL de la **solution 1** avec 10 mL d'acide sulfurique 3M et 4g de Na_2SO_3 . Après agitation pendant quelques minutes, la solution devient bleue. Le composé **B** formé a pour formule brute $[\text{VH}_{10}\text{O}_6](\text{SO}_4)$.

Solution 3 : La **solution 2** est versée sur des grains de zinc métallique et dégazée avec un courant d'azote. Le mélange est ensuite agité pendant 10 mn et donne une solution violet-bleu. Le composé **C** formé a pour formule brute $[\text{VH}_{12}\text{O}_6](\text{SO}_4)$.

1. Donnez le degré d'oxydation du vanadium dans le réactif NaVO_3 . Expliquez comment **A** se forme à partir de cette espèce. Donnez la formule et la géométrie du complexe **A** et représentez-le. Expliquez pourquoi la **solution 1** est incolore.
2. Expliquez l'action de l'acide sulfurique et de Na_2SO_3 sur **A** lors de la synthèse de **B**. Représentez le complexe **B** et indiquez le degré d'oxydation du vanadium.
3. Expliquez l'action de l'acide sulfurique et du zinc métallique sur **B** lors de la synthèse de **C**. Représentez le complexe **C** et indiquez le degré d'oxydation du vanadium.
4. En utilisant le modèle des charges partielles, montrez que ni **B** ni **C** ne peuvent conduire à des espèces condensées. Dans chaque cas, indiquez l'espèce qui le permettrait.

II. Géométrie et spectres électroniques des complexes de vanadium modèles

On a réalisé les spectres UV-visible des solutions **2** et **3**, correspondant respectivement aux complexes **B** et **C**. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
B	850	566	360
C	770	630	350

Les coefficients d'extinction molaire sont tous inférieurs à $1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

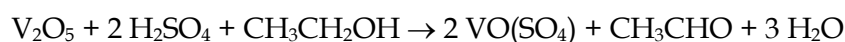
1. En utilisant vos réponses aux questions 1.2 et 1.3, précisez le groupe de symétrie et la configuration électronique du vanadium pour les deux complexes. On considérera, dans cette première approche, que toutes les liaisons V-O sont équivalentes.
2. Compte-tenu de votre réponse, le nombre de bandes sur les spectres UV-visible est-il correct ? Expliquez.
3. Utilisez le diagramme de Tanabe-Sugano qui convient pour expliquer le spectre UV-visible de **C**. Vous indiquerez notamment les niveaux énergétiques mis en jeu pour chaque transition. Vous préciserez la transition correspondant à la valeur du champ Δ_o . Vous montrerez comment le spectre UV-visible explique la couleur de la solution.
4. En réalité, une liaison V-O est plus courte que les autres ($1.62 \text{ \AA}$ vs $2.3 \text{ \AA}$) dans le complexe **B**. Indiquez la liaison concernée dans le complexe **B**. Montrez alors comment le diagramme des orbitales d du vanadium va évoluer en prenant en compte cet abaissement de la symétrie. Indiquez les niveaux mis en jeu pour chaque transition observée sur le spectre UV-visible de **B**.

III. Synthèse du complexe bis(acétylacétonato)oxovanadium VO(acac)₂

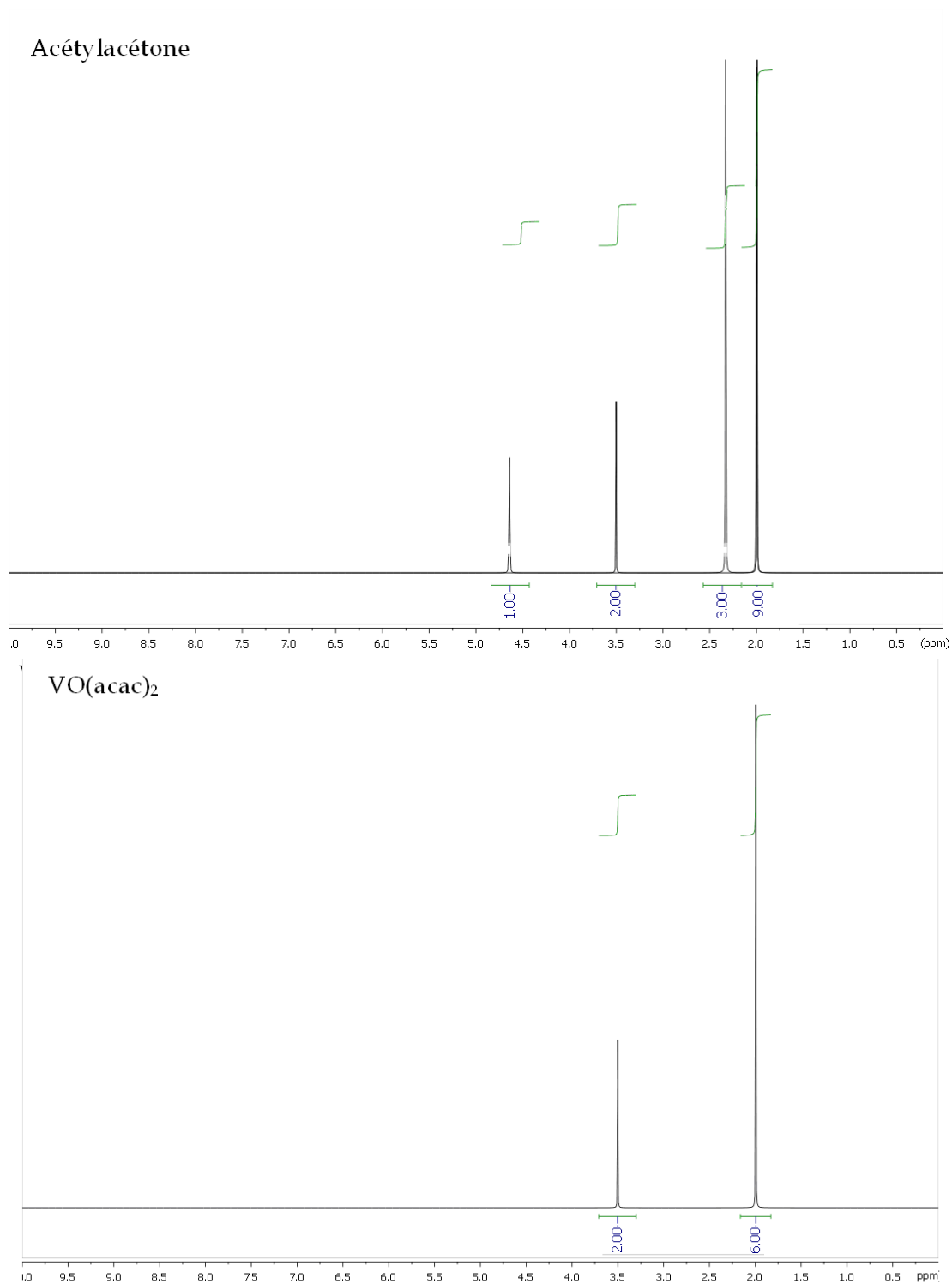
Le complexe de bis(acétylacétonato)oxovanadium, VO(acac)₂, est synthétisé de la façon suivante :

2.5g de pentoxyde de vanadium, 5mL d'acide sulfurique concentré et 12 mL d'éthanol et 5 mL d'eau distillée sont introduits dans un ballon de 50mL. Le mélange est porté au reflux pendant 90 mn puis filtré et le filtrat est additionné de 6 mL d'acétylacétone. Le mélange est alors neutralisé avec une solution aqueuse de 19.8g de carbonate de sodium anhydre dans 120 mL d'eau et refroidi dans un bain de glace. Le produit est filtré sur fritté, lavé à l'eau glacé et recristallisé dans le dichlorométhane.

Le bilan de la réaction est le suivant :



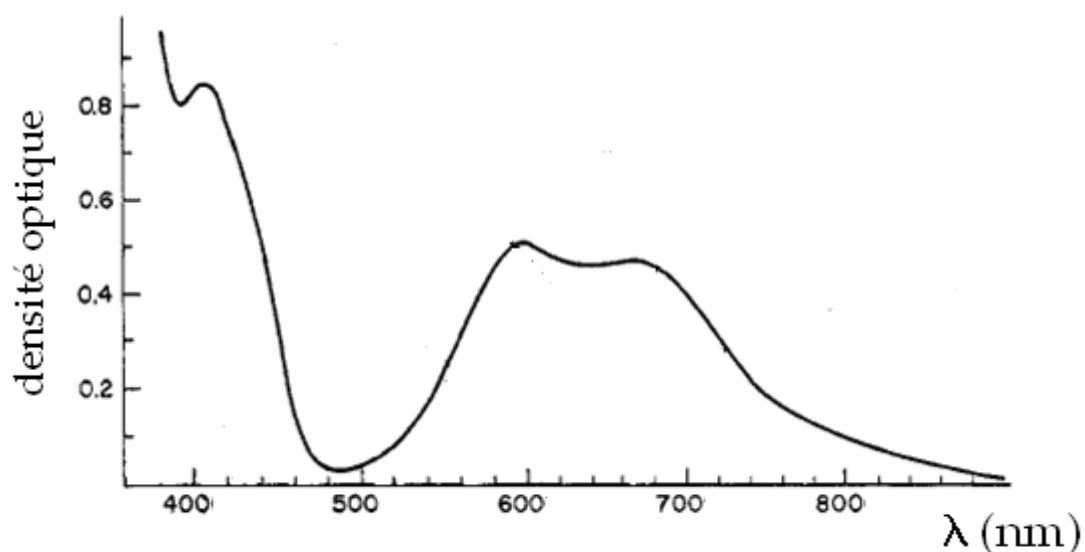
1. Expliquez le rôle de chaque réactif. Précisez le degré d'oxydation du vanadium pour toutes les espèces formées.
2. On donne les spectres RMN ^1H de Hacac et $\text{VO}(\text{acac})_2$. Interprétez les spectres et conclure sur la forme de *acac* dans le complexe $\text{VO}(\text{acac})_2$.



3. Représentez la ou les géométrie(s) possible(s) pour $\text{VO}(\text{acac})_2$. Sur la base de vos réponses précédentes, indiquez la géométrie la plus probable.

IV. Spectres électroniques du complexe bis(acétylacétonato)oxovanadium VO(acac)₂

On donne le spectre UV-visible d'une solution 0.01M de VO(acac)₂ dans le benzène.



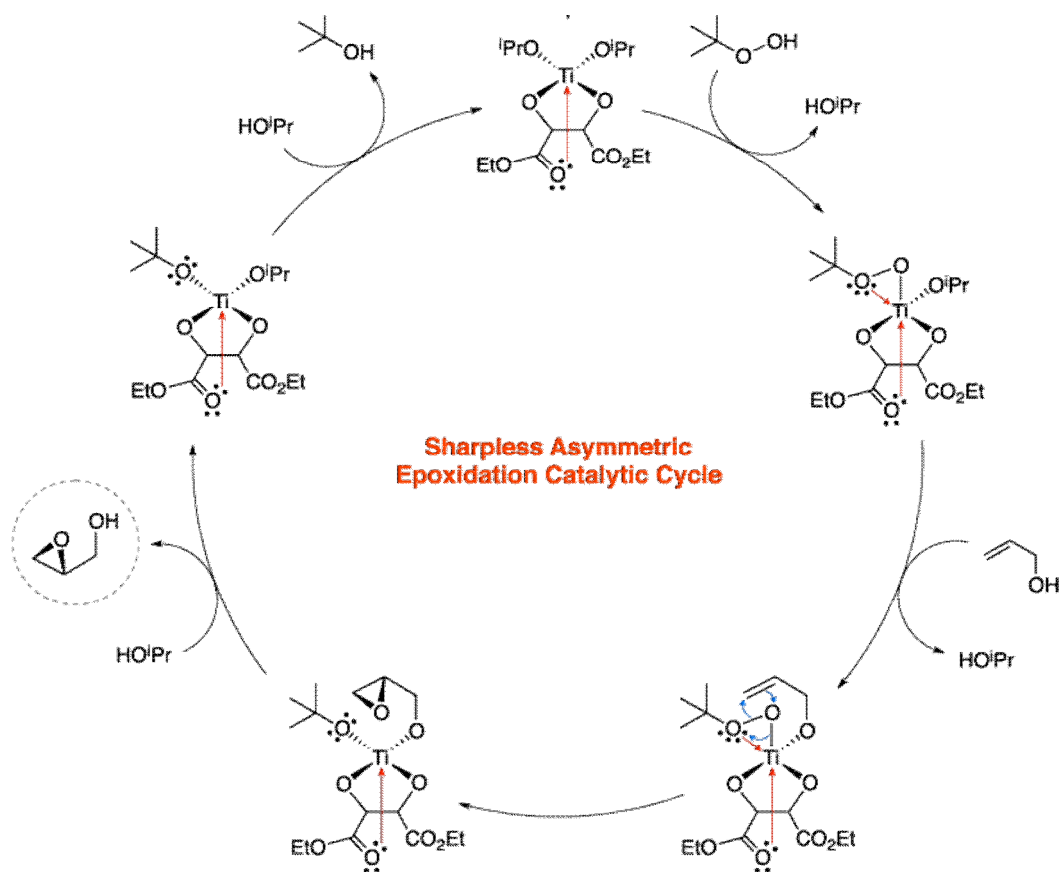
1. Indiquez la couleur de la solution.
2. Déterminez la nature des transitions observées ($l = 1$ cm).
3. Dressez le diagramme des orbitales d du vanadium en tenant compte de vos réponses en II et en III.3. Indiquer les transitions sur le diagramme.
4. On a reporté dans le tableau suivant les absorptions enregistrées dans différents solvants :

Solvant	DN	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
chloroforme	4	660	596	385
benzène	8,2	670	593	388
acétonitrile	14,1	700	591	395
DMF	26,6	767	589	398
pyridine	33,1	770	575	400

Expliquez comment le solvant peut interagir avec VO(acac)₂ et les conséquences sur les transitions électroniques. Montrez que votre réponse est en accord avec les résultats expérimentaux, en établissant une corrélation avec le nombre donneur de Gutmann, DN.

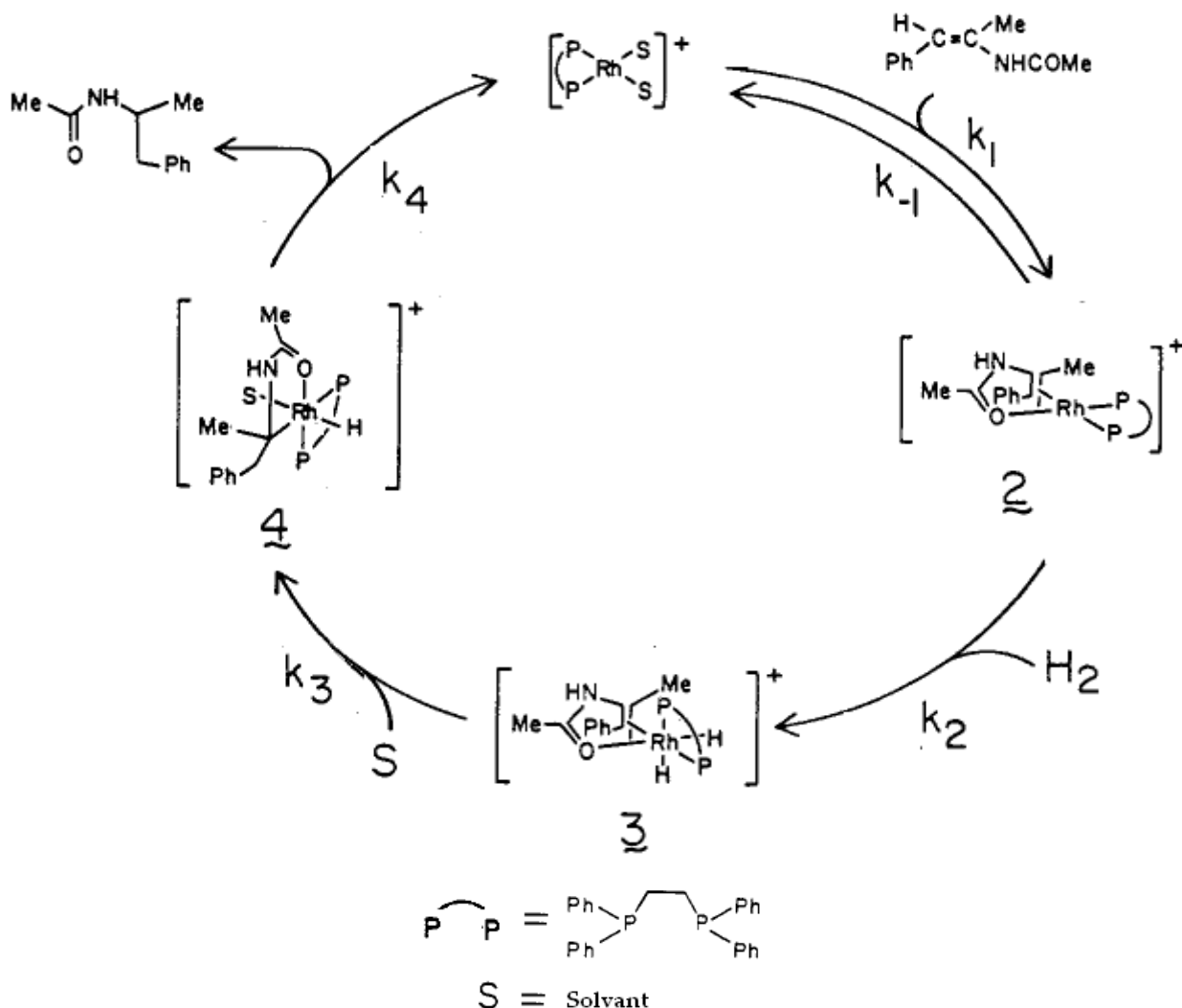
V. Mécanisme de l'époxydation de Sharpless sur VO(acac)₂

La réaction d'époxydation sur VO(acac)₂ se fait en présence de peroxyde de *tert*-butyle (tBu-OOH) et d'une oléfine. On donne ci-dessous, le cycle catalytique de l'époxydation asymétrique sur un complexe de titane. En vous inspirant de ce cycle, montrez comment VO(acac)₂ catalyse l'époxydation des oléfines, en ré-écrivant les réactions d'activation du peroxyde de *tert*-butyle et de l'oléfine (deux premières étapes du cycle ci-dessous).

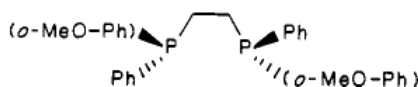


VI. Catalyse de Knowles

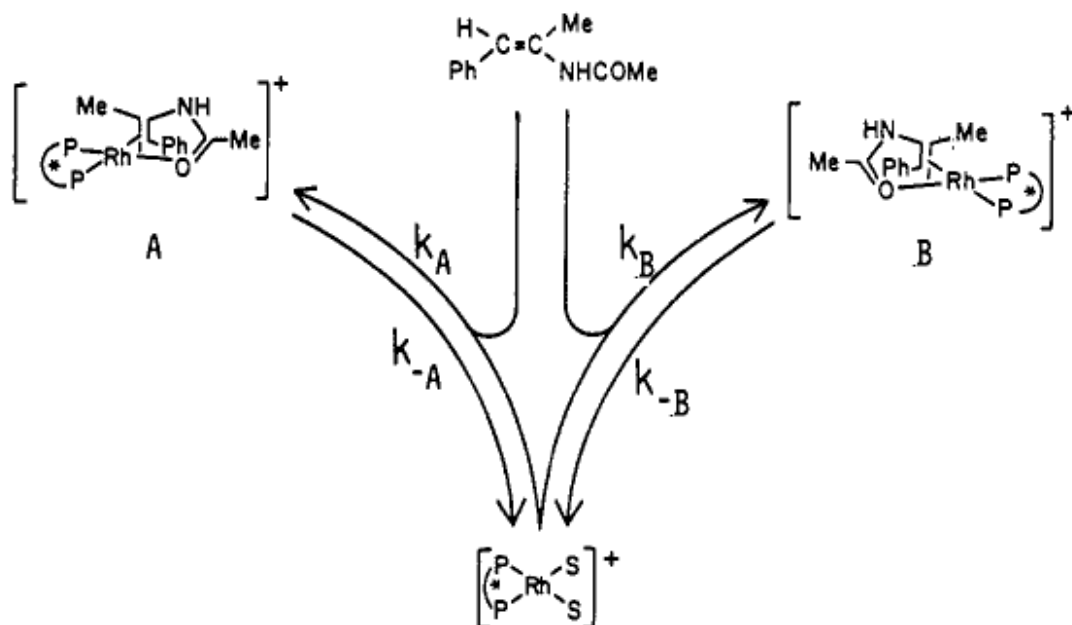
En 1970, Knowles développe un catalyseur de rhodium porteur de ligands phosphine chiraux pour une réaction d'hydrogénation d'une double liaison C=C. Le mécanisme a été étudié par Halpern en 1987 et est résumé dans le cycle suivant :



1. Pour chaque complexe, indiquez le degré d'oxydation du rhodium et le nombre d'électron de valence (NEV).
2. Nommez les étapes élémentaires.
3. Lorsque la phosphine est chirale, la catalyse devient stéréosélective. Cette réactivité est induite à la première étape du cycle précédent.
 - a. Expliquez pourquoi la phosphine ci-dessous est chirale.



- b. Dans la première étape du cycle, le réactif peut se fixer de deux façons différentes conduisant ainsi à deux complexes **A** et **B**. Indiquez quelle relation existe entre **A** et **B**.



- c. On a suivi cette étape par RMN ^{31}P découplée ^1H . Analysez ce spectre. Quelle information vous donne-t-il ? ($^{31}\text{P} : I = \frac{1}{2}$; $^{103}\text{Rh} : I = \frac{1}{2}$)

