

ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPLEXES

Tester les bases

Exercice ORGA4.1 : nombre d'oxydation

- $V^{3+} + 4Cl^{-} \Rightarrow (+III)$
- $Rh^{+} + 2H_2C=CH_2 + 2CO + NR_2^{-} \Rightarrow (+I)$
- $Fe + 5CO \Rightarrow (0)$
- $Ni^{4+} + 2Cl^{-} + PPh_3 + SiR_3^{-} + R^{-} \Rightarrow (+IV)$
- $Pd^{2+} + 2Cl^{-} + 2PR_3 \Rightarrow (+II)$
- $Ru^{2+} + 4CO + 2R^{-} \Rightarrow (+II)$

Exercice ORGA4.2 : Étapes d'un cycle catalytique

- Association puis insertion (1,2) (pas de variation de n.o.)
- Association
- Élimination réductrice $Pd(+II) \longrightarrow Pd(0)$
- Addition oxydante $Rh(+I) \longrightarrow Rh(+III)$
- Élimination non réductrice (pas de variation de n.o.)

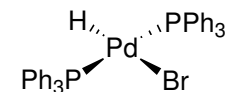
S'entraîner

Exercice ORGA4.3 : réaction de HECK

- L'équation de la réaction associée au cycle catalytique de HECK est :



- Le précatalyseur est $Pd(PPh_3)_4$ et le catalyseur est $Pd(PPh_3)_2$.
- La structure du complexe 5 est :



- En utilisant la méthode détaillée dans le cours :

complexe	ligands neutres	ligands $\ominus$	charge globale	no (Pd)
1	2	0	0	0
2	2	2	0	+II
3	3	2	0	+II
4	2	2	0	+II
5	2	2	0	+II

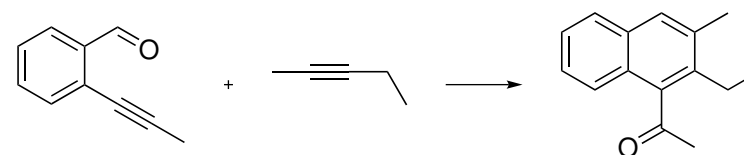
- Le type de réaction mise en jeu à chaque étape est :

- **Étape 1** : addition oxydante, le nombre d'oxydation du palladium augmente de 2.
- **Étape 2** : complexation de ligand, le nombre d'oxydation du palladium ne varie pas et un ligand est ajouté dans la sphère de coordination.
- **Étape 3** : insertion 1,2 du ligand alcène.
- **Étape 4** : β -élimination de l'alcène.
- **Étape 5** : élimination réductrice de HBr.

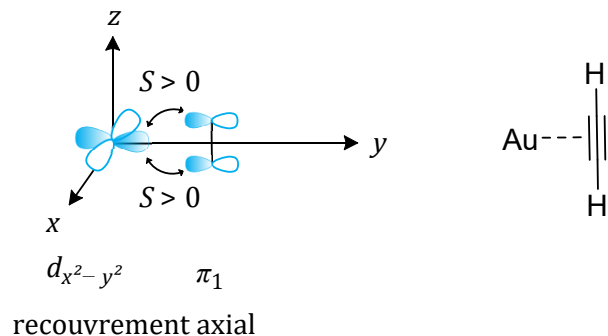
- Lors de l'étape 3, on observe une insertion 1,2 uniquement. La réaction est **régiosélective**. L'étape 4 est **stéréosélective** car seul le composé de stéréodescripteur E est obtenu.
- L'utilisation d'une base permet de piéger l'acide bromhydrique HBr sous forme de bromure de triéthylammonium Et_3NBr . Cela présente deux intérêts : éviter le dégagement de HBr qui est toxique, ou encore son addition sur l'alcène.

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

- L'équation de la réaction associée au cycle catalytique est la suivante :

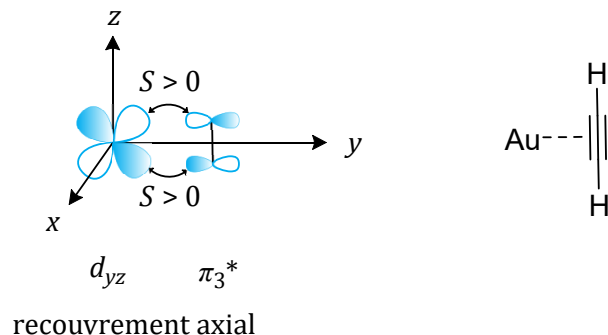


2. L'interaction entre l'OA $d_{x^2-y^2}$ de l'or et l'OM π_1 du ligand éthylénique se schématise comme suit :



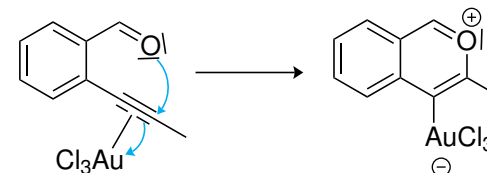
Il s'agit donc d'un ligand σ -donneur, le recouvrement est un **recouvrement axial**, c'est-à-dire le long de l'axe internucléaire. Le ligand est donneur puisque l'interaction met en jeu une orbitale pleine dans l'interaction.

3. L'interaction entre l'OA d_{yz} de l'or et l'OM π_3^* du ligand éthylénique se schématise comme ceci :



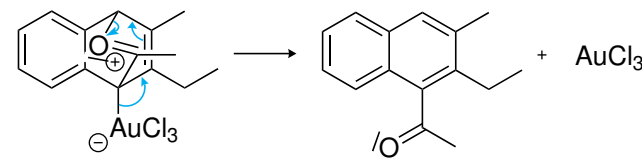
Il s'agit donc d'un ligand π -accepteur, le recouvrement est un **recouvrement latéral**, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe internucléaire. Le ligand est accepteur puisque l'interaction met en jeu une orbitale vide dans l'interaction.

4. Il s'agit ici d'un transfert électronique du métal vers le ligand. L'orbitale qui va être peuplée est une orbitale qui résulte de l'interaction et qui comporte une contribution anti-liante pour la liaison triple de éthylène. Ainsi, la liaison triple de l'éthylène est affaiblie et la réaction d'insertion sur cette liaison devient possible.
5. À l'aide du formalisme des flèches courbes, le mécanisme de l'étape 2 peut s'écrire :



6. L'étape 4 est une cycloaddition [4+2] analogue à une réaction de DIELS-ALDER.

7. À l'aide du formalisme des flèches courbes, le mécanisme de l'étape 5 peut s'écrire :



Au cours d'une élimination réductrice, le nombre d'oxydation du métal diminue de 2. Or, le calcul du nombre d'oxydation de l'or dans les deux complexes mis en jeu, en notant **R** le ligand alkyle, donne +III pour chacun. Le nombre d'oxydation de l'or ne varie pas au cours de la réaction, il ne s'agit pas d'une élimination réductrice.