

# Utilisation des complexes en catalyse

## Table des matières

- I. Catalyse et cycle catalytique
  - I.1. Coordination et modification de réactivité
  - I.2. Nombre d'oxydation et nombre d'électrons de valence
  - I.3. Structure d'un cycle
- II. Processus élémentaires
  - II.1. Échange de ligands
  - II.2. Association et dissociation
  - II.3. Addition oxydante et élimination réductrice
  - II.4. Insertion et élimination non réductrice
- III. Analyse de cycles
  - III.1. Hydrogénéation des alcènes en catalyse homogène
  - III.2. Hydroformylation / Procédé oxo
  - III.3. L-DOPA
  - III.4. Polymérisation des alcènes : le procédé Ziegler-Natta

Aujourd'hui plus de 90% des produits de l'industrie chimique sont produits par voie catalytique. En effet, l'ajout d'un catalyseur, en faible quantité, permet d'accélérer une réaction chimique et parfois d'en augmenter la sélectivité.

En catalyse homogène, les ions métalliques sont exploités sous la forme de complexes. La propriété catalytique vient du fait qu'une molécule ne possède pas tout à fait la même structure électronique lorsqu'elle joue le rôle de ligand (cf STR 10). Certaines liaisons peuvent ainsi être affaiblies et rendues réactives. La catalyse homogène présente le défaut industriel majeur de compliquer la séparation des produits et du catalyseur (cette séparation est plus facile en catalyse hétérogène), mais son grand avantage est qu'il est possible de moduler les ligands, ce qui modifie la sélectivité.

De nos jours, de nombreux métaux de transition sont valorisés pour leur activité catalytique. Par exemple, le procédé oxo, qui permet de synthétiser un aldehyde à partir de l'alcène correspondant, se fait en présence d'un catalyseur au rhodium. Le palladium, présent dans les pots catalytiques des voitures notamment, permet de transformer les oxydes d'azote, monoxydes de carbone et les hydrocarbures non brûlés en molécules moins toxiques pour l'environnement ( $N_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ ). Le palladium est aussi utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour la catalyse de la synthèse de la morphine.

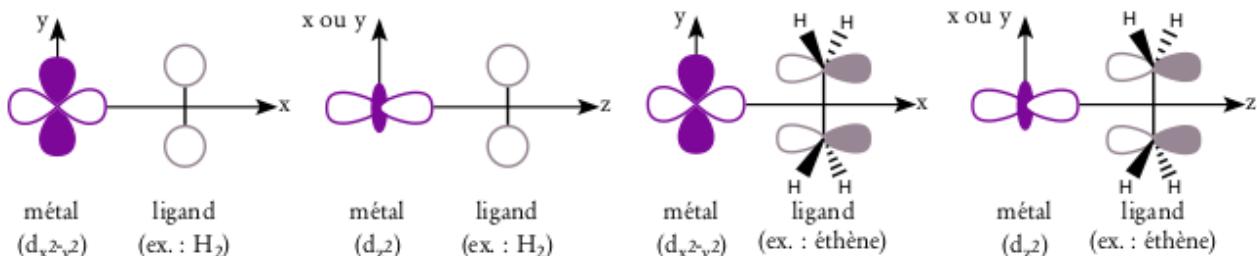
Le développement de la catalyse par des métaux de transition a donné lieu à de nombreux prix Nobel au cours du XXe siècle (Ostwald en 1909; Sabatier en 1912) et jusqu'à nos jours Ainsi la L-DOPA, utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson peut être synthétisée de manière énantiométrique (un énantiomère est formé majoritairement) par hydrogénéation catalytique en présence d'un complexe comportant un ligand chiral (Knowles, Noyori et Sharpless en 2001; List et MacMillan en 2021).

## I. Catalyse Et Cycle Catalytique

### I.1. Coordination Et Modification De Réactivité

Comme étudié dans le chapitre précédent, l'interaction métal-ligand entraîne une modification de la densité électronique. L'effet de base est le transfert d'une partie de la densité électronique présente sur le ligand, de manière à former une liaison ligand-métal. Ce phénomène de donation entraîne simultanément un affaiblissement de liaison à l'intérieur du ligand. La réactivité du ligand est alors modifiée.

Ainsi les interactions décrites dans la figure suivante entraînent l'affaiblissement de la liaison simple du dihydrogène, ou de la liaison double d'un alcène.



Certains ligands ont une réactivité très modifiée par l'interaction avec un ion métallique, ce qui est à l'origine des propriétés catalytiques des complexes.

Application 1 Comment varie la multiplicité de la liaison du dihydrogène ou de la liaison carbone-carbone de l'éthène lors de l'établissement d'une interaction avec un ion métallique ?

### I.2. Nombre D'oxydation Et Nombre D'électrons De Valence

Pour décrire convenablement les modifications induites sur le métal, nous allons développer des outils qui nous permettront ensuite de prévoir la réactivité des complexes, le cœur du problème des cycles catalytiques.

Un premier élément descriptif d'un métal est le nombre de ligands qui entourent l'ion métallique central. Comme nous le verrons par la suite, il sera indispensable dans chaque cycle catalytique d'avoir une étape qui fait entrer le réactif dans la sphère de coordination du métal.

Comme les complexes comportent en pratique au maximum six ligands, cela suppose qu'un des ligands parte, si le complexe de départ est octaédrique.

Une fois résolu ce problème d'approche du réactif, il faut se demander si l'ion métallique permet la formation de liaison métal-ligand. En effet dans certains cas il va falloir que l'ion métallique fournisse des électrons, ce qui n'est pas toujours possible. La faculté de céder ou non des électrons peut être quantifiée à l'aide du nombre d'oxydation ou degré d'oxydation.

Le nombre d'oxydation est la charge de l'ion lorsqu'on retire les ligands, en attribuant les électrons des liaisons métal-ligand aux ligands. C'est l'application de la définition générale du nombre d'oxydation, les atomes liés étant en pratique toujours plus électronégatifs que le métal.

Par exemple  $[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>$  se dissocie formellement en  $Fe^{3+} + 6 CN^-$ , le nombre d'oxydation du fer est donc + III (le degré d'oxydation s'écrit en chiffres romains).

A retenir

Les ligands étant formés d'atomes plus électronégatifs que le métal, le degré d'oxydation du métal est la charge qu'il porte lorsque les liaisons métal-ligand sont rompues en attribuant les électrons aux ligands.

Application 2 Quel est le nombre d'oxydation du métal dans les complexes suivants :

[RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [RhCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ?

Un complexe ne pourra fournir des électrons que si l'ion métallique central est à un faible nombre d'oxydation. Ce critère sera important pour la catalyse : si le complexe doit subir une réaction qui augmente son degré d'oxydation, il ne pourra le faire que si son degré d'oxydation initial est faible.

Le dernier outil descriptif pour un complexe est le nombre d'électrons de valence. Un complexe octaédrique possède au plus 18 électrons, du fait du remplissage des orbitales moléculaires liantes et non liantes. Placer plus de 18 électrons conduit sauf exceptions à peupler une orbitale antiliante, ce qui est défavorable.

Pour dénombrer les électrons, il faut sommer :

- le nombre d'électrons de valence de l'ion métallique central au degré d'oxydation déterminé,
- le nombre de ligands multiplié par deux, chaque liaison métal-ligand mettant en jeu deux électrons (le programme se limite à cette situation).

Ainsi pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , le fer ( $Z = 26$ ) est au degré d'oxydation +III. La configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$ , soit sept électrons de valence. Les ions  $\text{CN}^-$  apportent 12 électrons, soit au total 17 électrons pour ce complexe.

Attention !

S'ils sont présents, les électrons 4s doivent être comptés dans le nombre d'électrons de valence du métal.

Application 3 Quel est le nombre d'électrons de valence des complexes suivants :

[RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [RhCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ? Données :  $Z(\text{Rh}) = 45$  ;  $Z(\text{Pd}) = 46$ .

Un complexe qui possède 18 électrons de valence ne pourra que très difficilement créer une liaison supplémentaire avec un ligand potentiel. Il devra au préalable se séparer d'un de ses ligands, de manière à diminuer son nombre d'électrons de valence, pour pouvoir accueillir un nouveau ligand. Ce critère complète le précédent fondé sur le degré d'oxydation.

A retenir

Un complexe octaédrique avec 18 électrons de valence ne peut accueillir de ligand supplémentaire : il doit se séparer d'un autre ligand.

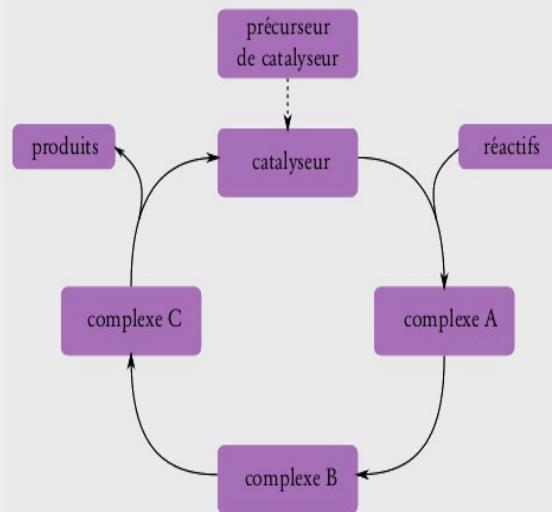
### I.3. Structure D'un Cycle

Pour traduire de manière succincte les transformations subies à la fois par le complexe dans son ensemble, et par les ligands, nous allons représenter par la suite des cycles catalytiques. Le caractère cyclique vient du fait que le catalyseur est une espèce régénérée en fin de réaction. Il peut donc réagir à nouveau, puis être régénéré, et ainsi de suite. Le cycle traduit donc l'évolution du catalyseur, le complexe de transition, et non directement l'évolution des réactifs et des produits. Parfois ce n'est pas directement le catalyseur qui est introduit dans le milieu réactionnel, mais une autre espèce très proche qui va former le catalyseur. Cette espèce est appelée précurseur de catalyseur. La structure habituelle d'un cycle catalytique est représentée figure suivante (le nombre de complexes intermédiaires est variable d'un cycle à un autre).

Les complexes sont utilisés comme catalyseurs car ils accélèrent une réaction en mettant en contact les réactifs dans la sphère de coordination de l'entité centrale. Les réactifs constituent ainsi les ligands du complexe dont les propriétés électroniques sont modifiées par les phénomènes de donation et de rétrodonation.

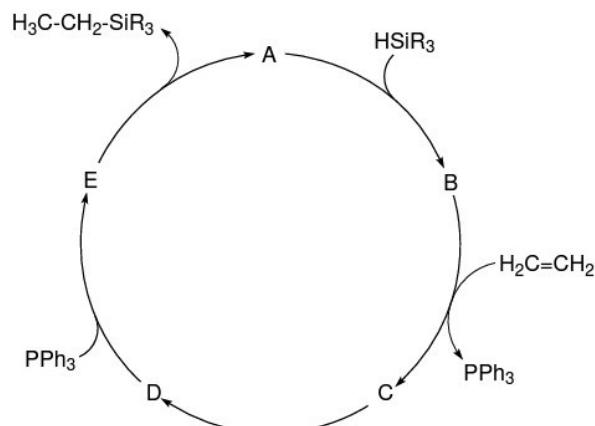
## Le cycle catalytique

Un cycle catalytique est une **succession de réactions**, faisant intervenir un complexe en tant qu'**intermédiaire réactionnel**, afin de former le produit souhaité. La représentation cyclique met en évidence la **régénération du catalyseur**.

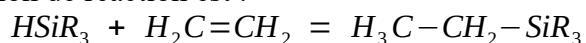


### Application 4 Le précurseur de catalyseur est-il régénéré en fin de réaction ?

On détermine l'**équation de réaction** à partir des composés qui entrent dans le cycle (les réactifs) et ceux qui sortent du cycle (les produits).



Pour le cycle ci-dessus, l'équation de réaction est :



## II. Processus Élémentaires

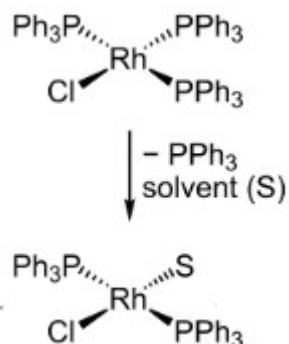
Les cycles catalytiques mettant en jeu des complexes de métaux de transition peuvent faire intervenir un nombre variable de transformations, plus ou moins compliquées. Cependant, l'étude des cycles catalytiques a permis de montrer qu'en fait les transformations pouvaient se ramener à une succession de quelques processus élémentaires, que nous allons maintenant détailler.

### II.1. Échange De Ligands

L'échange de ligands ou substitution de ligands est la plus simple des réactions envisageables. Il s'agit de remplacer un ligand par un autre. Au cours de cette transformation, le nombre de liaisons métal-ligand ne varie pas. Le degré d'oxydation du métal reste constant, tout comme le nombre d'électrons de valence.

Selon la configuration électronique dans le complexe, le mécanisme de la substitution peut être, à l'instar de la substitution nucléophile, associatif (complexation puis décomplexation, comme dans le mécanisme AN+E, voire concerté comme dans le SN2) ou dissociatif (décomplexation puis complexation comme dans le SN1).

Échange d'un ligand lors de l'activation du précurseur du catalyseur de Wilkinson



Dans certains cas, l'échange de ligand s'opère entre deux centres métalliques : tout se passe comme un ligand passait d'un centre métallique à un autre. On parle alors de transmétallation (terme non exigible dans le cadre du programme).

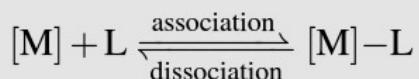
Transmétallation entre deux complexes, un de zirconium, l'autre de magnésium



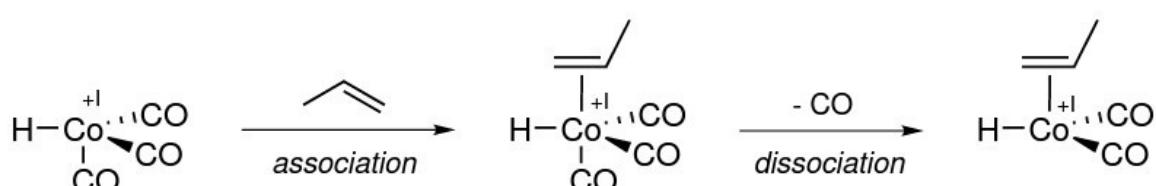
## II.2. Association Et Dissociation

### Association et dissociation

**L'association** (ou **complexation**) correspond à **l'ajout d'un ligand sur l'entité centrale** dont la sphère de coordination n'est pas saturée. La **dissociation** est la réaction inverse.

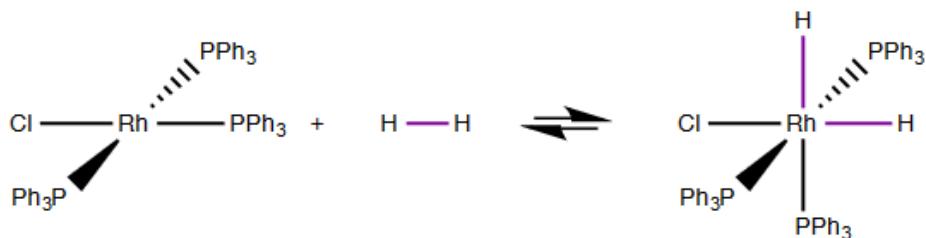


Remarque: Au cours d'une association ou d'une dissociation, il n'y a **pas de changement du nombre d'oxydation** de l'entité centrale.



### II.3. Addition Oxydante Et Élimination Réductrice

L'échange de ligands à lui seul ne permet pas d'expliquer la catalyse induite par les métaux de transition. Par exemple, le complexe de départ de la figure précédente est obtenu par la réaction d'équation indiquée figure suivante.



Nous pouvons observer qu'il y a une variation du nombre d'électrons impliqués dans les liaisons autour de l'ion métallique : les 2 électrons de la liaison hydrogène-hydrogène ne suffisent pas pour décrire les deux liaisons rhodium-hydrogène, soit 4 électrons. D'où viennent les deux électrons supplémentaires ?

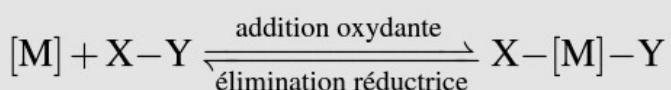
De l'ion métallique central ! La représentation peut être trompeuse puisqu'il n'est pas d'usage de représenter les doublets non liants sur les atomes métalliques. Cela vient certainement du fait que cette information est moins pertinente comme la règle de l'octet ne s'applique pas à ces éléments. Pourtant le rhodium dans le réactif de la figure précédente est au degré d'oxydation +I, et possède donc 8 électrons de valence (la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion Rh<sup>+</sup> est 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>0</sup> 4d<sup>8</sup>).

**[Application 6 Calculer le degré d'oxydation du rhodium dans le produit de la figure précédente.]**

Dans le produit le rhodium est au degré d'oxydation +III, ce qui montre bien qu'il a formellement perdu deux électrons ( $\text{RhI} \rightarrow \text{RhIII} + 2 e^-$ ). Il a été oxydé, ce qui explique le nom donné à cette réaction : addition oxydante. Le terme addition vient du fait que la multiplicité de liaison d'un des réactifs diminue - ici l'indice de liaison hydrogène-hydrogène passe de 1 à 0 - et que tous les atomes des réactifs se retrouvent dans un unique produit.

#### Addition oxydante et élimination réductrice

Au cours d'une **addition oxydante**, l'entité centrale du complexe **s'insère dans une liaison covalente**. L'**élimination réductrice** est la réaction inverse.



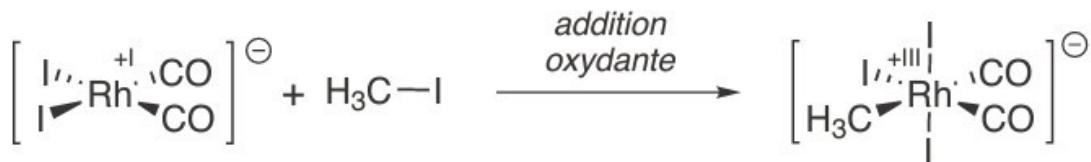
Nous pouvons noter trois caractéristiques des réactions d'addition oxydante :

- le degré d'oxydation du métal augmente de deux unités,
- le nombre d'électrons de valence du complexe augmente de deux unités,
- le nombre de ligands augmente de deux unités.

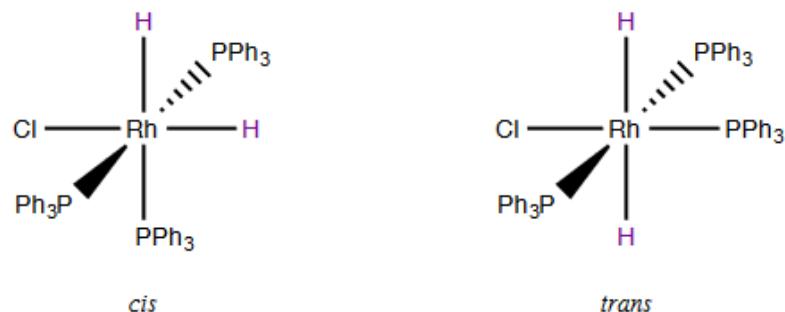
Les complexes qui peuvent donner lieu à une réaction d'addition oxydante sont donc ceux à moins de 18 électrons de valence, avec des bas nombres d'oxydation et des sites de coordination vacants (quatre ligands ou moins).

*Remarque : Au cours d'une addition oxydante le nombre d'oxydation de l'entité centrale augmente de deux unités. Il diminue de deux unités lors d'une élimination réductrice.*

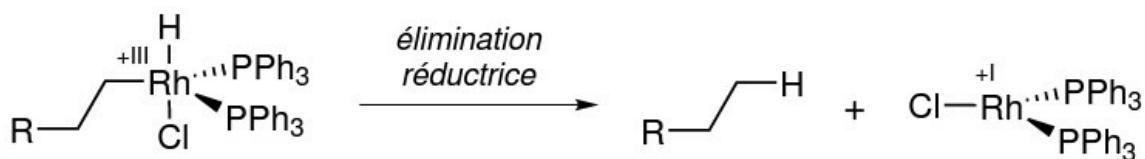
Addition oxydante:



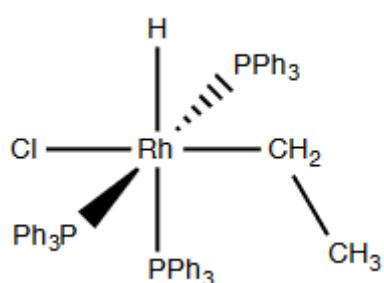
Les éliminations réductrices sont exactement les transformations inverses, et sont donc appropriées pour des complexes avec 18 électrons de valence et dont le métal possède un nombre d'oxydation relativement élevé. Le mécanisme est souvent concerté (en une étape), ce qui impose certaines contraintes stéréochimiques : les deux ligands à éliminer doivent être en position relative cis, et non trans, les deux situations étant représentées pour les atomes d'hydrogène figure suivante.



Élimination réductrice:



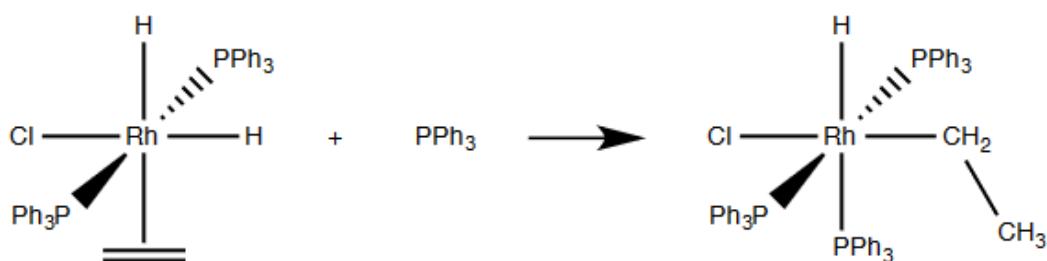
Application 7 Est-il possible de former un alcane par élimination réductrice sur le complexe suivant ?



## II.4. Insertion Et Élimination Non Réductrice

L'addition oxydante et l'élimination réductrice mettent en jeu des transferts électroniques entre l'ion métallique central et les ligands. Cependant les complexes de métaux de transition sont utilisés en catalyse pour faire réagir ensemble deux molécules distinctes, la création de liaison métal-ligand n'étant alors pas un objectif en lui-même. L'ion métallique facilite cette réaction entre molécules, mais nous n'avons pour l'instant pas d'outil descriptif de la réaction entre deux ligands, qui est donc le chaînon manquant.

Le complexe représenté dans l'application précédente est un intermédiaire dans la réaction d'hydrogénéation de l'éthène. Dans cette transformation, un atome d'hydrogène est ajouté sur chaque atome de carbone de l'éthène, la double liaison carbone-carbone étant rompue. Le complexe représenté est issu de la réaction entre un atome d'hydrogène et l'éthène coordiné, comme indiqué figure suivante.

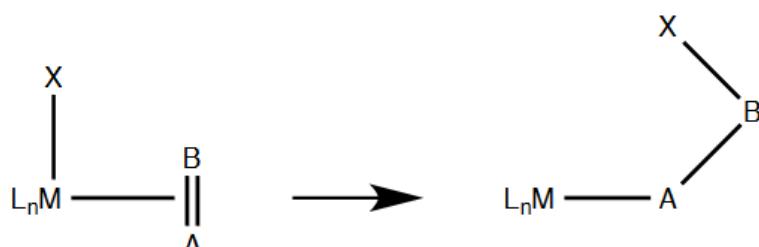


Nous pouvons observer deux changements dans cette transformation :

- le ligand éthène et un ligand hydrogène ont formé une chaîne éthyle,
- une molécule de triphénylphosphine est devenue ligand.

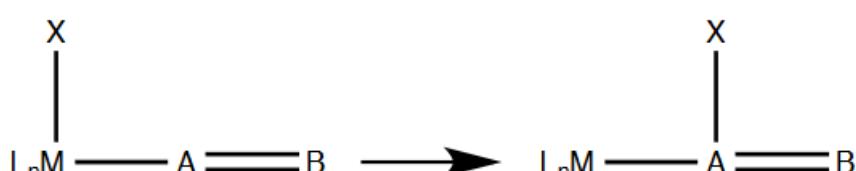
Nous allons nous focaliser sur la première réaction, la deuxième étant secondaire et logique d'après la première.

Dans la première partie de la transformation étudiée, la double liaison carbone-carbone est rompue, une liaison rhodium-hydrogène est rompue, une liaison carbone-hydrogène est formée et la liaison rhodium-éthène ne met en jeu qu'un seul atome de carbone au lieu de deux. Ce processus est appelé insertion : l'éthène s'est inséré entre le rhodium et l'atome d'hydrogène.



Cette étape diminue le nombre d'électrons de valence du complexe de deux unités, et diminue le nombre de ligands d'une unité. Pour stabiliser le produit, un autre ligand peut être ajouté. C'est ce qui explique la coordination d'une molécule de triphénylphosphine dans l'exemple.

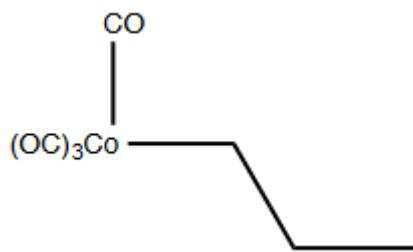
Il est précisé insertion (1,2) jusqu'à présent car d'autres insertions sont possibles. Le bilan de l'insertion (1,1), courante avec comme ligand le monoxyde de carbone, est représenté figure suivante. (1,1) et (1,2) se réfèrent donc aux positions relatives vis-à-vis du ligand A — B (A étant numéroté 1). De la même manière le sphère de coordination est souvent complétée par l'ajout d'un sixième ligand à la suite de l'insertion (1,1).



Pour les insertions

(1,1) comme pour les insertions (1,2), il est nécessaire que les deux ligands soient en position cis l'un vis-à-vis de l'autre. Les réactions inverses, appelées désinsertions, sont possibles.

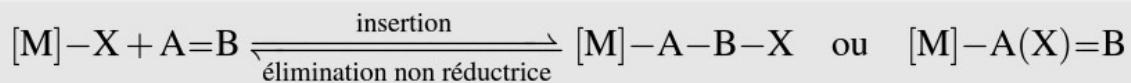
Application 8 Quel est le produit obtenu par insertion (1,1) sur le complexe suivant ?



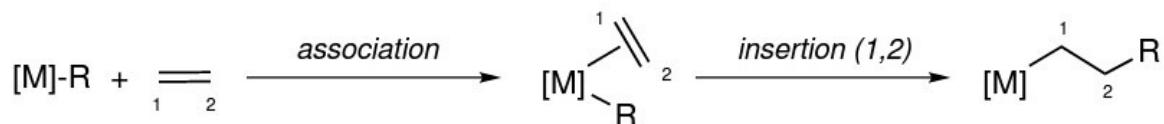
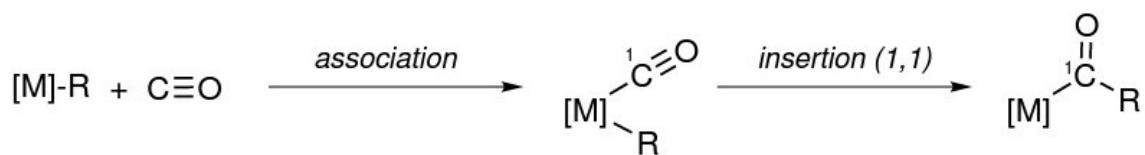
(la stabilisation du complexe final par l'ajout d'un nouveau ligand est omise)

### Insertion et élimination non réductrice

Lors d'une **insertion**, une molécule insaturée A=B s'insère dans une liaison (M)-X. L'**élimination non réductrice** est la réaction inverse.



Les ligands concernés par les étapes d'insertion/élimination non réductrice sont les ligands carbonyles (**monoxyde de carbone CO**) et les ligands de type **alcène**.

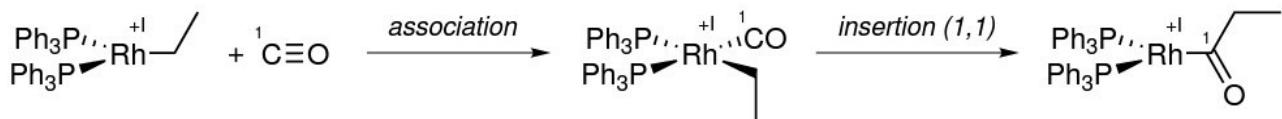


L'insertion de CO ou d'un alcène est rendue possible par la modification de leur réactivité due à la complexation. En particulier, leur électrophilie est augmentée par donation  $\sigma$  et rétrodonation  $\pi$ .

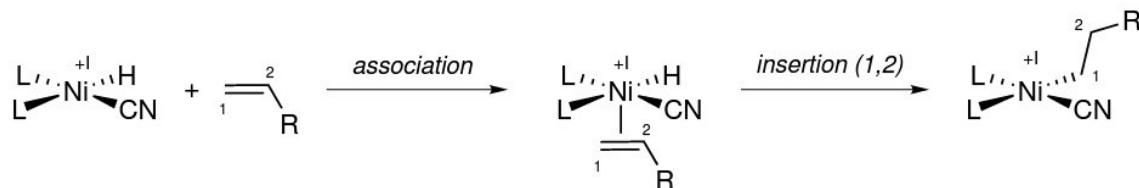
Ligand	libre	complexé
CO	$\begin{array}{c} \ominus \\   \\ C \equiv O \\   \\ \oplus \end{array}$ nucléophile	$\begin{array}{c} \ominus \\   \\ [M]-C \equiv O \\   \\ \oplus \end{array}$ électrophile
$CH_2=CH_2$	$\begin{array}{c} \nearrow \\ nucléophile \\ \searrow \end{array} \parallel$	$\begin{array}{c} \nearrow \\ électrophile \\ \searrow \end{array} \parallel$

Remarque : Au cours des étapes d'insertion et d'élimination, il n'y a pas de modification du nombre d'oxydation de l'entité centrale.

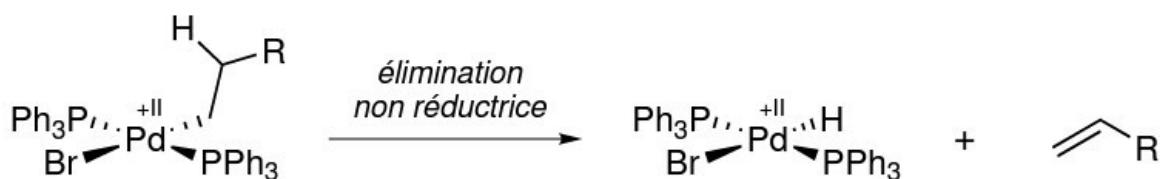
Insertion d'une molécule de monoxyde de carbone CO:



Insertion d'un alcène :



Élimination non réductrice:

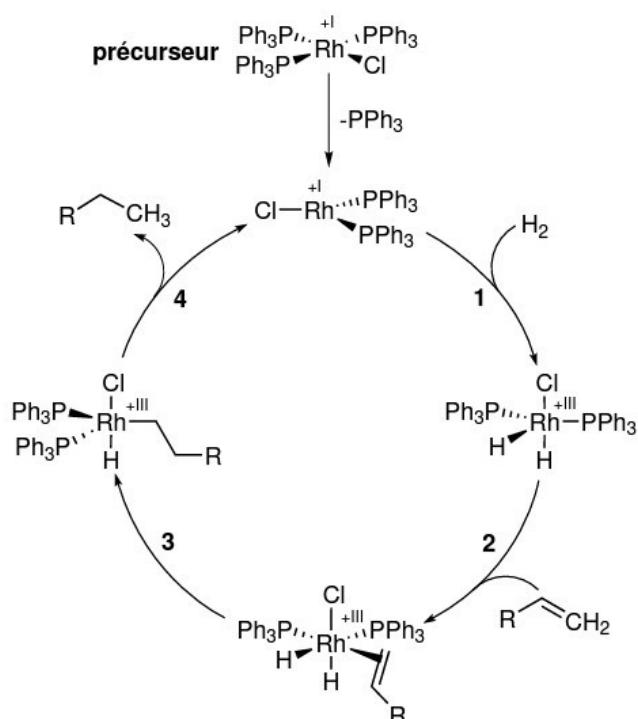


### III. Analyse De Cycles

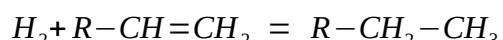
#### III.1. Hydrogénéation Des Alcènes En Catalyse Homogène

L'**hydrogénéation des alcènes** est un procédé utilisé notamment en pétrochimie pour transformer des **alcènes en alcanes** (composés moins volatils). Le procédé a été mis au point à la fin du XIX siècle par Sabatier (prix Nobel de chimie 1912). Ce procédé utilise un catalyseur hétérogène : le nickel.

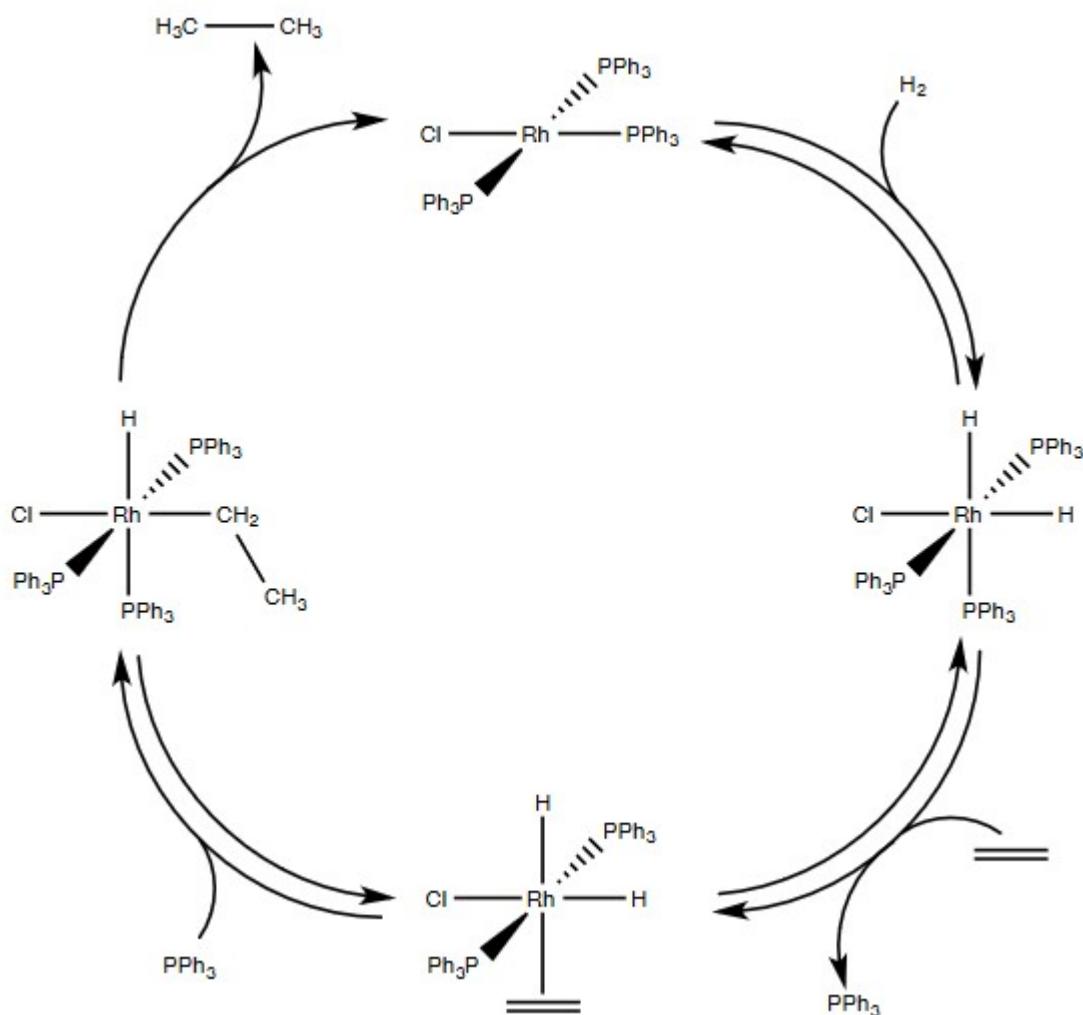
Le développement de l'hydrogénéation des alcènes par **catalyse homogène** a été réalisé dans les années 1960 par Wilkinson (prix Nobel de chimie 1973) à l'aide d'un **catalyseur au rhodium** dont le précurseur est appelé « **catalyseur de Wilkinson** ».



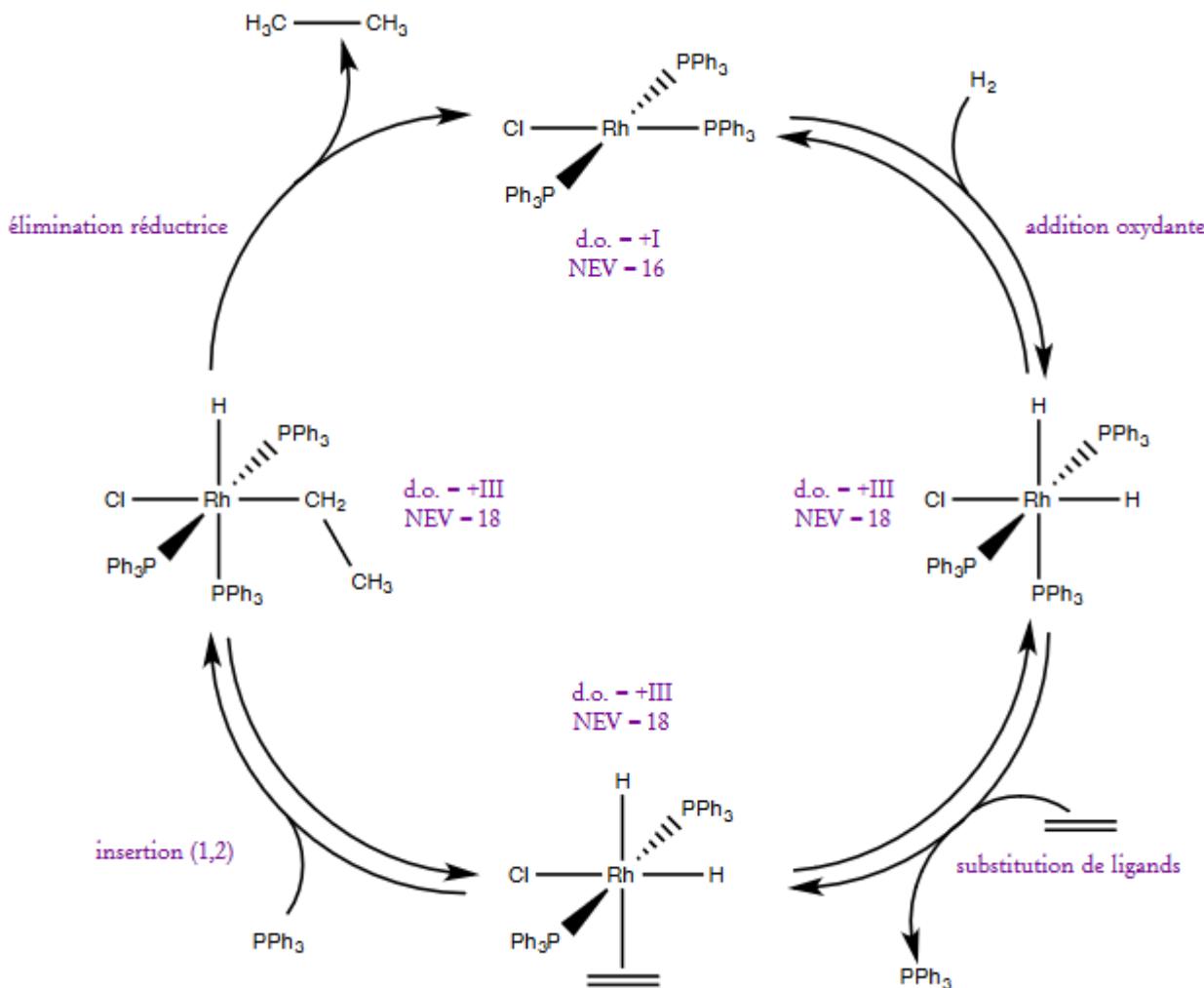
Le bilan de l'hydrogénéation des alcènes est:



- **Étape 1 : addition oxydante:** le rhodium est inséré dans la liaison H–H.
- **Étape 2 : association:** ajout d'un ligand sans changement du nombre d'oxydation.
- **Étape 3 : insertion** du ligand alcène dans la liaison Rh–H.
- **Étape 4 : élimination réductrice** : le ligand alcane est éliminé et l'entité centrale est réduite.



Avant de poursuivre, complétez ce cycle catalytique en écrivant pour chaque complexe le degré d'oxydation du métal et le nombre d'électrons de valence, et pour chaque étape la nature de la réaction. Indiquez également l'équation-bilan de la réaction catalysée.



Le rhodium au degré d'oxydation 0 possède 9 électrons de valence. La structure du cycle catalytique est classique :

1. addition oxydante,
2. substitution de ligands,
3. insertion,
4. élimination réductrice.

Toutes les étapes sont renversables, sauf la dernière, d'où la présence de doubles flèches ou non.

L'équation est la somme des espèces qui entrent et sortent du cycle, soit :

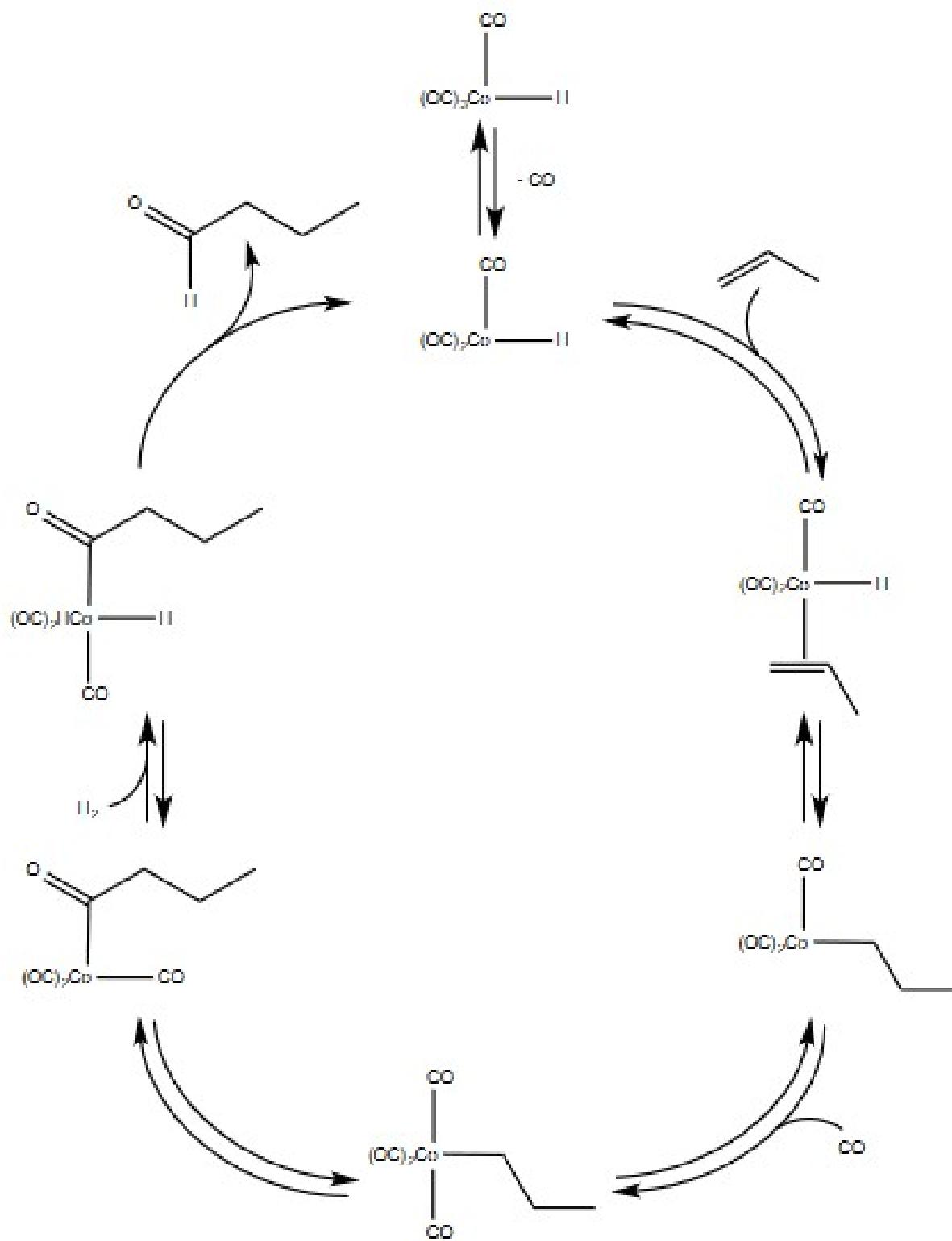


Il s'agit d'une réaction de réduction des alcènes en catalyse homogène. Nous avons vu dans le cours de chimie organique (ORG 11) qu'il est également possible de réduire les alcènes avec du dihydrogène et un catalyseur métallique solide, donc en catalyse hétérogène.

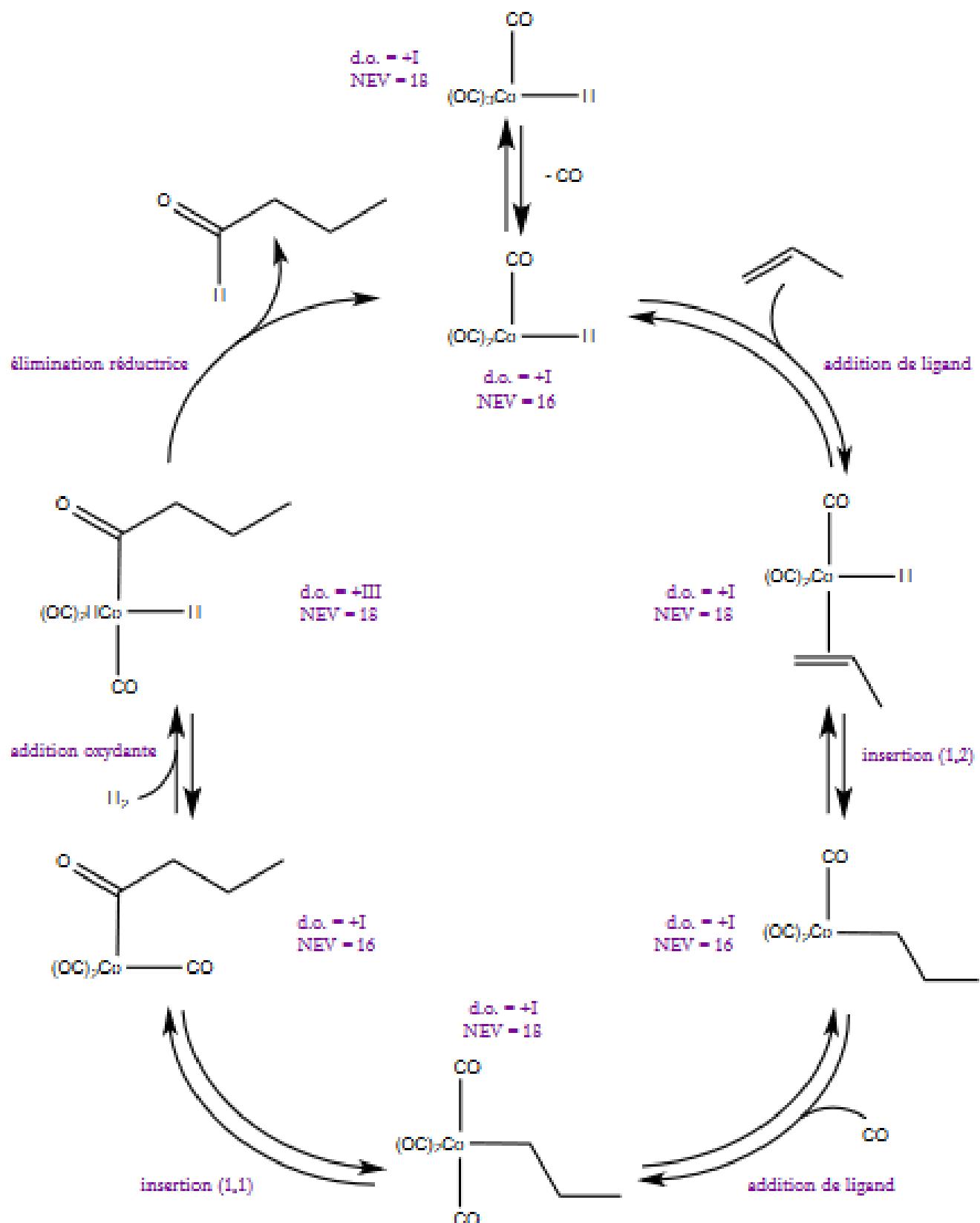
Le complexe de départ est appelé réactif de Wilkinson, il permet la réduction des alcènes à 25 °C, sous une pression de dihydrogène d'un bar. Il est soluble dans les phases organiques, et a été à l'origine d'un certain nombre de complexes permettant l'hydrogénéation asymétrique (c'est-à-dire qu'un stéréoisomère est majoritaire parmi les produits) en remplaçant la triphénylphosphine par des phosphines chirales.

### III.2. Hydroformylation / Procédé Oxo

Le deuxième cycle catalytique que nous allons étudier sert à former des aldéhydes à partir d'alcènes par une réaction appelée hydroformylation. Divers procédés existent dans l'industrie, nous allons nous limiter à la méthode historique, dite de Roelen, mettant en jeu le cobalt ( $Z = 27$ ). Le cycle catalytique à compléter est représenté figure suivante. A vous de jouer

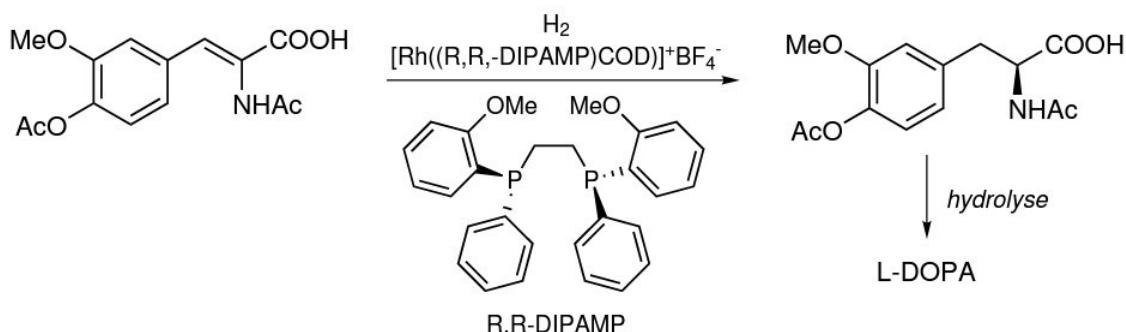


L'avantage de ce procédé, outre le fait qu'il permet de former un aldéhyde à partir d'un alcène, produit de la pétrochimie, est sa sélectivité : l'aldéhyde de chaîne carbonée linéaire est majoritaire (jusqu'à 92 % avec certains procédés industriels sous 50 bars de H<sub>2</sub> + CO). Nous pouvons noter l'existence d'un précurseur de catalyseur pour ce cycle. L'équation-bilan est C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + CO + H<sub>2</sub> → C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O.



### III.3. L-DOPA

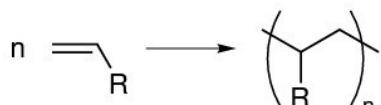
En 1968, Knowles développe l'**hydrogénéation catalytique asymétrique** qui a permis la synthèse de la L-DOPA, un médicament contre la maladie de Parkinson.



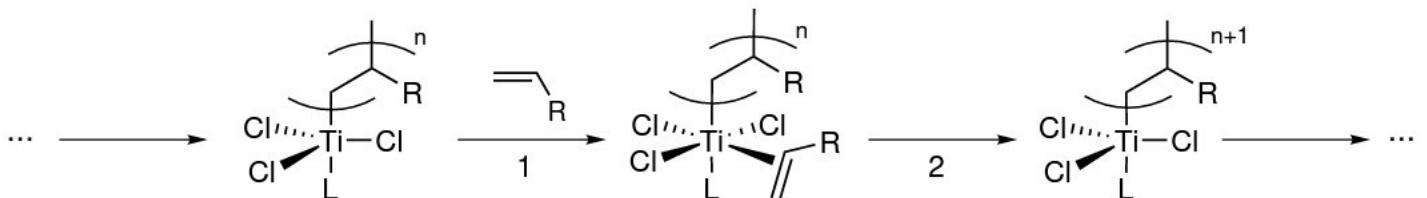
L'utilisation d'un ligand chiral favorise l'insertion sur une des faces de l'alcène.

### III.4. Polymérisation Des Alcènes : Le Procédé Ziegler-Natta

La **synthèse de macromolécules vinyliques** à partir d'alcènes a permis à Ziegler et Natta d'obtenir le prix Nobel en 1963.



Ci-dessous est présentée une étape d'elongation de la chaîne de la macromolécule, sans tenir compte des étapes d'initiation et de terminaison.



- **Étape 1 : association** de l'alcène.
- **Étape 2 : insertion** (1,2) de l'alcène dans la chaîne du polymère en croissance.

Les étapes 1 et 2 se répètent sur un complexe dont la chaîne du ligand est de plus en plus longue. Ce procédé appelé procédé Ziegler-Natta, est utilisé aujourd'hui pour la **synthèse du polyéthylène**.



## Corrections des applications

Application 1 La multiplicité de la liaison diminue : elle s'approche d'une liaison simple pour l'éthène, et d'un état non lié pour le dihydrogène.

Application 2  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  se dissocie en  $\text{Rh}^+$  (+  $\text{Cl}^-$  + 3  $\text{PPh}_3$ ) donc le degré d'oxydation est +I,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$  se dissocie en  $\text{Rh}^{3+}$  (+  $\text{Cl}^-$  + 3  $\text{PPh}_3$ ) donc le degré d'oxydation est +III,  $[\text{PdCl}_4]_2^-$  se dissocie en  $\text{Pd}^{2+}$  (+ 4  $\text{Cl}^-$ ) donc le degré d'oxydation est +II.

Application 3  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  :  $8 + 4 \times 2 = 16$  (8 électrons de valence pour le rhodium (I)).

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$  :  $6 + 6 \times 2 = 18$  (6 électrons de valence pour le rhodium (III)).

$[\text{PdCl}_4]_2^-$  :  $8 + 4 \times 2 = 16$  (8 électrons de valence pour le palladium (II)).

Application 4 Non, l'espèce régénérée est le catalyseur, qui diffère légèrement du précurseur.

Application 5 L'échange de ligands sur  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  est cinétiquement bloqué (constante de vitesse faible), ce qui empêche la réaction directe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{en} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Application 6 Le complexe se dissocie formellement en  $\text{Rh}^{3+} + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^- + 3 \text{PPh}_3$ , donc +III.

Application 7 Oui, il est possible de former de l'éthane par élimination de -H et -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

Application 8 Le ligand CO s'insère entre le cobalt et l'atome de carbone :

