

La réaction est effectuée dans un mélange benzène/éthanol. Le complexe initialement introduit dans la solution est $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

a) Reconnaître les réactifs et les produits. En déduire l'équation de la réaction.

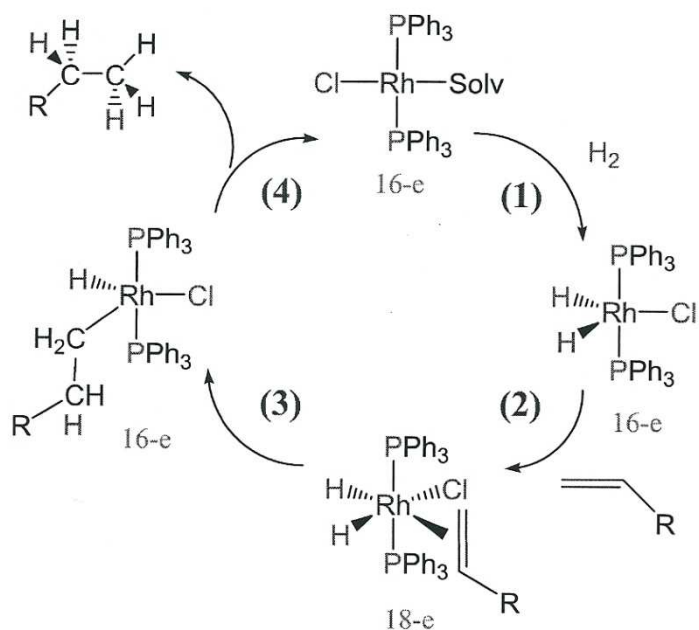
b) Identifier le catalyseur et le précurseur du catalyseur. Ecrire l'équation de passage du précurseur de catalyseur au catalyseur. Proposer une explication structurale possible au fait que le précurseur ne soit pas lui-même un catalyseur.

c) Reconnaître les ligands L et les ligands X. En déduire le nombre d'oxydation du rhodium dans les différents complexes.

d) Déterminer la configuration électronique du rhodium dans son état fondamental ($\text{Rh} : Z = 45$), en déduire le nombre d'électrons de valence du rhodium. Justifier le nombre d'électrons dans la sphère de coordination du métal pour le complexe formé par l'étape (1).

e) Nommer les étapes du cycle catalytique en les décrivant précisément. Retrouver les variations du nombre d'oxydation du rhodium à partir des modifications survenues lors de ces étapes.

f) Expliquer l'effet catalytique.



Cycles 2 Hydrogénation en catalyse homogène

On utilise le catalyseur de Wilkinson, $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$. La réaction est effectuée en phase organique, par exemple mélange benzène-éthanol. Le rôle des ligands triphénylphosphine est notamment de permettre la dissolution du complexe en phase organique (l'alcène se trouvant lui-même en phase organique).

Le cycle catalytique est donné à droite.

Pour Rh, $Z = 45$.

a) Identifier le catalyseur et le précurseur de catalyseur en justifiant.

b) Ecrire l'équation de la réaction.

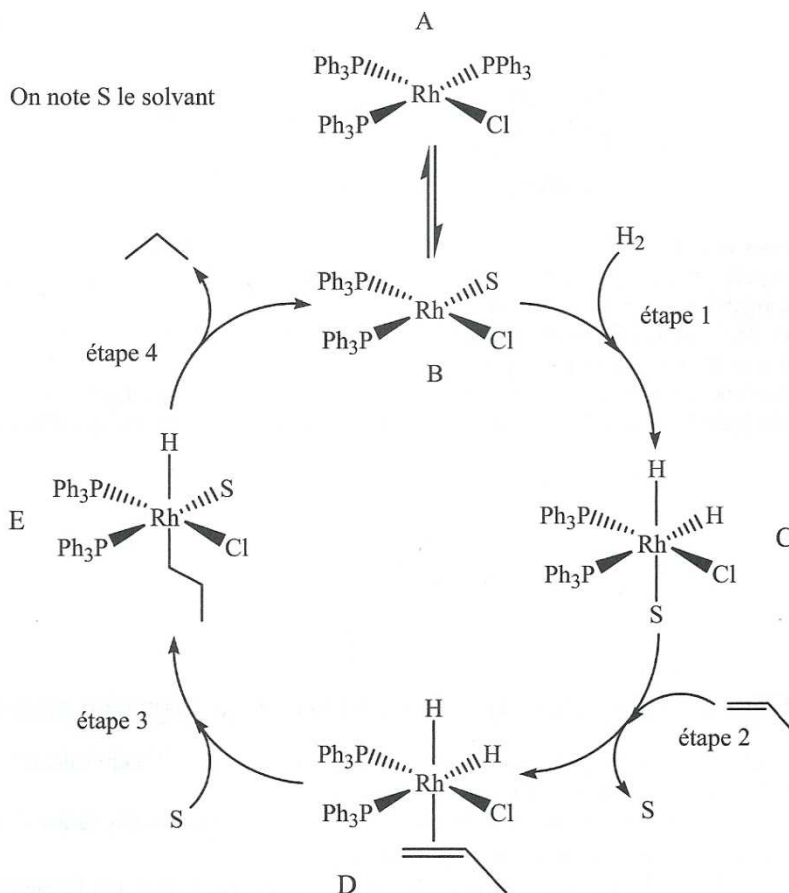
c) Reconnaître les ligands L et les ligands X.

d) En déduire le nombre d'oxydation du rhodium dans chaque espèce.

e) Nommer les étapes du mécanisme en justifiant.

f) Expliquer l'effet catalytique.

g) Déterminer le nombre d'électrons dans la sphère de coordination du métal dans les complexes **A** et **D**.



Cycles 3 Le procédé Monsanto

La réaction se déroule sous une pression de CO de 30 à 40 bars, à une température voisine de 180°C.
 Le solvant est un mélange eau-acide acétique.
 Les cycles catalytiques sont donnés ci-dessous :

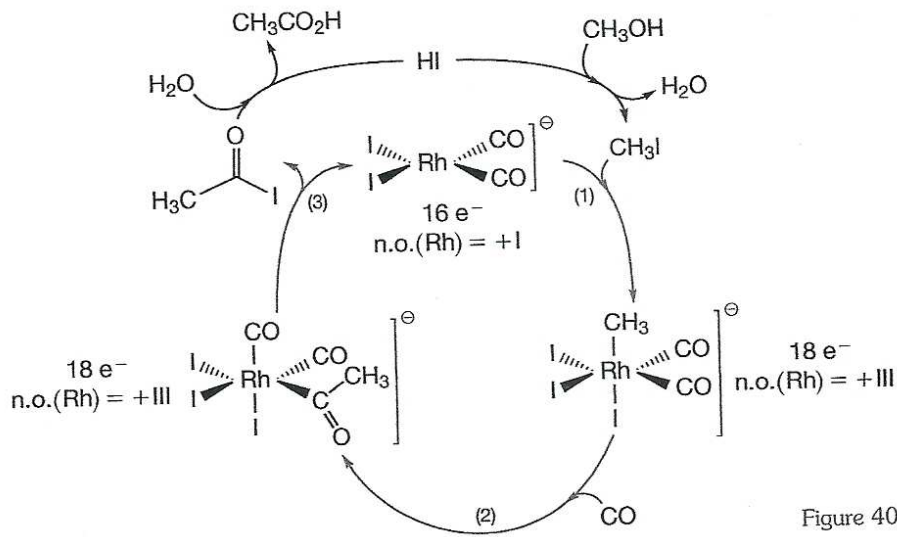


Figure 40

457

Redoglia
 TEC et DOC LAVOISIER

- Déterminer l'équation de la réaction.
- Reconnaître les deux catalyseurs.
- Identifier les ligands L et les ligands X.
- Nommer les étapes (1), (2) et (3) du cycle catalytique.
- Justifier les variations des nombres d'oxydation du métal.

B. Réaction de Heck

La réaction de Heck (Richard F. Heck, chimiste américain, prix Nobel 2010) permet la création de liaison CC catalysée par des complexes du palladium selon le cycle catalytique suivant (Fig. 57) :

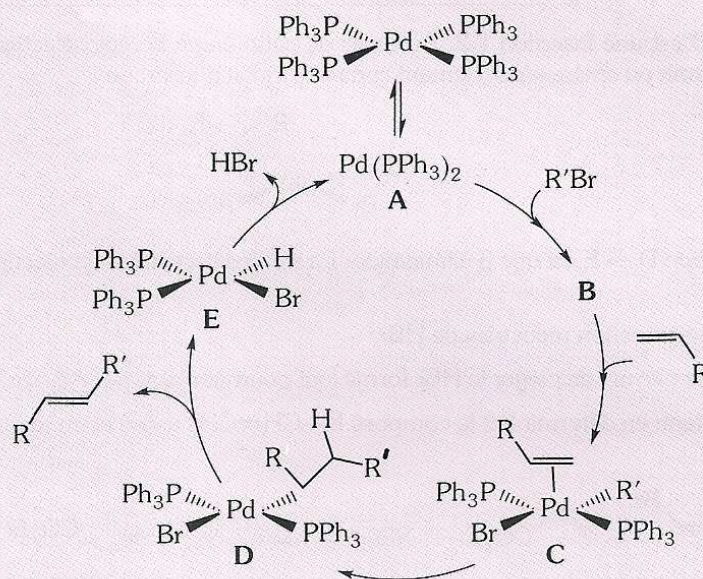
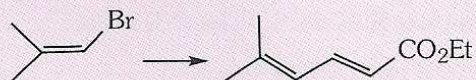
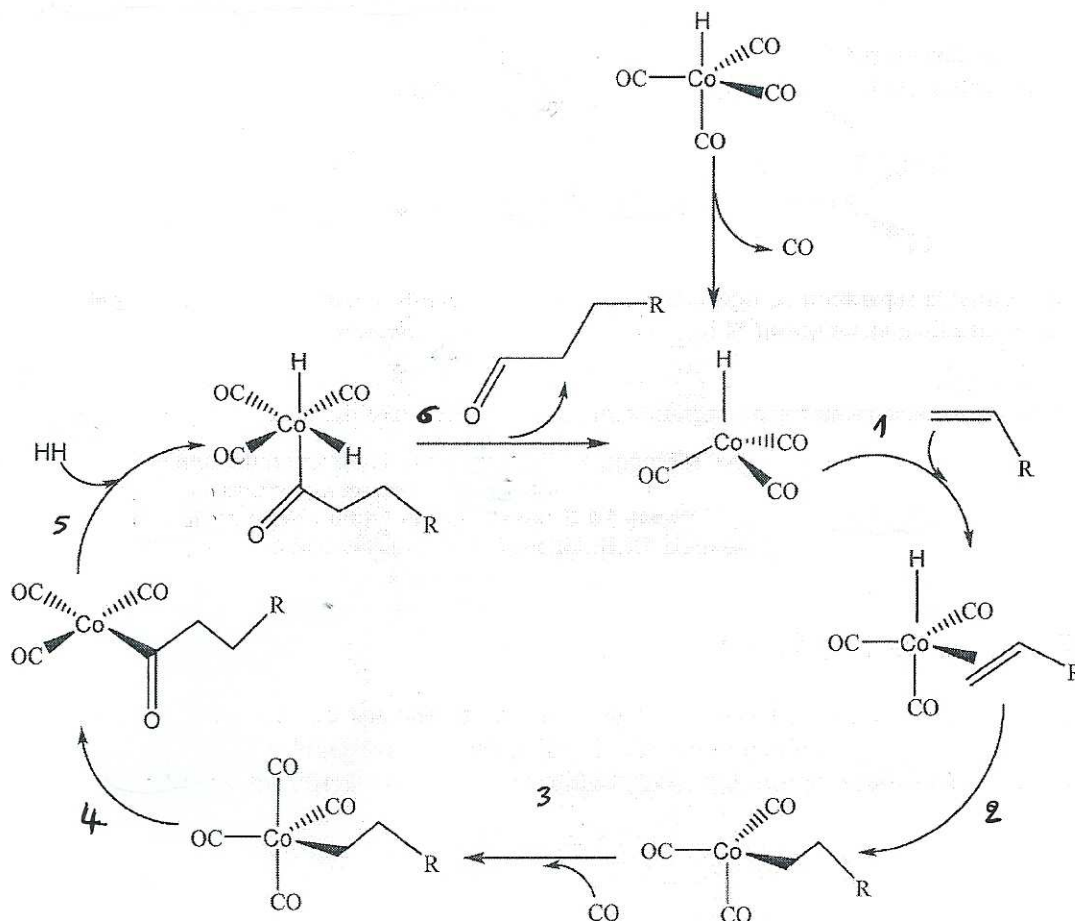


Figure 57

1. Écrire le bilan de la transformation. Indiquer le catalyseur et le précurseur du catalyseur.
2. Proposer une structure pour l'intermédiaire **B**. Indiquer la nature de la réaction mise en jeu.
3. Préciser le nombre d'oxydation du palladium pour chaque intermédiaire du cycle.
4. Quelle est la nature de la réaction **C** → **D**? Quelle sélectivité de la réaction de Heck est contrôlée dans cette étape?
5. Quelle est la nature de la transformation **D** → **E**? Quelle sélectivité de la réaction de Heck est contrôlée dans cette étape?
6. Quelle est la nature de la transformation **E** → **A**?
7. Pourquoi cette réaction a-t-elle lieu en présence de triéthylamine NEt_3 ?

8. Compléter et équilibrer la réaction de Heck :





- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydroformylation.
- Identifier le précurseur de catalyseur et le catalyseur en argumentant la réponse.
- Identifier les ligands L et les ligands X.
- En déduire le nombre d'oxydation du cobalt dans les différents complexes.
- Identifier chaque étape avec précision (ex : insertion 1,2 de tel ligand entre Co et tel ligand).
- On donne le numéro atomique de Co, $Z = 27$. Déterminer son nombre d'électrons de valence. Déterminer le nombre d'électrons dans la sphère de coordination du cobalt dans le catalyseur et dans le complexe résultant de l'addition oxydante.

Cycles 6 La réaction d'hydroformylation (procédé oxo)

Le cycle catalytique est donné ci-dessous.

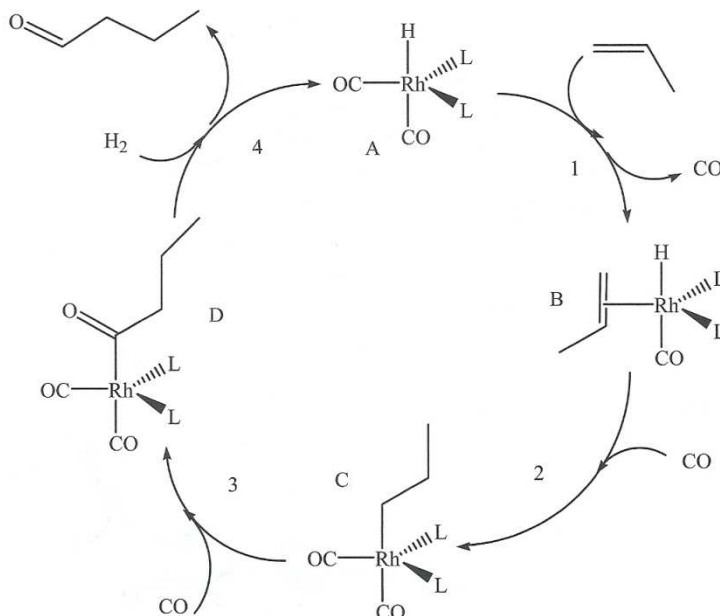
On prépare le complexe **A** à partir du complexe $\text{HRh}(\text{CO})_4$ et de triphénylphosphine (**L**) en phase organique.

a) Ecrire l'équation d'obtention du complexe **A**. Quels rôles jouent **A** et le complexe $\text{HRh}(\text{CO})_4$ dans la réaction ? Justifier que cette catalyse est un procédé de catalyse homogène.

b) Donner l'équation bilan de cette réaction d'hydroformylation.

c) Identifier les ligands **L** et les ligands **X**.

d) En déduire le nombre d'oxydation du rhodium dans les différents complexes.



D'après concours général

e) Identifier les étapes élémentaires des étapes 1, 2 et 3 du cycle catalytique. Pour Rh, $Z = 45$.

f) L'étape 4 du mécanisme est constituée de plusieurs étapes : dissociation (départ) d'un ligand CO conduisant à un complexe **E**, addition oxydante de dihydrogène donnant **F** et une troisième étape conduisant au produit et au catalyseur.

Représenter les complexes **E** et **F**. Nommer la troisième étape en justifiant.

g) Le procédé avec catalyseur à base de rhodium est plus employé que le procédé historique au cobalt à cause d'une plus grande régiosélectivité. A quelle étape du cycle se décide la régiosélectivité de la réaction ? Quel autre aldéhyde peut-on obtenir ?

Cycles 7 Le procédé Wacker

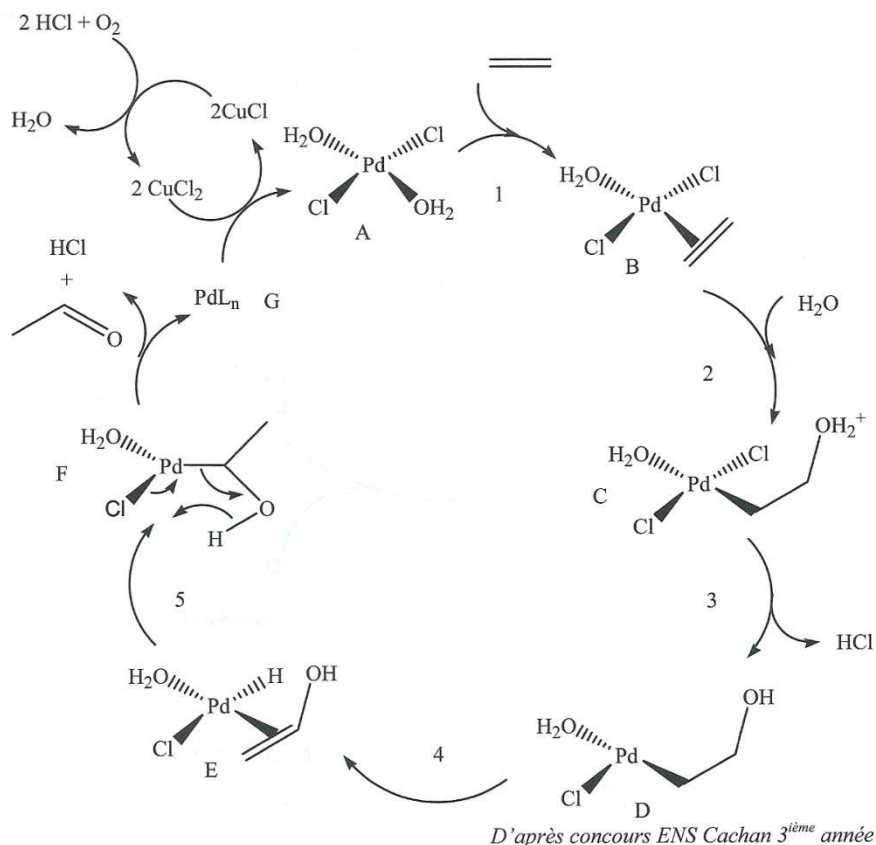
Le cycle catalytique de ce procédé est donné à droite. Lire plutôt $2 \text{ HCl} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$.

a) Quelle est l'équation bilan associée au cycle catalytique principal ? Identifier le catalyseur.

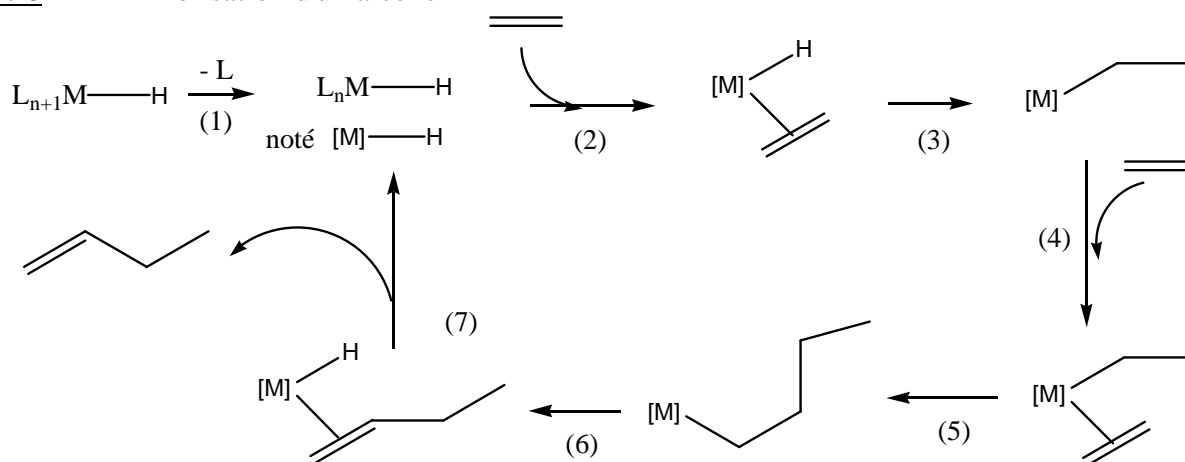
b) Identifier les ligands L et les ligands X. En déduire le nombre d'oxydation du palladium dans les différents complexes.

c) Identifier les étapes 1, 2, 4 et 5 du cycle catalytique sachant que l'étape 2 n'est pas élémentaire.

d) Quel est le rôle du chlorure de cuivre (II) dans le cycle catalytique ? Quelle est l'équation bilan associée aux deux cycles ?



Cycles 8 Dimérisation d'un alcène



a) Ecrire l'équation bilan associée à ce cycle.

b) Identifier le catalyseur et son précurseur.

c) Nommer et décrire précisément chacune des étapes du mécanisme. La notation topologique adoptée ne facilite pas le travail.

d) Que dire concernant le nombre d'oxydation du métal ?

e) Peut-on imaginer une polymérisation à partir de ce mécanisme ?

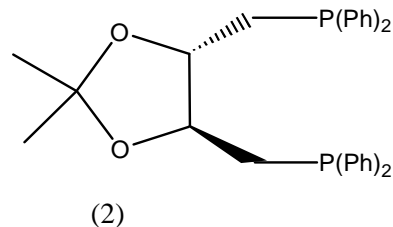
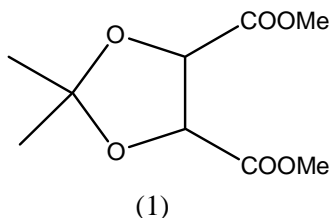
Cycles 9 Synthèse du menthol utilisant le DIOP (Oral Centrale)

I. Questions préliminaires

a) Le menthol est l'un des stéréoisomères du 2-isopropyl-5-méthylcyclohexanol. En dessiner une représentation spatiale sachant que l'atome de carbone du groupe alcool est de descripteur stéréochimique *R* et qu'il existe une conformation du menthol dans laquelle tous les substituants sont en position équatoriale.

b) L'acide tartrique naturel est l'acide (*R,R*)-2,3-dihydroxybutanedioïque. Son pouvoir rotatoire spécifique est positif. Que dire du pouvoir rotatoire spécifique de ses stéréoisomères ?

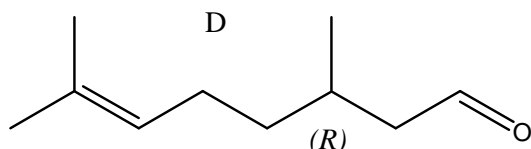
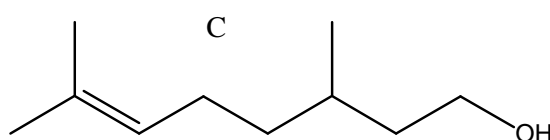
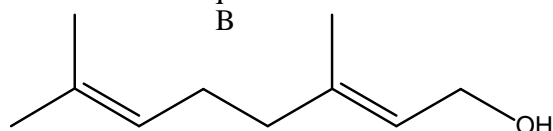
c) Comment passer de l'acide tartrique au composé (1) ?



d) En utilisant notamment $KPPH_2$ (K^+ , Ph_2P^-), proposer une méthode de passage de (1) au ligand (2).

II. Synthèse

a) Une synthèse a conduit au composé **B**. L'hydrogénation du composé **B** en présence d'un complexe du rhodium comportant le ligand (2), conduit à **C**. On passe ensuite de **C** à **D**, dans lequel le C^* est de descripteur stéréochimique *R*.



Quelle est la configuration du C^* dans le composé **C** ? Proposer une méthode de passage de **C** à **D**. Expliquer brièvement l'énantiosélectivité lors du passage **B** \rightarrow **C**.

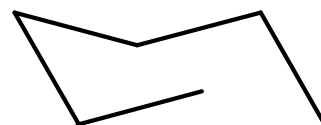
En présence d'un acide de Lewis ($AlCl_3$ ou BF_3), **D** se transforme en **E**, composé cyclique, présentant en RMN un signal pour 2 protons vers 5 ppm et de formule brute $C_{10}H_{18}O$. L'hydrogénation catalytique de **E** conduit au menthol.

b) Sans tenir compte de la stéréochimie, écrire le mécanisme de passage de **D** à **E**.

c) Représenter la structure spatiale de **E**.

d) On s'intéresse à la structure de l'état de transition lors de la fermeture du cycle. Comment faut-il placer les substituants sur le schéma à droite pour obtenir le composé **E** ?

Peut-on justifier la formation majoritaire du composé **E** ?



III. Complexes

On utilise le complexe (1) de Wilkinson $ClRh(PPh_3)_3$ pour une réaction dont on donne les étapes :

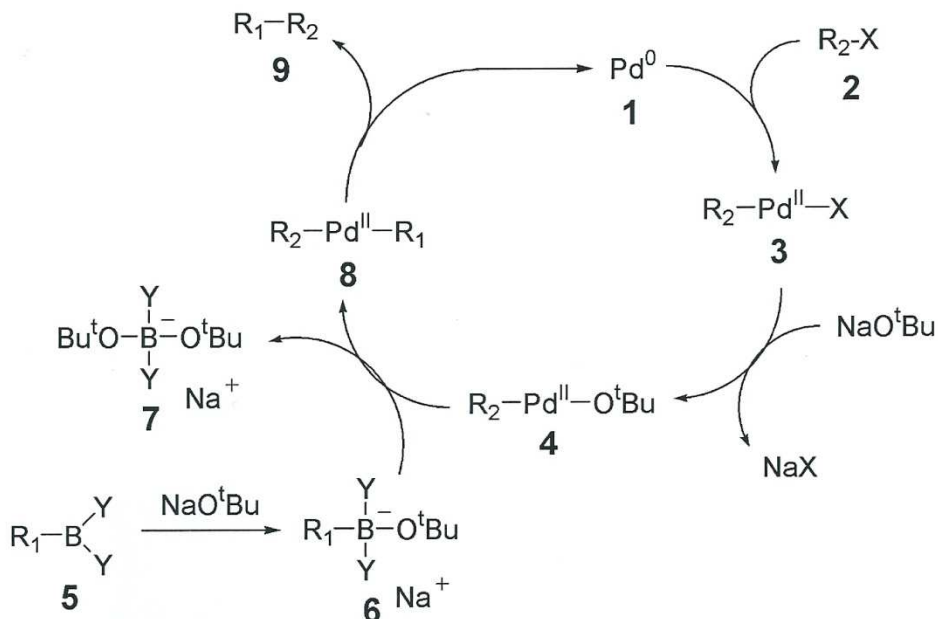
- 1) addition oxydante de H_2 conduisant au complexe (2) (*rien à voir avec ligand (2) du I.*)
- 2) Addition d'un alcène conduisant à (3)
- 3) Insertion de l'alcène entre Rh et H conduisant à (4)
- 4) Elimination réductrice régénérant le complexe (1)

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction et représenter les complexes.

b) Pouvait-on utiliser le complexe (1) pour le passage de **B** à **C** ?

Cycles 10 Le couplage de Suzuki

Le cycle catalytique du couplage de Suzuki est décrit ci-dessous :



Pd^0 représente un complexe dans lequel des ligands phosphine sont fixés sur un atome de palladium de nombre d'oxydation 0. X est un halogène. R_1BY_2 est un acide boronique $\text{R}_1\text{B}(\text{OH})_2$.

a) Ecrire l'équation-bilan complète et équilibrée du couplage de Suzuki.

b) Identifier le catalyseur.

c) Nommer les étapes $1 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ et $8 \rightarrow 1$.

d) Justifier la variation de nombre d'oxydation du palladium lors du passage $1 \rightarrow 3$.

e) Le passage $4 \rightarrow 8$ est appelée transmétallation. Proposer une décomposition de ce passage en deux étapes élémentaires à préciser.

f) On donne le numéro atomique du bore, $Z = 5$. Expliquer pourquoi un ion alcoolate peut se fixer sur le composé R_1BY_2 . En quoi cette fixation facilite-t-elle l'étape de transmétallation ?

g) "On constate que l'étape $1 \rightarrow 3$ est accélérée si le palladium porte des ligands volumineux et riches en électrons comme $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ". Expliquer pourquoi des ligands riches en électrons accélèrent cette étape.

Cycles 11 Hydroformylation d'un alcène (Oral Centrale)

L'hydroformylation (ou synthèse oxo) consiste à faire réagir un composé oléfinique avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sous pression pour former un aldéhyde. Le mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ est appelé gaz de synthèse

Les deux métaux les plus efficaces pour catalyser cette réaction sont le cobalt et le rhodium ($\text{Rh} : Z = 45$). Les formes actives de ces deux métaux sous formes d'hydrures carbonylés sont solubles dans le milieu réactionnel, ce qui confère à l'hydroformylation le caractère d'une réaction catalytique homogène.

À partir, principalement, des oléfines linéaires terminales, les aldéhydes obtenus sont des produits de chimie de base importants qui peuvent être convertis en alcools, esters, acides, amines, etc.

a) Ecrire l'équation bilan de la transformation de l'éthylène en propanal par hydroformylation.

b) Quels composés obtient-on *a priori* par hydroformylation du propène ?

c) Construire un cycle catalytique compatible avec les descriptions suivantes :

Le catalyseur est $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{H}$.

- étape 1 : substitution de ligand (un ligand phosphine est remplacé par un ligand carbonyle) ; on obtient le complexe noté B

- étape 2 : addition de l'alcène dans la sphère de coordination du métal

- étape 3 : insertion 1,2 de l'alcène dans la liaison métal hydrure

- étape 4 : addition de phosphine dans la sphère de coordination du métal

- étape 5 : insertion 1,1 de monoxyde de carbone dans la liaison Rh-Carbone

- étape 6 : addition oxydante de dihydrogène

- étape 7 : élimination réductrice de l'aldéhyde

d) Quel est le nombre d'oxydation de Rh dans B ? Déterminer le nombre d'électrons de valence du métal dans ce complexe.

e) Quelle est la variation de nombre d'oxydation de Rh lors de l'addition de dihydrogène ?

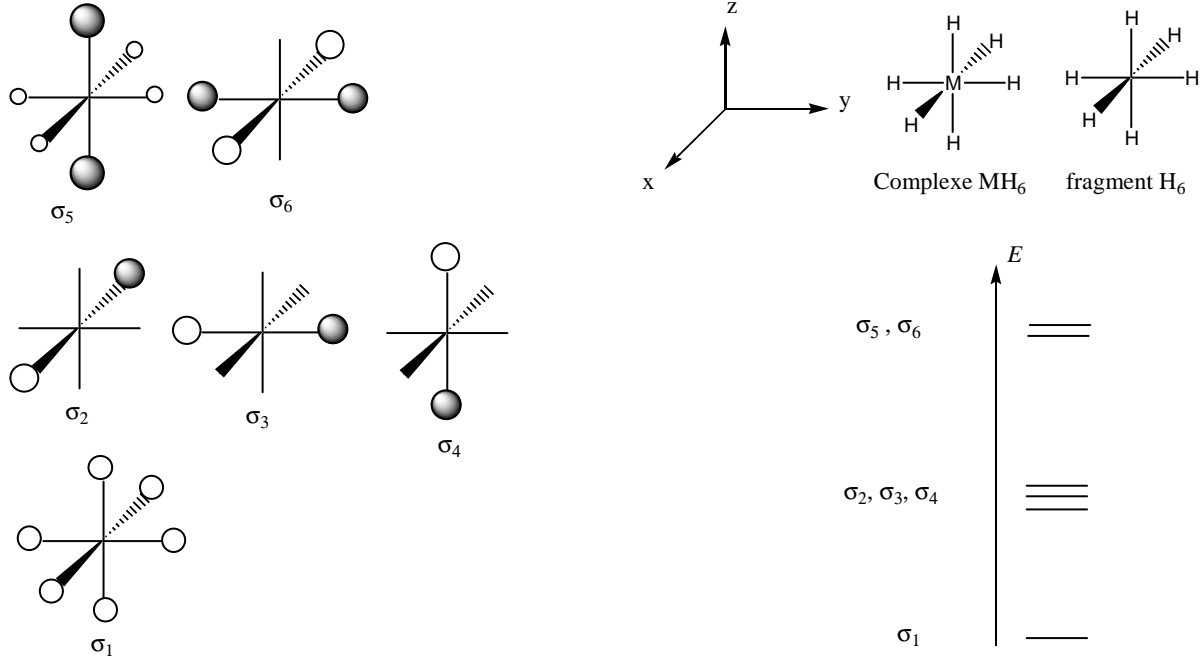
f) Quelle est l'étape décisive pour la régiosélectivité ?

g) Expliquer la différence de réactivité entre l'alcène coordonné et l'alcène libre.

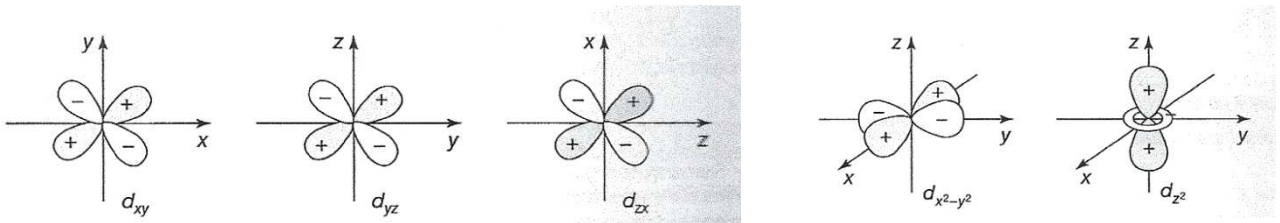
DOM12 Etude d'un complexe octaédrique par la méthode des fragments

Le complexe est ML_6 où M représente le métal et L un ligand σ -donneur à deux électrons. On considère que le ligand L n'intervient que par son orbitale HO et on assimile cette orbitale HO à une orbitale atomique s . Le complexe étudié est donc modélisé par le complexe MH_6 où H est l'élément hydrogène.

On donne les représentations schématiques des 6 orbitales du fragment H_6 . Dans le complexe MH_6 , le fragment H_6 est étiré de sorte que les énergies des orbitales de fragment sont identiques.



On prend en compte les orbitales de valence du métal nd , $(n+1)s$ et $(n+1)p$, soient 9 OA. Représentation des OA d :



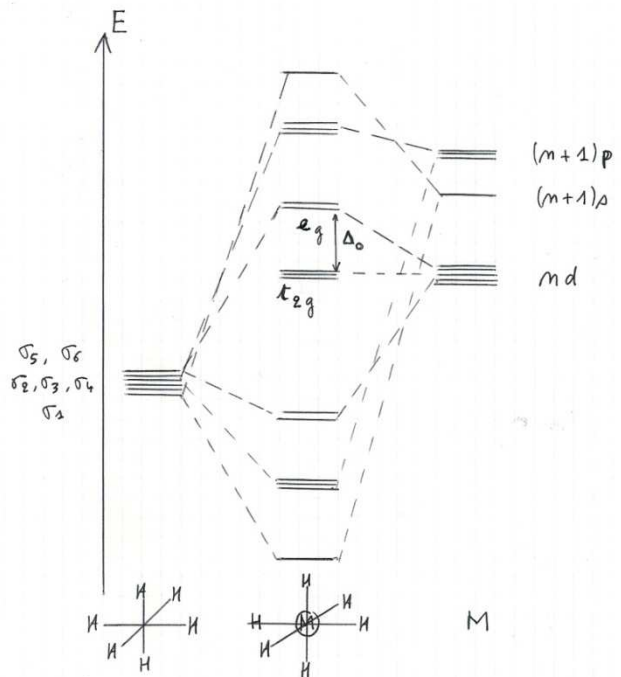
a) Identifier les 3 OA du métal restant non liantes dans le complexe.

b) Indiquer, en justifiant la réponse par des schémas de recouvrement ou par des considérations de symétrie, quelles OA du métal se combinent avec quelles OM du fragment H_6 .

Le DOM du complexe est donné à droite.

c) Enoncer la règle des 18 électrons. En quoi le DOM du complexe permet-il de la justifier ?

d) Le complexe $Co(NH_3)_6^{3+}$ est diamagnétique alors que le complexe $(CoF_6)^{3-}$ est paramagnétique. Proposer une explication. N° atomique du cobalt : $Z(Co) = 27$.

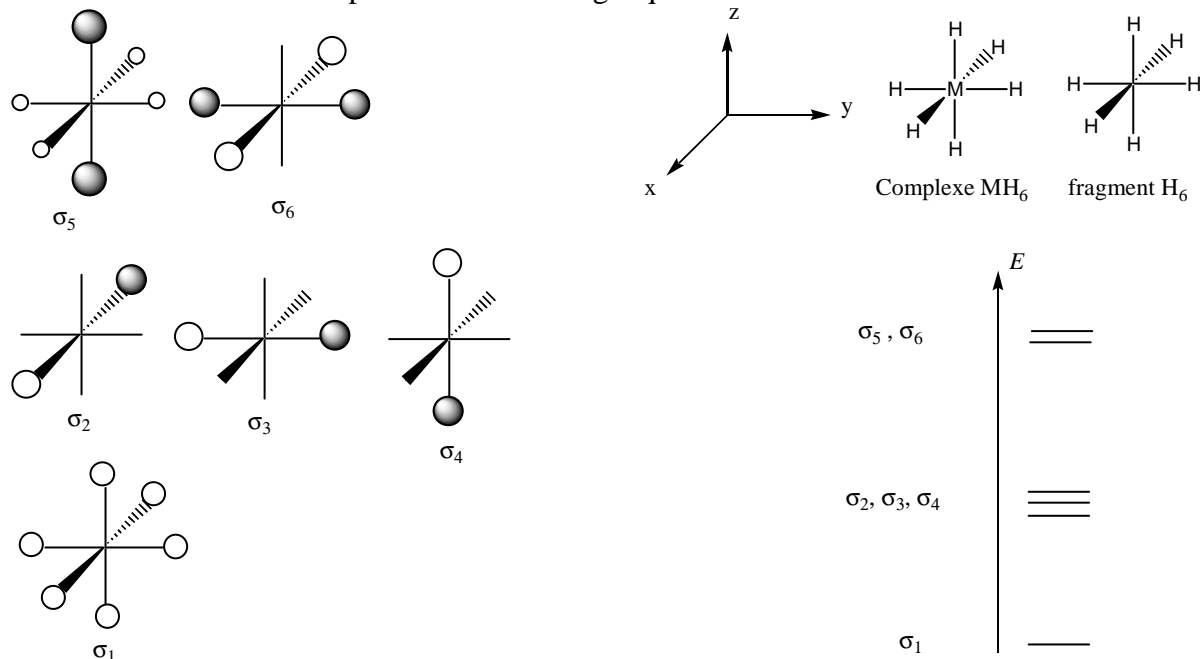


DOM13 Etude d'un complexe ML_6 à ligand σ -donneur et π -donneur

a) Prise en compte du seul caractère σ -donneur du ligand

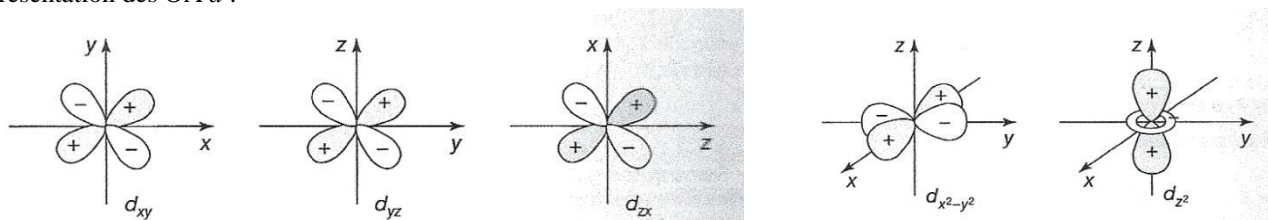
On considère que le ligand L n'intervient que par son orbitale HO et on assimile cette orbitale HO à une orbitale atomique s . Le complexe étudié est donc modélisé par le complexe MH_6 où H est l'élément hydrogène.

On donne les représentations schématiques des 6 orbitales du fragment H_6 . Dans le complexe MH_6 , le fragment H_6 est étiré de sorte que les énergies des orbitales de fragment sont identiques. Les orbitales du fragment sont bien évidemment plus basses en énergie que les OA d du métal.



On s'intéresse uniquement à ce que "deviennent" les OA d du métal dans le complexe.

Représentation des OA d :



a.1) Quelles sont les trois OA d du métal restant non liantes dans le complexe ? Ces trois OA constituent le bloc t_{2g} .

a.2) Avec quelles OM du fragment H_6 interagissent les deux autres OA d ? On admet que les deux OM antiliantes issues de ces recouvrements sont dégénérées, elles constituent le bloc e_g . Ces OM e_g ayant un plus fort caractère métallique sont assimilées à des OA d dont l'énergie a été augmentée par interaction avec certaines des OM du fragment.

a.3) Représenter le diagramme d'éclatement des OA d , autrement formulé, placer les OM t_{2g} et e_g sur un diagramme énergétique. On appelle Δ_0 l'écart énergétique entre ces orbitales.

b) Prise en compte du caractère π -donneur du ligand

b.1) le ligand Cl (ou chlorure) est un ligand σ -donneur et π -donneur. Justifier cette propriété en schématisant une interaction de type σ et une interaction de type π entre le métal et le ligand. $Z(Cl) = 17$.

b.2) D'un point de vue énergétique, comment se situent les OA p du chlore par rapport aux OA t_{2g} du métal ? En déduire l'évolution énergétique du bloc t_{2g} due au caractère π -donneur du ligand.

b.3) L'énergie des OM e_g est-elle modifiée par la prise en compte du caractère π -donneur du ligand ?

b.4) Le ligand Cl (ou Cl^-) est-il a priori un ligand à champ faible ou un ligand à champ fort ?

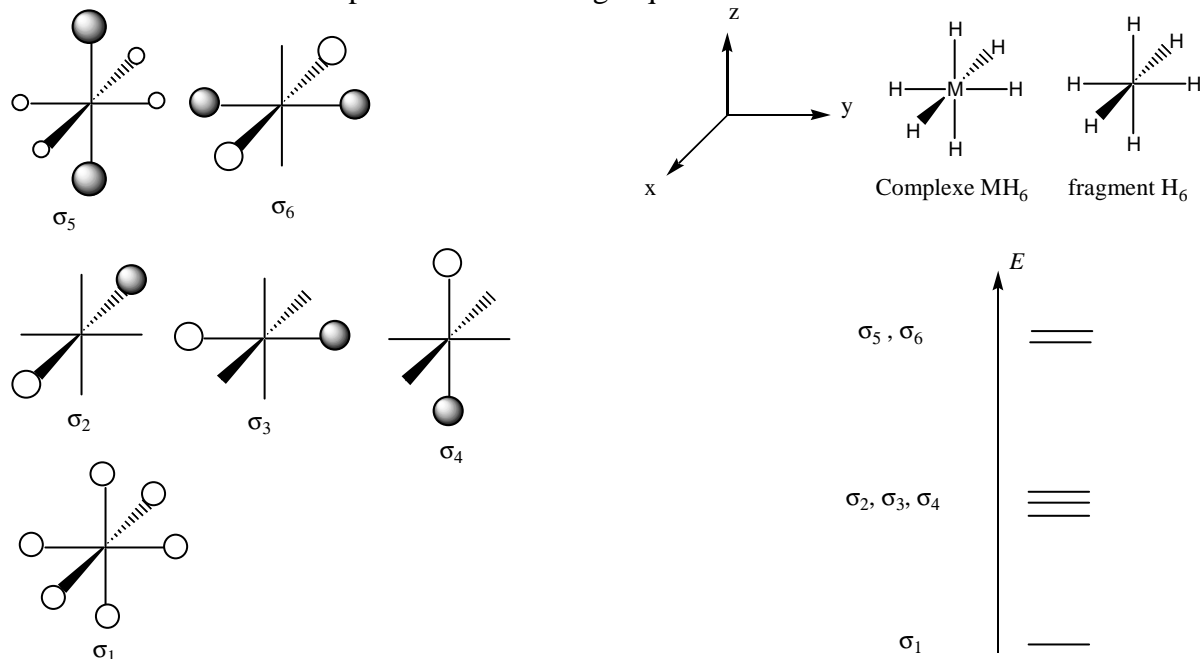
b.5) En déduire la répartition des électrons de valence du cobalt (donc des électrons d e Co^{3+}) dans le complexe $(CoCl_6)^{3-}$ connaissant $Z(Co) = 27$. A-t-on un complexe de haut spin ou de bas spin ?

DOM14 Etude d'un complexe ML_6 à ligand σ -donneur et π -accepteur

a) Prise en compte du seul caractère σ -donneur du ligand

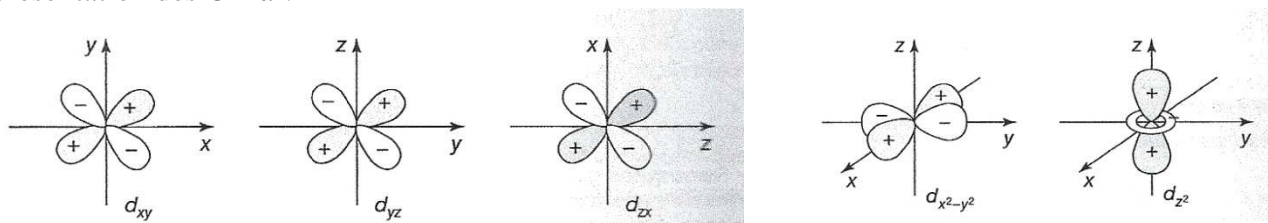
On considère que le ligand L n'intervient que par son orbitale HO et on assimile cette orbitale HO à une orbitale atomique s . Le complexe étudié est donc modélisé par le complexe MH_6 où H est l'élément hydrogène.

On donne les représentations schématiques des 6 orbitales du fragment H_6 . Dans le complexe MH_6 , le fragment H_6 est étiré de sorte que les énergies des orbitales de fragment sont identiques. Les orbitales du fragment sont bien évidemment plus basses en énergie que les OA d du métal.



On s'intéresse uniquement à ce que "deviennent" les OA d du métal dans le complexe.

Représentation des OA d :



a.1) Quelles sont les trois OA d du métal restant non liantes dans le complexe ? Ces trois OA constituent le bloc t_{2g} .

a.2) Avec quelles OM du fragment H_6 interagissent les deux autres OA d ? On admet que les deux OM antiliantes issues de ces recouvrements sont dégénérées, elles constituent le bloc e_g . Ces OM e_g ayant un plus fort caractère métallique sont assimilées à des OA d dont l'énergie a été augmentée par interaction avec certaines des OM du fragment.

a.3) Représenter le diagramme d'éclatement des OA d , autrement formulé, placer les OM t_{2g} et e_g sur un diagramme énergétique. On appelle Δ_0 l'écart énergétique entre ces orbitales.

b) Prise en compte du caractère π -accepteur du ligand

b.1) le ligand CO est un ligand σ -donneur et π -accepteur par ses OM π^* . Schématiser l'une des OM π^* du monoxyde de carbone (signes et tailles des lobes) et schématiser son interaction avec une OA d du métal à préciser.

b.2) Le ligand éthylène est un ligand σ -donneur par son OM π et π -accepteur par son OM π^* . Justifier ces deux caractéristiques et schématiser les interactions correspondantes avec des OA d du métal à préciser.

b.3) D'un point de vue énergétique, comment se situent *a priori* les OM π^* d'un ligand π -accepteur par rapport aux OA t_{2g} du métal ? En déduire l'évolution énergétique du bloc t_{2g} due au caractère π -accepteur du ligand.

b.4) Les OM e_g sont-elles modifiées par la prise en compte du caractère π -accepteur du ligand ?

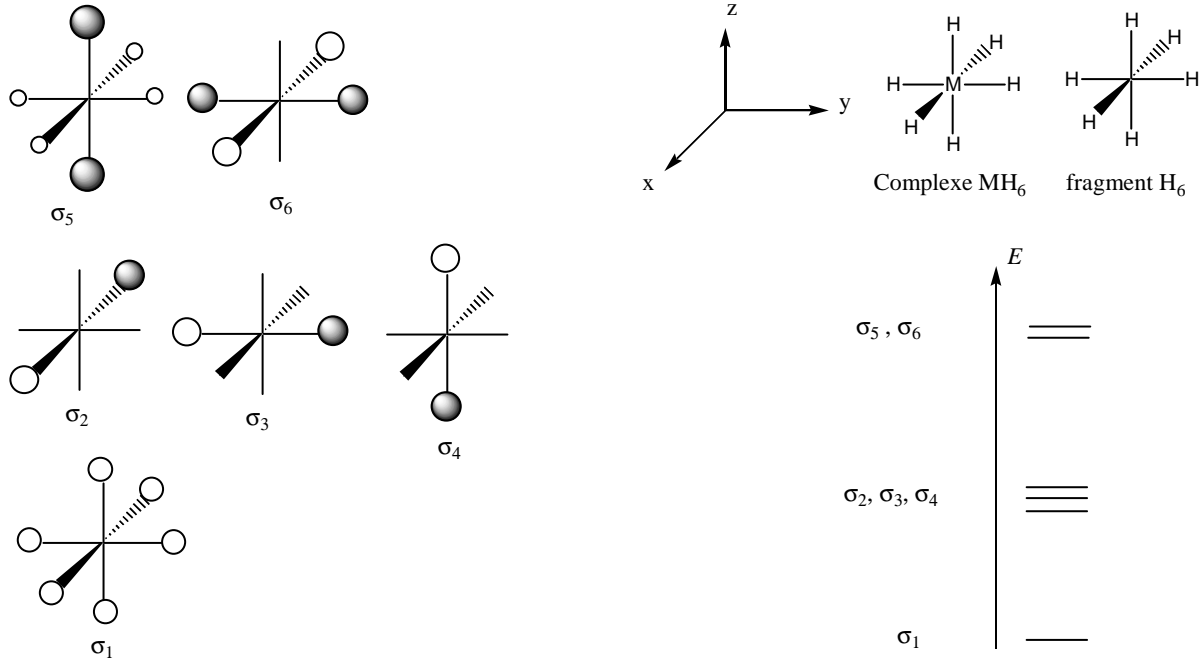
b.5) Le ligand CO est-il *a priori* un ligand à champ faible ou un ligand à champ fort ?

b.6) En déduire la répartition des électrons de valence du manganèse (donc des électrons d de Mn^{+}) dans le complexe $Mn(CO)_6^{+}$ connaissant $Z(Mn) = 25$. A-t-on un complexe de haut spin ou de bas spin ?

a) Etude partielle du complexe octaédrique

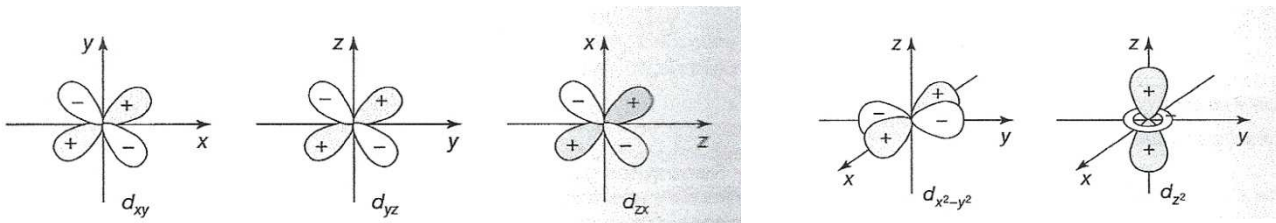
On considère que le ligand L n'intervient que par son orbitale HO et on assimile cette orbitale HO à une orbitale atomique s. Le complexe étudié est donc modélisé par le complexe MH_6 .

On donne les représentations schématiques des 6 orbitales du fragment H_6 . Dans le complexe MH_6 , le fragment H_6 est étiré de sorte que les énergies des orbitales de fragment sont identiques. Les orbitales du fragment sont bien évidemment plus basses en énergie que les OA d du métal.



On s'intéresse uniquement à ce que "deviennent" les OA d du métal dans le complexe.

Représentation des OA d :



a.1) Quelles sont les trois OA d du métal restant non liantes dans le complexe ? Ces trois OA constituent le bloc t_{2g} .

a.2) Avec quelles OM du fragment H_6 interagissent les deux autres OA d ? On admet que les deux OM antiliantes issues de ces recouvrements sont dégénérées, elles constituent le bloc e_g . Ces OM e_g ayant un plus fort caractère métallique sont assimilées à des OA d dont l'énergie a été augmentée par interaction avec certaines des OM du fragment.

a.3) Représenter le diagramme d'éclatement des OA d, autrement formulé, placer les OM t_{2g} et e_g sur un diagramme énergétique. On appelle Δ_0 l'écart énergétique entre ces orbitales.

a.4) Le complexe $Co(NH_3)_6^{3+}$ est diamagnétique. Proposer une explication et indiquer la répartition des électrons d du cation Co^{3+} dans les OM t_{2g} et e_g .

N° atomique du cobalt : $Z(Co) = 27$.

b) Déformation du complexe

Cette déformation se produit soit en éloignant (complexe 1) soit en rapprochant (complexe 2) de manière identique les deux ligands selon l'axe zz' . On admet que la forme des OM est conservée.

b.1) Quelles OM sont susceptibles d'être modifiées ? Représenter les DOM pour les complexes 1 et 2.

b.2) Combien de bandes d'absorption UV-visible observe-t-on pour le complexe octaédrique et pour les complexes déformés ?

Supplément
Avec le champ cristallin

