

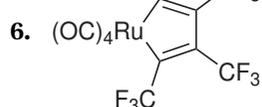
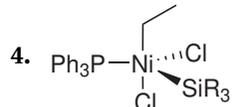
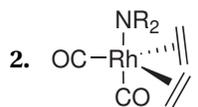
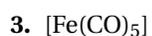
ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPLEXES

Tester les bases

Exercice ORGA4.1 : nombre d'oxydation

★★★

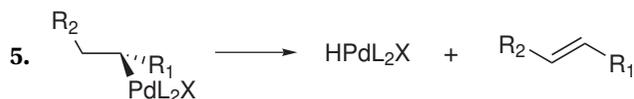
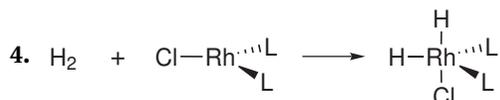
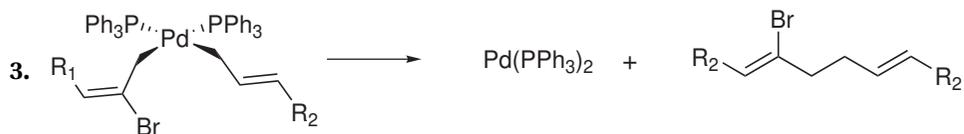
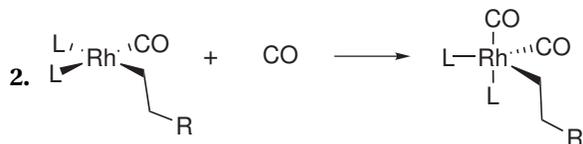
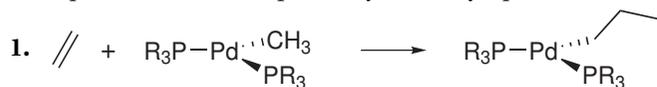
Calculer le nombre d'oxydation de l'entité centrale dans chacun de ces complexes.



Exercice ORGA4.2 : étapes d'un cycle catalytique

★★★

Indiquer le nom des étapes de cycle catalytique ci dessous :

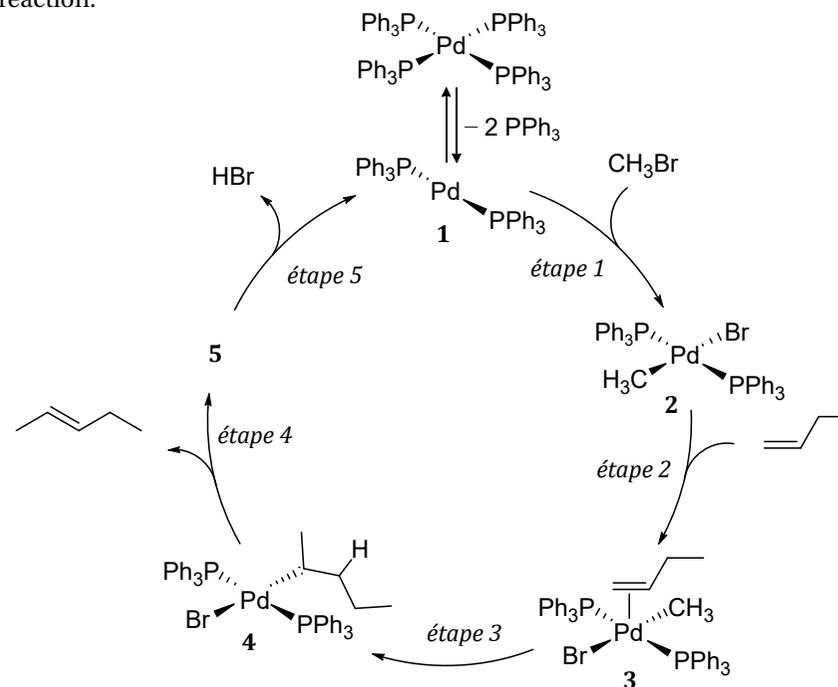


S'entraîner

Exercice ORGA4.3 : réaction de HECK

(Grand classique) ★★★

Richard HECK et son équipe ont développé une réaction catalysée par un complexe au palladium permettant la formation d'un alcène substitué à partir d'un dérivé halogéné et d'un alcène en présence de base. Richard HECK a reçu le prix NOBEL de chimie en 2010 pour cette réaction.

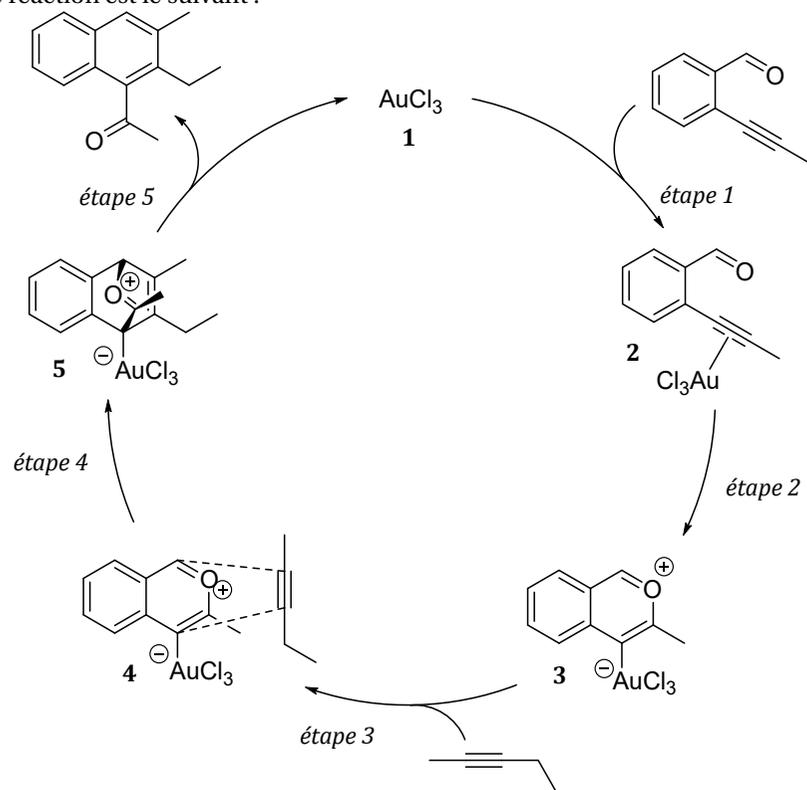


1. Écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique.
2. Quel complexe est le pré-catalyseur? Le catalyseur?
3. Proposer une structure pour le complexe 5.
4. Calculer le nombre d'oxydation du palladium au sein de chaque complexe. Donner le type de réaction mise en jeu à chaque étape.
5. Quel type de sélectivité est contrôlée dans l'étape 2? dans l'étape 3?
6. Justifier pourquoi cette réaction doit avoir lieu en présence de base?

## Approfondir

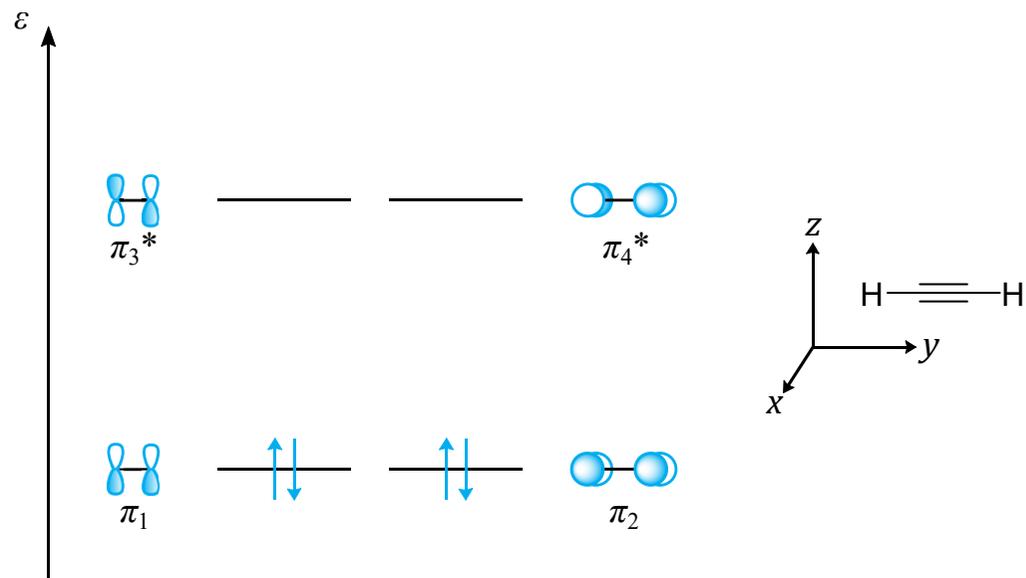
### Exercice ORGA4.4 : des alcynes aux cétones aromatiques par catalyse à l'or (écrits CCINP PC 2021) ★★★

Yoshinori YAMAMOTO et son équipe ont développé, en 2002, la synthèse de cétones aromatiques à partir d'alcynes, catalysée par du chlorure d'or (III)  $\text{AuCl}_3$ . Le cycle catalytique de cette réaction est le suivant :



1. Écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique.

On donne le diagramme d'OM de valence de l'éthylène qui servira de modèle pour un ligand comportant une fonction alcyne :



- Schématiser l'interaction entre l'OA  $d_{x^2-y^2}$  de l'or et l'OM  $\pi_1$  du ligand éthylénique. Justifier le caractère  $\sigma$ -donneur du ligand éthylénique.
- Schématiser l'interaction entre l'OA  $d_{yz}$  de l'or et l'OM  $\pi_3^*$  du ligand éthylénique. Justifier le caractère  $\pi$ -accepteur du ligand éthylénique.
- En déduire que la liaison triple est affaiblie dans le complexe 2 rendant ainsi possible l'étape 2.
- Proposer un mécanisme pour l'étape 2 à l'aide du formalisme des flèches courbes.
- Préciser le nom de la réaction à laquelle s'apparente l'étape 4.
- Proposer un mécanisme pour l'étape 5 à l'aide du formalisme des flèches courbes. Justifier si l'étape 5 peut être qualifiée d'élimination réductrice.