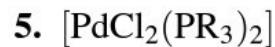
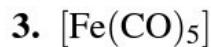


TD Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité : Utilisation des complexes en catalyse

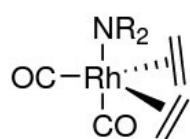
I. Applications Directes Du Cours

Ex 1.

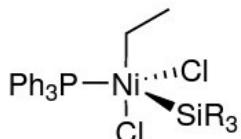
Calculer le degré d'oxydation de l'entité centrale dans les complexes suivants :



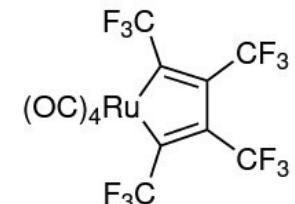
2.



4.



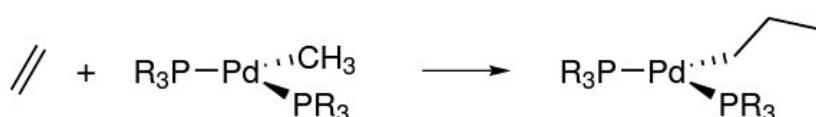
6.



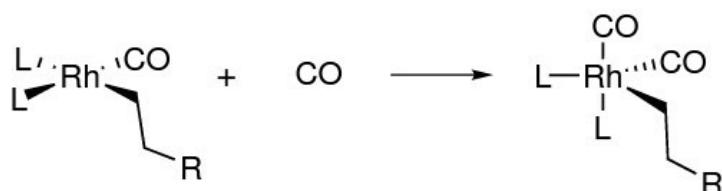
Ex 2.

Indiquer le nom des étapes de cycle catalytique ci dessous :

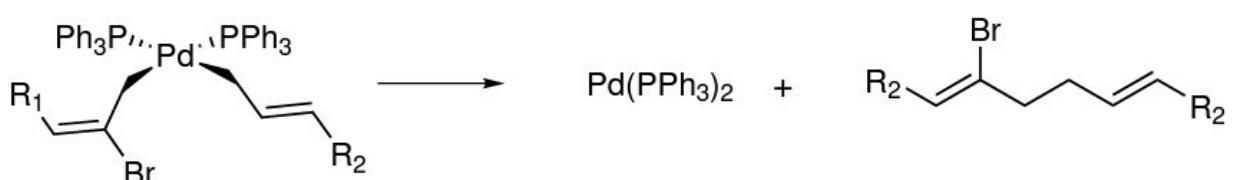
1.



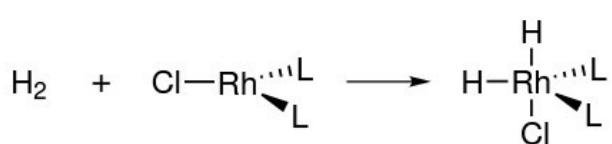
2.



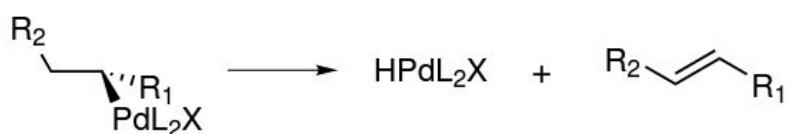
3.



4.



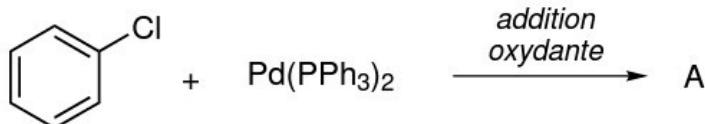
5.



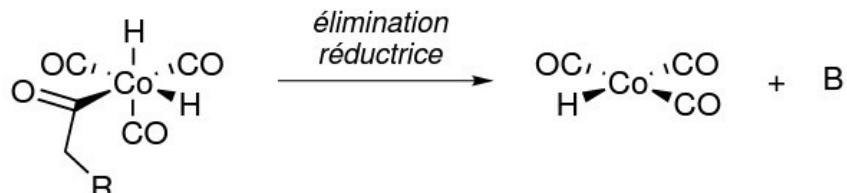
Ex 3.

Remplacer les lettres A à F par les molécules ou les complexes correspondants.

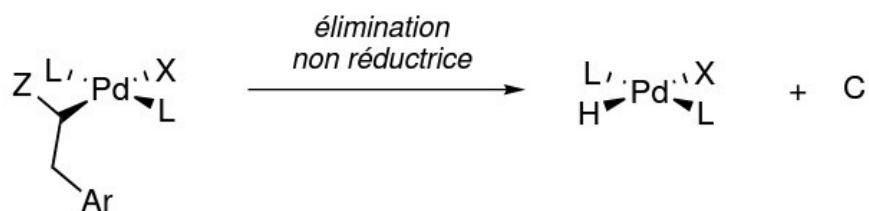
1.



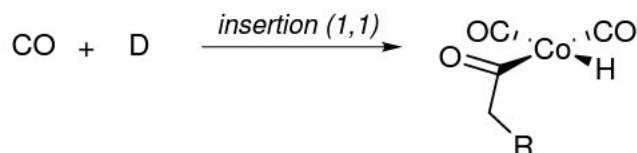
2.



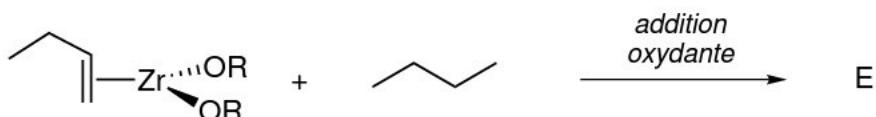
3.



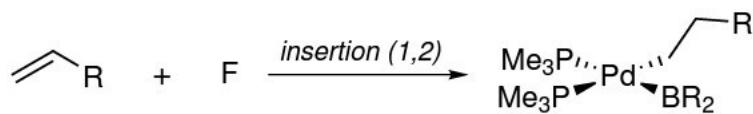
4.



5.



6.



Ex 4.

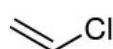
Quelle macromolécule linéaire obtient-on à partir des alcènes suivants ?

1. but-1-ène

3. $\text{CH}=\text{CHOH}$

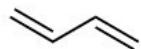
5. (E)-pent-2-ène

2.



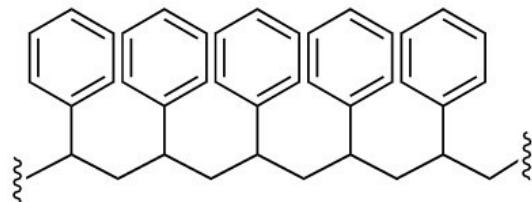
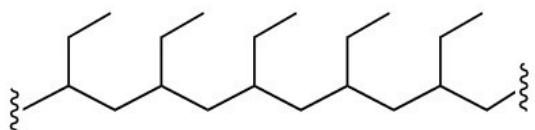
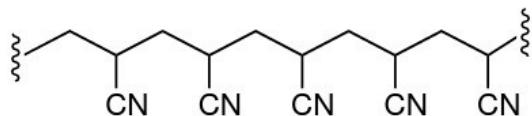
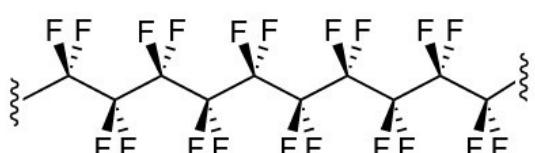
4. CO_2CH_3

6.

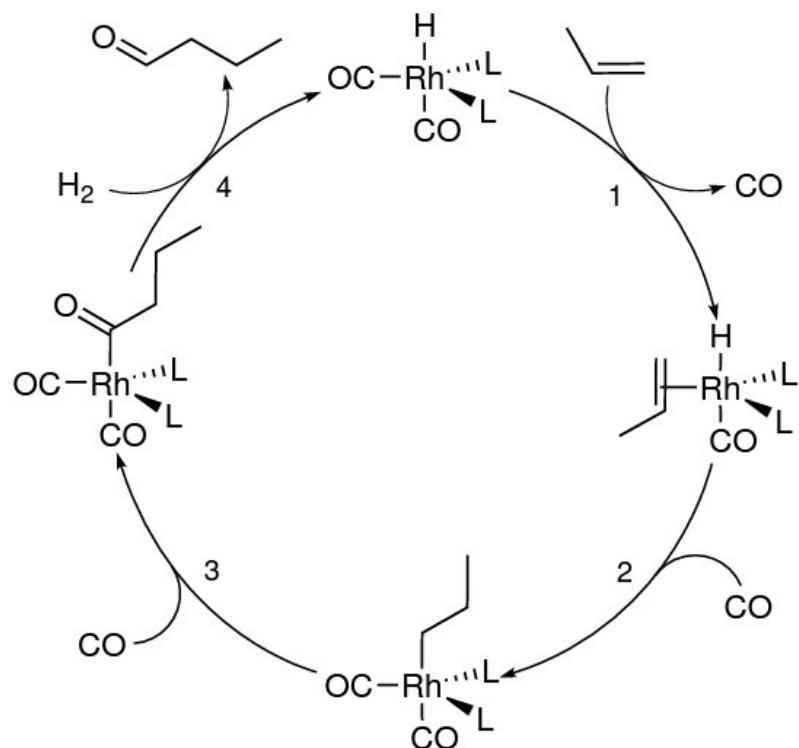


Ex 5.

Quels alcènes permettent d'obtenir les macromolécules suivantes ?

1. Polystyrène**3. Polybutène****2. Polyacrylonitrile****4. Polytétrafluoroéthylène****S'entraîner****Ex 1.**

L'hydroformylation permet de synthétiser un aldéhyde à partir d'un alcène grâce à un complexe métallique. Ce procédé, aussi appelé procédé oxo, est utilisé pour la synthèse industrielle du butanal. On étudie le cycle catalytique de la réaction.

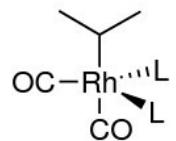


1. Donner l'équation-bilan de la réaction.
2. Identifier les étapes 1, 2 et 3 du cycle. Si nécessaire, les étapes peuvent être coupées en deux sous-étapes.

L'étape 4 est composée de deux étapes. La première étape est une dissociation du ligand CO suivi d'une addition oxydante de H₂.

3. Dessiner le complexe E obtenu après l'addition oxydante de H₂.
4. Décrire la seconde étape qui permet de régénérer le catalyseur et de former le produit.

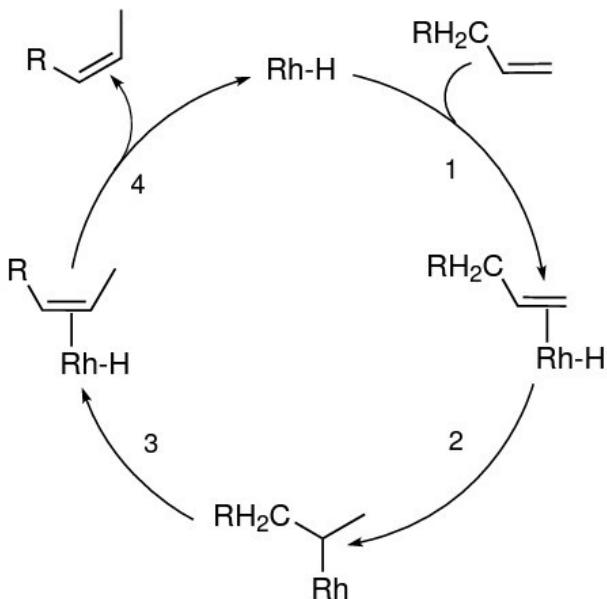
Le catalyseur au rhodium permet une plus grande régiosélectivité que le catalyseur historique au cobalt. Dans le cas du propène, on peut obtenir deux produits : le butanal et le 2-méthylpropanal. Le produit branché est obtenu à partir de la formation du complexe suivant à la fin de l'étape 2.



5. Modifier les étapes 3 et 4 afin de justifier l'obtention du 2-méthylpropanal.

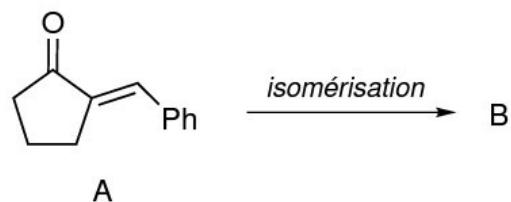
Ex 2.

Les alcènes sont des hydrocarbures qui comportent une double-liaison C–C. Le procédé d'isomérisation permet de déplacer la double-liaison au sein de la molécule, grâce à l'utilisation d'un catalyseur au rhodium. Le cycle catalytique d'isomérisation des alcènes est le suivant. Le complexe est simplifié, les ligands du rhodium non impactés par la réaction ne sont pas indiqués.



1. Écrire l'équation-bilan associée au cycle catalytique.
2. Identifier l'ensemble des étapes du cycle en considérant que les étapes 3 et 4 ne forment qu'une seule étape.

3. Déterminer la structure de la molécule B, produit de la réaction d'isomérisation sur la molécule suivante :

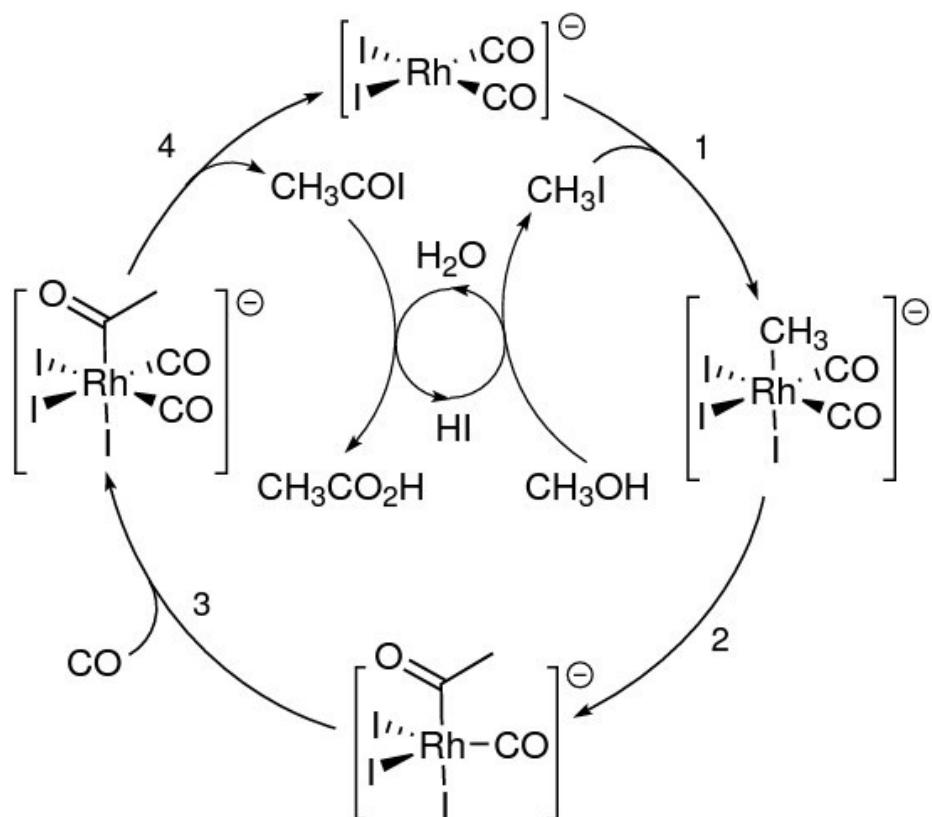


4. Pour des alcènes non cycliques, deux produits peuvent être formés par l'intermédiaire de ce cycle. Les dessiner sur l'exemple du pent-2-ène. Justifier lequel des deux est majoritaire.

Ex 3.

Le procédé Cativa permet de produire de l'acide acétique de manière industrielle à partir d'un catalyseur à l'iridium. Ce procédé, plus économique et plus respectueux de l'environnement, a été développé à partir du procédé Monsanto qui utilise un catalyseur au rhodium.

On donne ci-dessous le cycle catalytique du procédé Monsanto.

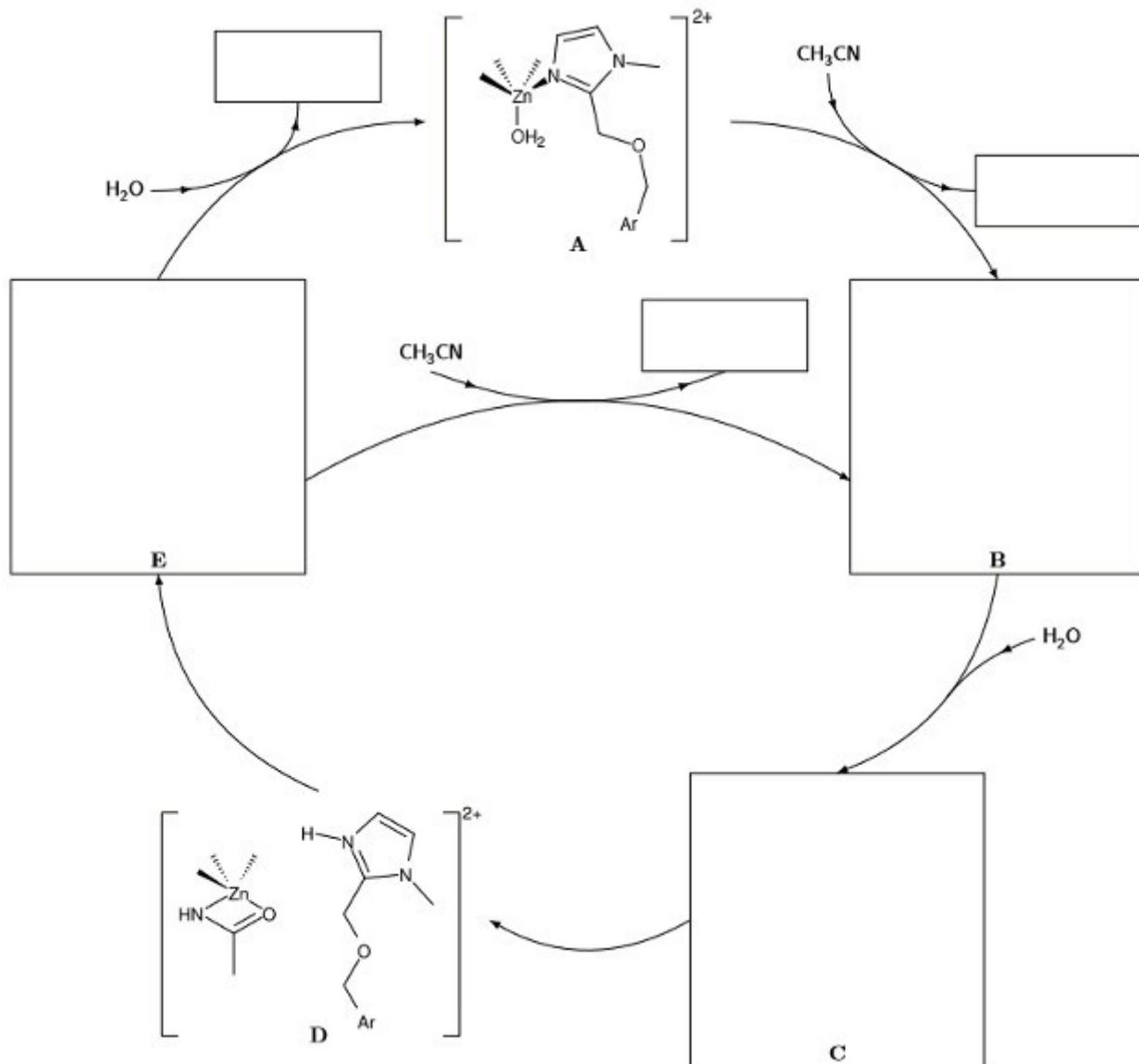


1. Calculer le nombre d'oxydation du rhodium dans chaque complexe.
 2. Identifier les étapes du cycle.
 3. Donner l'équation-bilan de la réaction.

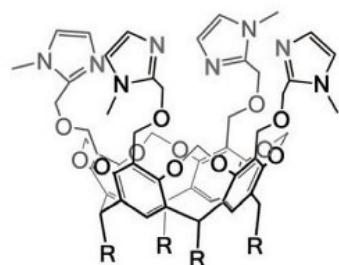
Approfondir

Ex 1. (d'après écrit Centrale PC 2020)

Le mécanisme suivant est proposé pour l'hydratation de l'acétonitrile catalysée par le complexe $[\text{Rim}_4\text{ZnS}]^{2+}$. Il met en jeu plusieurs complexes au sein desquels le zinc est toujours pentacoordiné. En présence d'eau, l'espèce majoritaire est l'aquacomplexe A.



Le ligand Rim₄ (que l'on ne représentera pas dans le cycle catalytique) a la structure suivante :



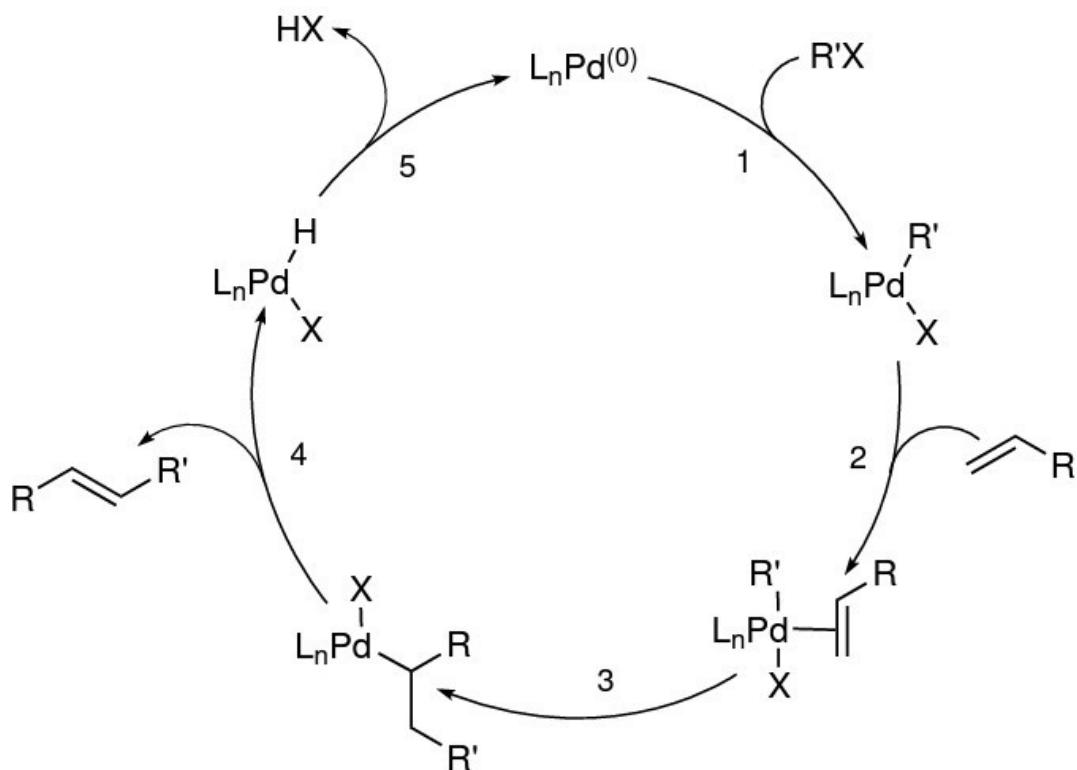
- Le complexe **A** est en équilibre rapide avec l'acétonitrilocomplexe **B** où le ligand aqua a été remplacé par le ligand acétonitrile CH_3CN ;
- Le complexe **B** est lui-même en équilibre avec le complexe **C** où une molécule d'eau a remplacé l'un des quatres bras imidazole.
- Le complexe **C**, par une réaction acido-basique intramoléculaire suivie d'une addition nucléophile, se transforme en complexe **D**.
- Le complexe **D** évolue ensuite par une réaction acido-basique pour former le complexe **E** où le zinc est à nouveau coordiné aux quatre imidazoles.
- Le complexe **E** reforme ensuite soit le complexe **A** soit le complexe **B** par échange de l'éthanimide soit avec l'eau soit avec l'acétonitrile.

1. Compléter le cycle catalytique.

2. Proposer un mécanisme réactionnel de formation du complexe **D** à partir du complexe **C**.

Ex 2. (d'après écrit i Centrale PC 2015)

La formation d'un alcène substitué à partir d'un alcène et d'un dérivé halogéné, en présence de palladium a permis à Heck d'obtenir le prix Nobel en 2010. Cette réaction est appelée réaction de Heck, et peut être décrite par le cycle catalytique suivant :

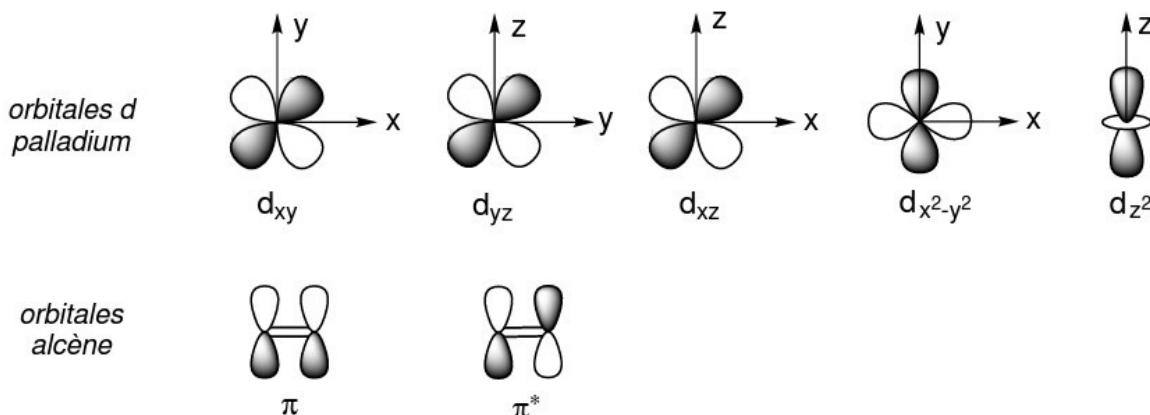


La réaction de Heck

Un « grande » application du palladium en catalyse est la réaction d'arylation/vinylation des oléfines, souvent appelée réaction de Heck. Dans cette réaction, un hydrogène vinylique est remplacé par un groupement vinyle ou aryle. Par exemple, le propénoate de méthyle réagit à 100 °C sur le 1-bromo-2-méthylpropène en présence de triéthylamine et du mélange 1 % $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + 2\% \text{ PPh}_3$. Le véritable catalyseur de la réaction est $\text{PdL}_2(\text{L}=\text{PPh}_3)$ formé par réduction de $\text{Pd}(\text{II})$ par la phosphine PPh_3 .

D'après *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition*, Ellipses, 1998

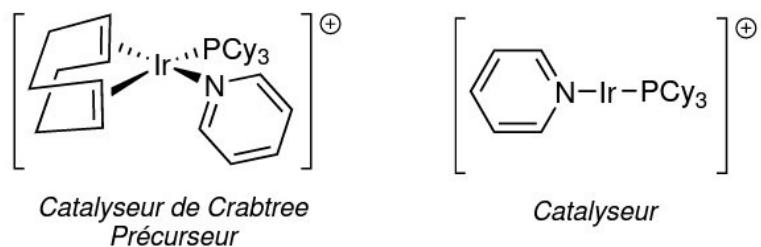
Les orbitales π et π^* de l'alcène et les orbitales d du palladium :



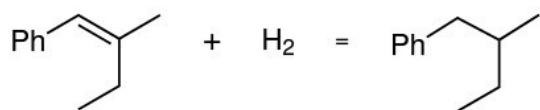
1. Donner l'équation-bilan associée au cycle catalytique.
2. En déduire le produit issu de la réaction décrite dans l'extrait de l'ouvrage *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition*.
3. Quel nom donne-t-on à $\text{Pd}(\text{OAc})_2$?
4. Déterminer la variation du degré d'oxydation du métal au cours de la première étape du cycle catalytique.
5. Donner la nature des réactions mises en jeu dans chacune des étapes du cycle catalytique.
6. Proposer un schéma modélisant l'interaction entre les orbitales π (HO pleine) et π^* (BV vide) de l'alcène et les orbitales d du métal (données ci-dessous) pour expliquer la modification de réactivité de l'alcène.

Ex 3.

Le catalyseur de Crabtree permet de réaliser une hydrogénéation stéréosélective des alcènes, en catalyse homogène. Le produit *trans* est majoritaire. On donne ci-dessous la structure du catalyseur et du précurseur du catalyseur.



Le bilan de la réaction est le suivant :



Proposer un cycle catalytique qui rend compte de la transformation et donner la structure du produit final en tenant compte de la stéréosélectivité. On pourra noter Py le cycle pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.