

Chapitre TRF 18

Activité catalytique des complexes

Enoncés

Entraînement 1

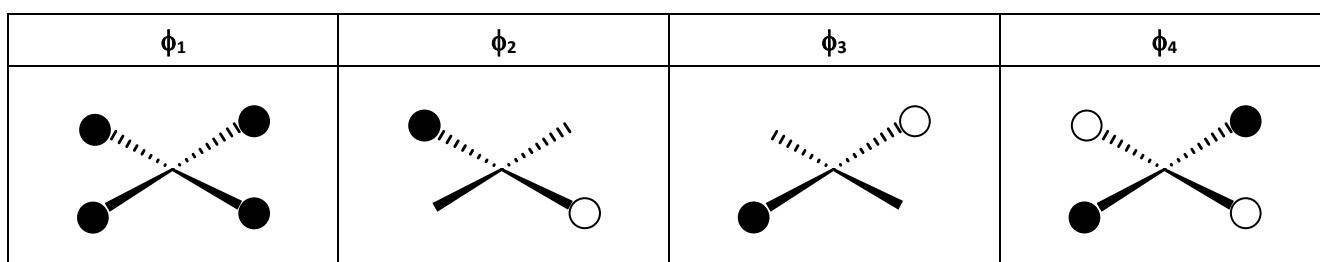
Centrale-Supélec PC 2018 avec e3a-Polytech PC 2021 et AESP-P 2016

Le complexe de Wilkinson est un des premiers complexes à avoir été utilisé pour réaliser l'hydrogénation des alcènes. Ce complexe, de formule $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, comprend trois ligands triphénylphosphine et un ligand chlorure.

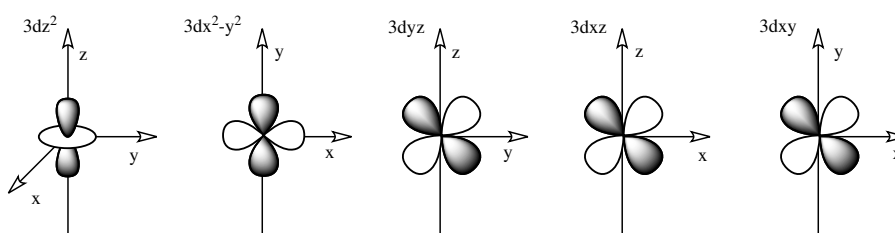
Cette partie aborde l'étude du diagramme d'orbitales moléculaires, volontairement simplifié, d'un complexe de géométrie plan carré, le complexe tétrahydrurorhodiumate(I) $[\text{RhH}_4]^{3-}$. Ses orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison des orbitales de deux fragments :

- fragment H_4^{4-} , obtenu en disposant quatre ions hydrure aux sommets d'un carré ;
- fragment rhodium, Rh^+ , placé au centre du carré.

Les résultats obtenus pour le complexe modèle $[\text{RhH}_4]^{3-}$ seront supposés généralisables au complexe de Wilkinson, également de géométrie plan-carré. Les orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-} sont représentées figure suivante.

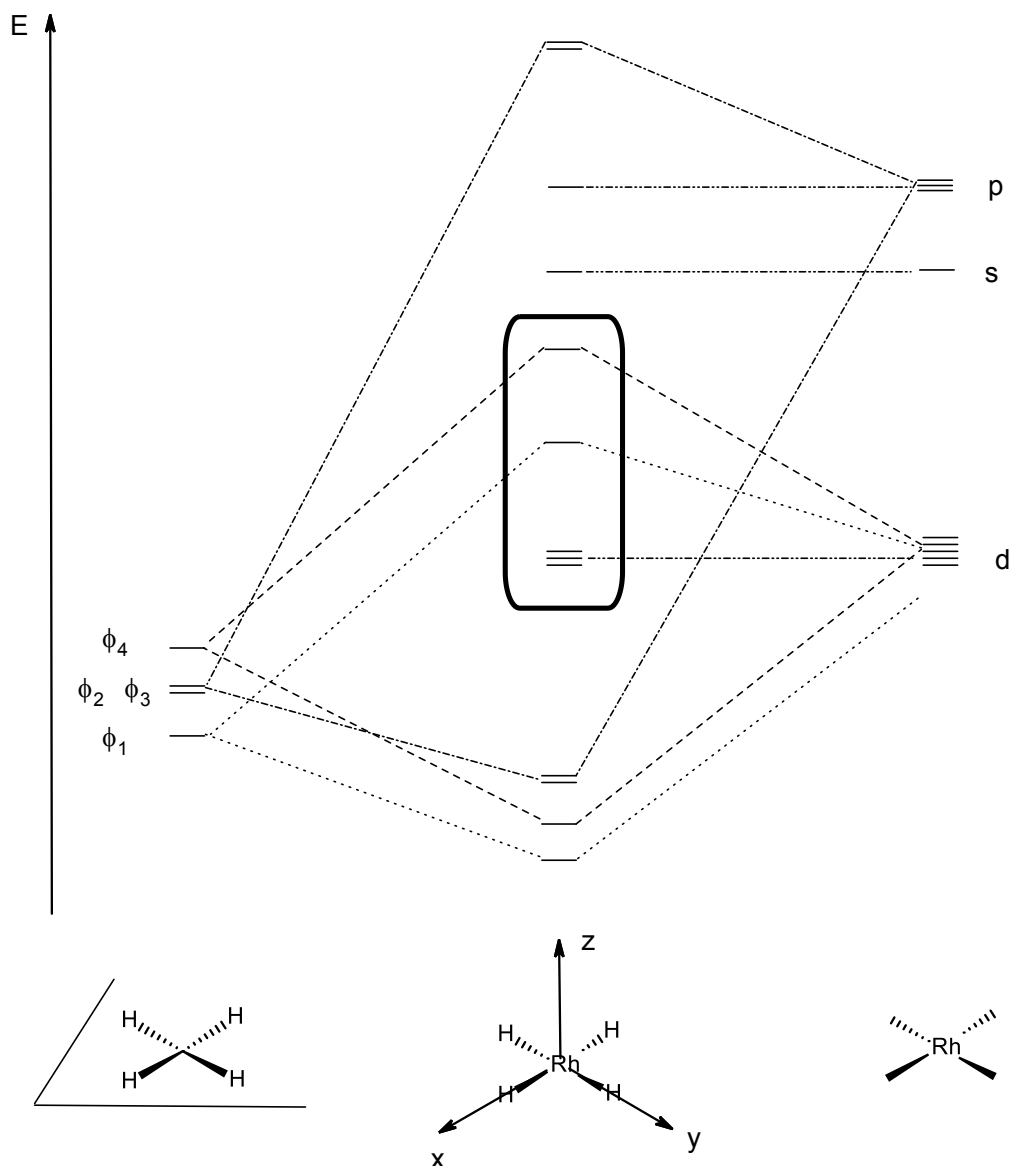


Les orbitales d du métal sont représentées figure suivante¹.



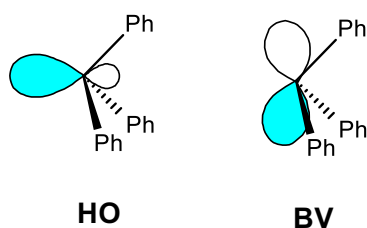
1. Extraite de X-ENS-ESPCI PC 2010

En figure suivante sont représentées la fragmentation, le système d'axes et le diagramme d'orbitales moléculaires de $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sur lequel les orbitales moléculaires constituant le "bloc d" du complexe sont encadrées.



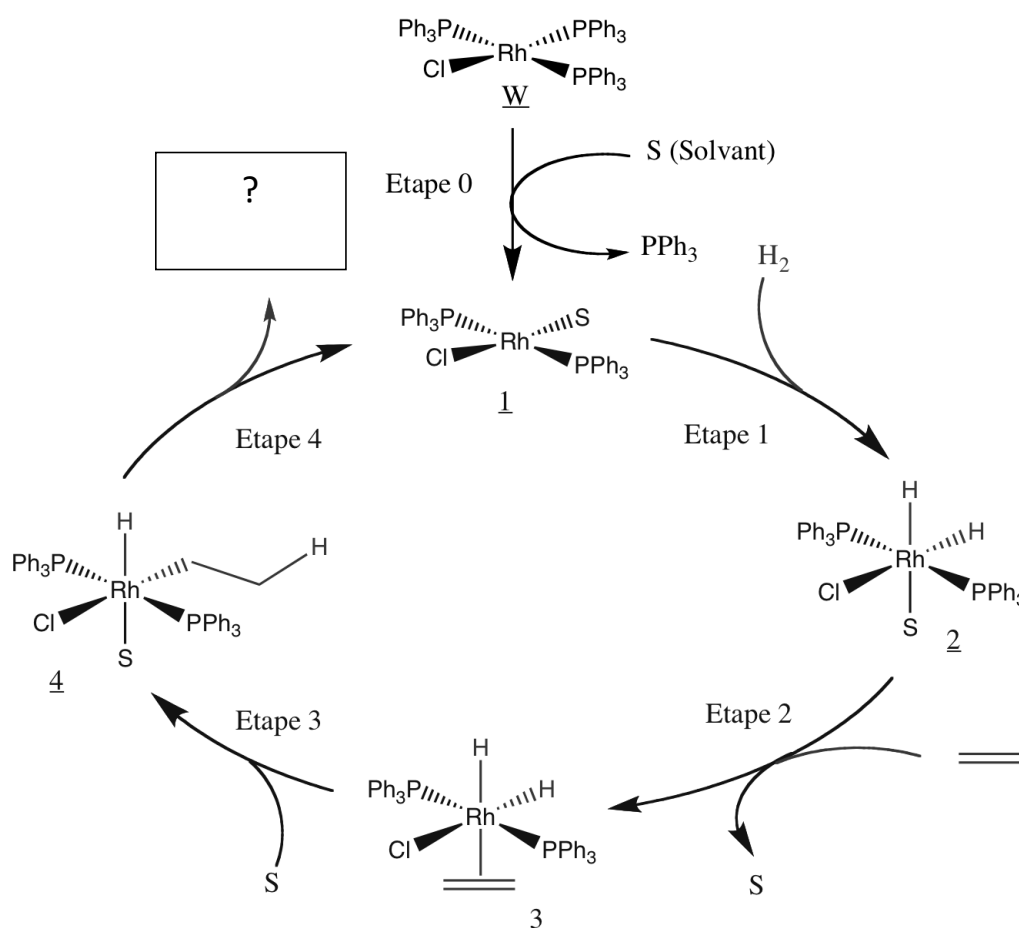
1. Donner les configurations électroniques externes de l'ion rhodium(I) Rh^+ et de l'ion hydruure H^- dans leur état fondamental.
2. En respectant le système d'axes imposé, identifier précisément avec quelles orbitales atomiques du rhodium, chacune des orbitales moléculaires ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_4 a été combinée.
3. Parmi les orbitales moléculaires du complexe, identifier, en justifiant, une orbitale moléculaire liante, une non-liante et une anti-liante.
4. Les complexes de géométrie plan-carré sont rarement observés dans le cas où le complexe compte 18 électrons de valence. Proposer une explication simple en vous appuyant sur le diagramme d'orbitales moléculaires.

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydruure du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure suivante.



- Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine. Indiquer la géométrie de la molécule autour de l'atome central de phosphore et préciser l'ordre de grandeur des angles entre les liaisons.
- Les ligands PPh_3 sont qualifiés de σ -donneurs et π -accepteurs. Identifier l'orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser l'interaction orbitalaire illustrant les caractéristiques de ce ligand.

Le cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation des alcènes est reproduit figure suivante.

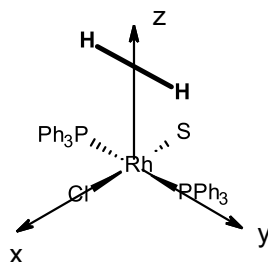


Si le complexe de Wilkinson est stable à l'état solide, il subit, dans l'éthanol, la substitution d'un ligand phosphine par une molécule de solvant (notée S dans le cycle catalytique).

- Écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique.
- Le complexe de Wilkinson est-il le catalyseur de cette réaction ? Justifier.
- Ce cycle catalytique a été étudié dans le sujet Centrale-Supélec PC 2018, dont ce problème est extrait, mais aussi dans e3a-Polytech PC 2021. Pour l'identification des étapes du cycle, la formulation diffère selon les énoncés. Les voici.

- (a) *Formulation Centrale-Supélec* Reconnaître la nature des étapes 1 et 3 en justifiant précisément la réponse.
- (b) *Formulation e3a-Polytech* Calculer le nombre d'oxydation du ruthénium dans chaque complexe (numérotés de **1** à **4**) présent dans le cycle catalytique et préciser la nature de chacune des étapes 1 à 4 du cycle.

Lors de la première étape, le complexe **1** fixe une molécule de dihydrogène. Afin de modéliser l'approche des réactifs, on suppose que la molécule de dihydrogène approche le complexe **1** dans le plan (yz) parallèlement à l'axe des y , comme cela est visualisé figure suivante.



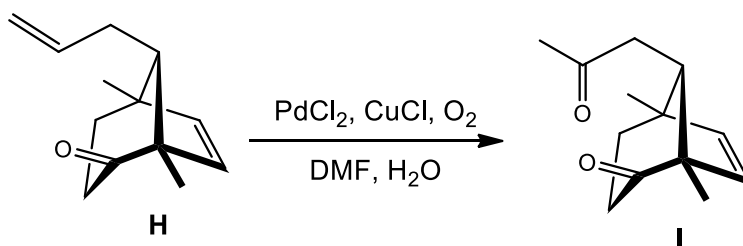
De manière étonnante l'énoncé Centrale-Supélec ne poursuit pas cette analyse d'interaction d'OM. C'est effectué dans le sujet d'Agrégation Externe de Physique 2016, dont la question suivante est extraite.

10. Étudier l'interaction du fragment H_2 avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de H_2 est dissociative.

Entraînement 2

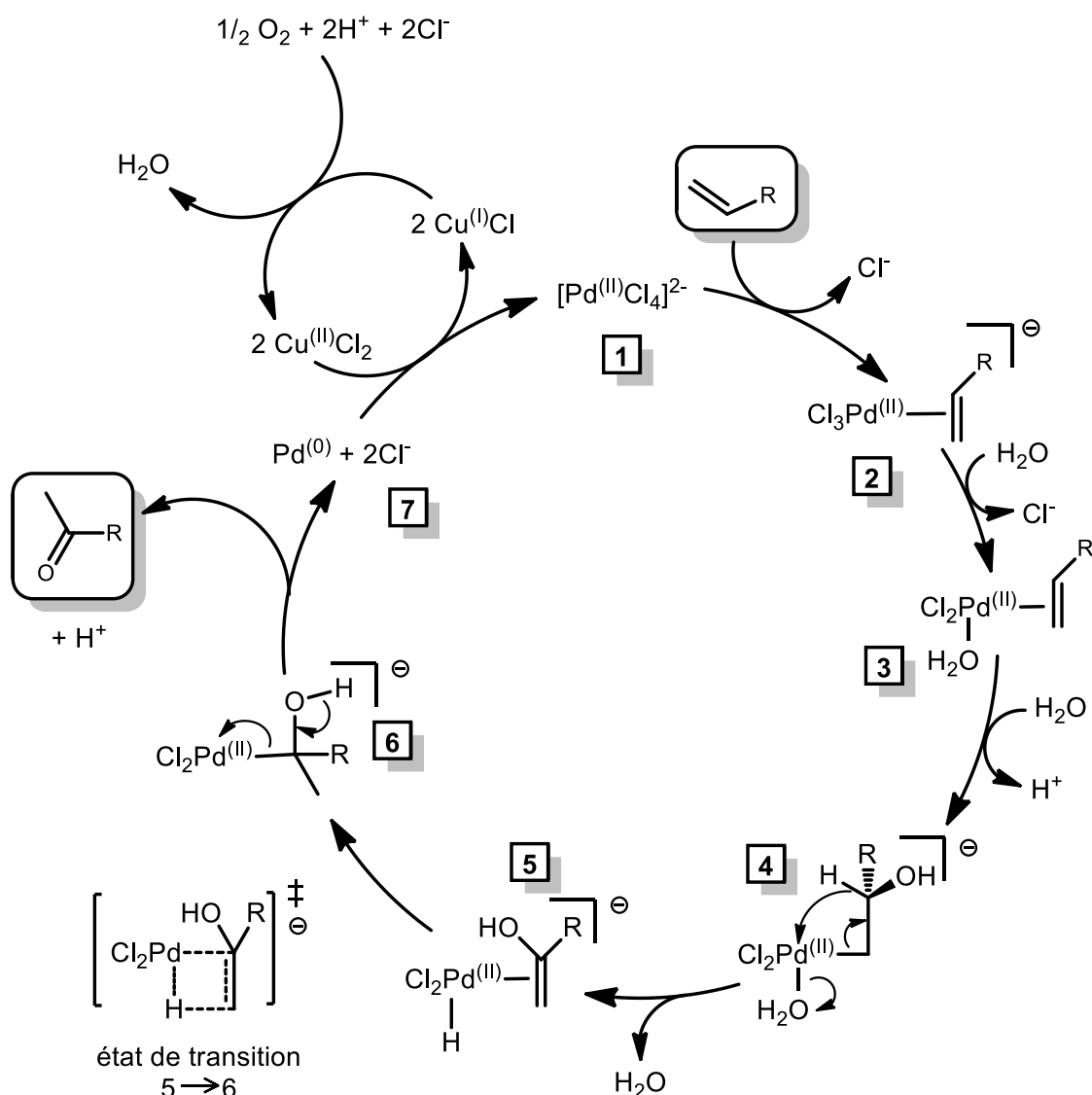
Mines-Ponts PC 2016 avec CCINP PC 2022

L'oléfine terminale de **H** est transformée en la cétone méthylée de **I** avec un rendement de 93 % par une oxydation catalytique de Wacker-Tsuji (traitement avec du chlorure de palladium (II) en quantité catalytique, du chlorure de cuivre (I) et du dioxygène dans le DMF aqueux).



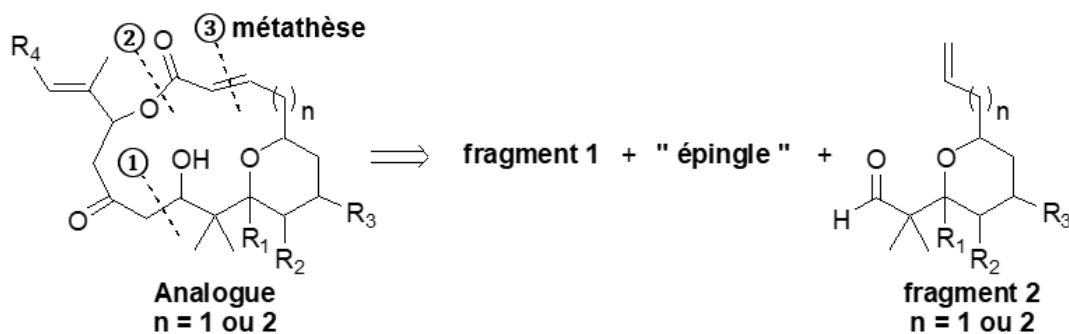
On admettra, que dans le milieu réactionnel, le $PdCl_2$ initial est intégralement converti en $PdCl_4^{2-}$ dès le début de la réaction. On fournit dans le document page suivante la description du cycle catalytique de l'oxydation de Wacker-Tsuji.

1. Quelle espèce est le catalyseur de l'oxydation de Wacker-Tsuji ? Justifier.
2. À quels types de réactions appartiennent les étapes **1** \rightarrow **2**, **2** \rightarrow **3** et **5** \rightarrow **6** ?
3. Établir l'équation de la réaction (**H** à **I**) à partir du cycle catalytique fourni. On pourra utiliser les notations simplifiées $R-CH=CH_2$ pour **H** et $R-CO-CH_3$ pour **I**.



La réaction de Wacker a également été utilisée dans le sujet CCINP PC 2022 (l'extrait précédent est Mines-Ponts PC 2016). Voici un extrait adapté.

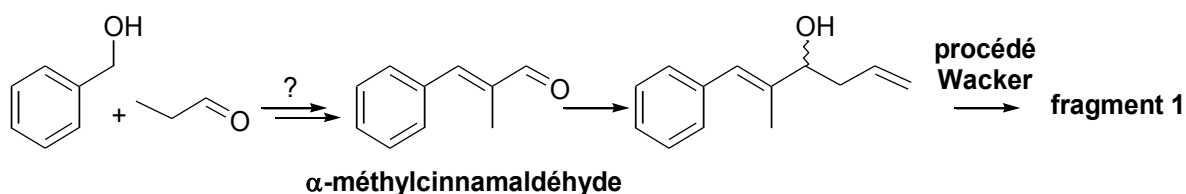
Dans le cadre de la recherche contre les cellules cancéreuses on souhaite effectuer la synthèse d'une famille de molécules appelées analogues de péléroside A. Le schéma rétrosynthétique choisi est représenté figure suivante.



Le couplage des fragments 1 et 2 est réalisé lors de la formation de la liaison ①. "L'épingle" est fixée lors de la formation de la liaison ②. La formation de la liaison ③, selon une réaction de métathèse, conduit à la formation du macrocycle de l'analogue du péléroside A.

4. Nommer les transformations permettant les formations des liaisons ① et ②. Représenter la formule topologique du fragment 1.

Le fragment 1 peut être préparé selon la séquence réactionnelle suivante :



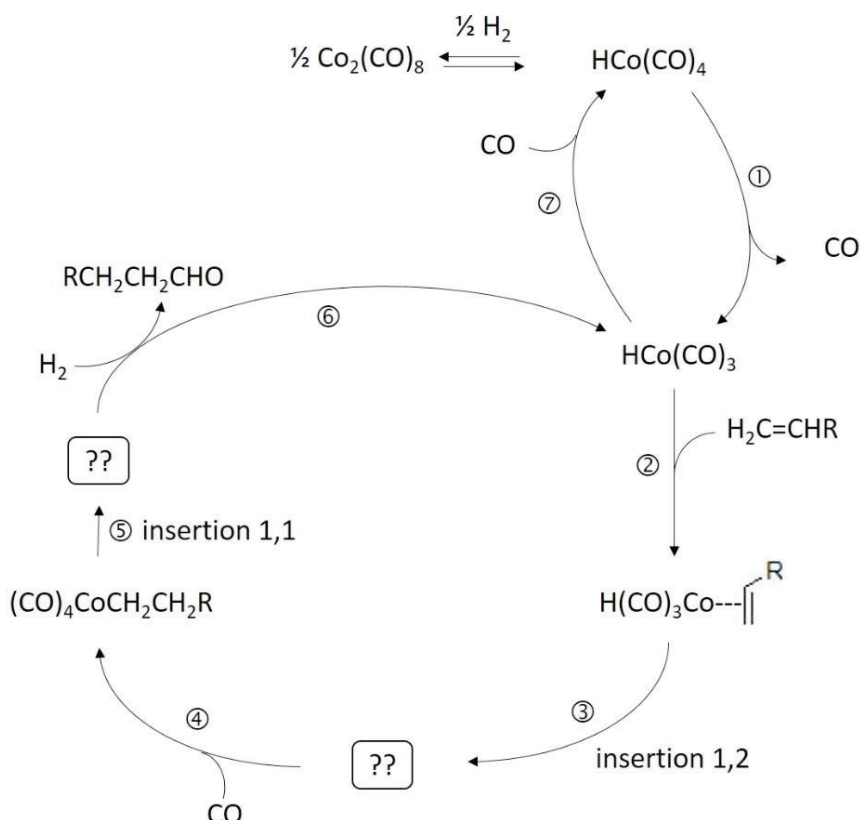
5. Représenter la formule topologique de l'isomère de fonction du fragment 1 également isolé. Indiquer l'étape du cycle catalytique expliquant la formation de cet isomère.

Le procédé Wacker est également présent dans le sujet e3a-Polytech PC 2018 avec des questions différentes.

Entraînement 3

CCINP TPC 2017

La réaction d'hydroformylation occupe une place privilégiée dans le domaine de la chimie verte. En effet, elle répond directement à l'un des principes essentiels d'une chimie plus respectueuse de l'environnement : l'économie atomique. Plusieurs cycles catalytiques ont été proposés pour la réaction d'hydroformylation. On en reproduit un ci-dessous, ne faisant intervenir que des complexes de cobalt au nombre d'oxydation +I (excepté $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, où le cobalt est au nombre d'oxydation 0) :



1. Donner l'équation de la réaction d'hydroformylation.
2. Identifier le catalyseur de cette réaction.

- Donner les produits des étapes d'insertion 1,1 et 1,2.
- L'étape 6 peut être envisagée par un mécanisme en deux sous-étapes : addition oxydante de H_2 suivie d'une élimination réductrice. Proposer une formule de l'intermédiaire réactionnel et donner le nombre d'oxydation du cobalt dans cet intermédiaire en justifiant clairement la réponse.

La réaction d'insertion 1,1 est possible car le ligand CO est activé par sa coordination.

- Par des analyses de polarité et/ou de formule de Lewis, indiquer si la molécule de CO entrant dans l'étape 4 se comporte en nucléophile ou en électrophile vis-à-vis du complexe issu de l'insertion 1,2. De même, indiquer si le ligand CO impliqué dans l'étape 5 (insertion 1,1) joue un rôle de nucléophile ou d'électrophile. Conclure sur le rôle de la coordination de CO en termes de réactivité.
- Le ligand CO est π -accepteur. Expliquer cette propriété à l'aide des données d'orbitales moléculaires en fin d'énoncé.
- En quoi la rétrodonation permet-elle d'expliquer la réactivité de CO coordonné ?

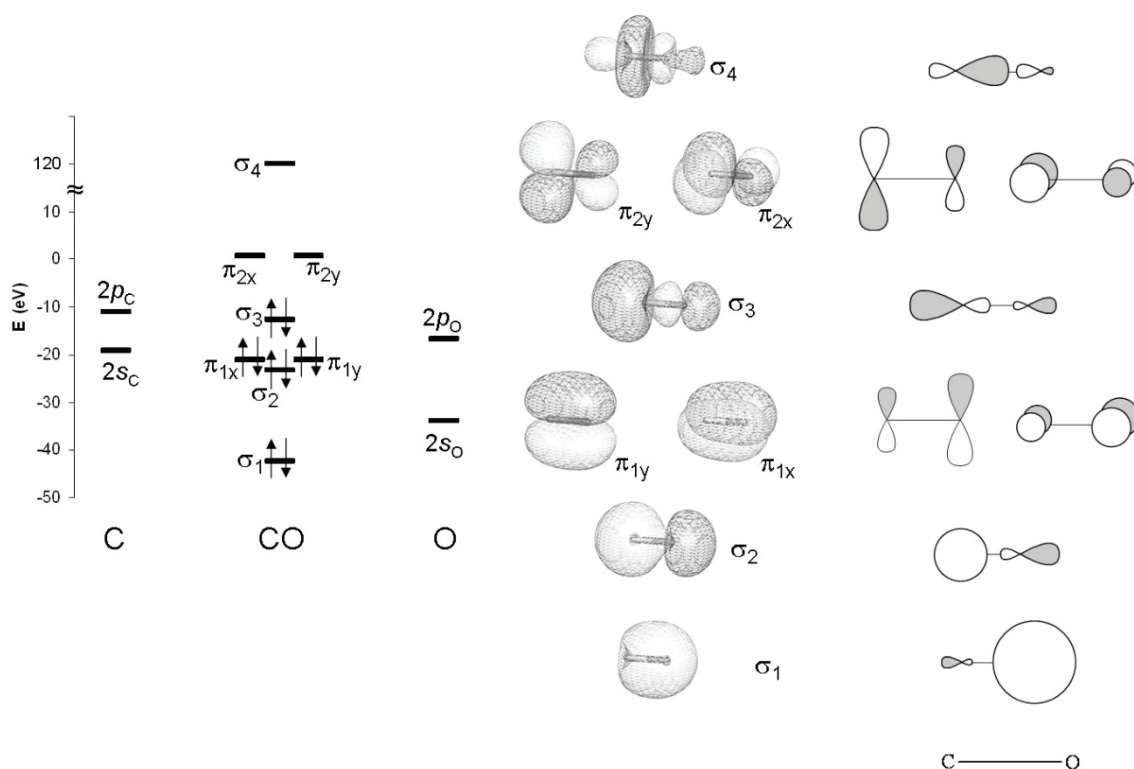
Cette réaction a également fait l'objet de questions dans le sujet CCINP TPC 2018, avec le même cycle catalytique, mais avec tous les complexes fournis et une question sur la nature des étapes ③ et ⑤. Elle intervient également dans le sujet CCINP PC 2019, avec un complexe à base de rhodium. Les questions portent sur la nature des espèces entrantes et sortantes du cycle (non fournies) d'après les complexes intermédiaires (fournis). Néanmoins ces derniers étaient faux (double liaison C=O mal positionnée) ...

$$E(3d) = -7,54 \text{ eV}$$

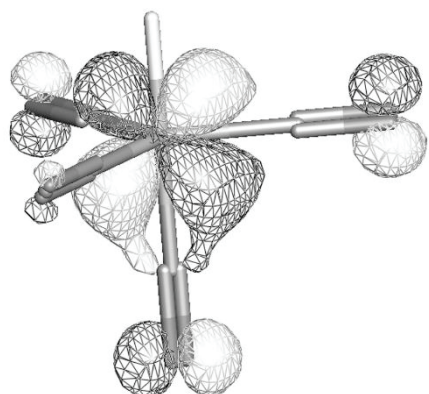
$$E(4s) = -3,15 \text{ eV}$$

$$E(4p) = 3,19 \text{ eV}$$

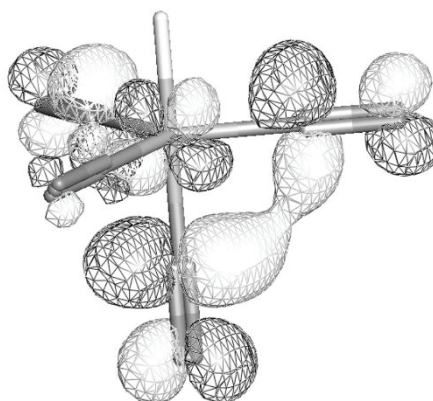
Ligand carbonyle :



Exemples d'orbitales faisant intervenir π_2 de CO et une orbitale 3d du cobalt dans $\text{HCo}(\text{CO})_4$:



Orbitale liante métal-ligand occupée



Orbitale antiliante métal-ligand vacante

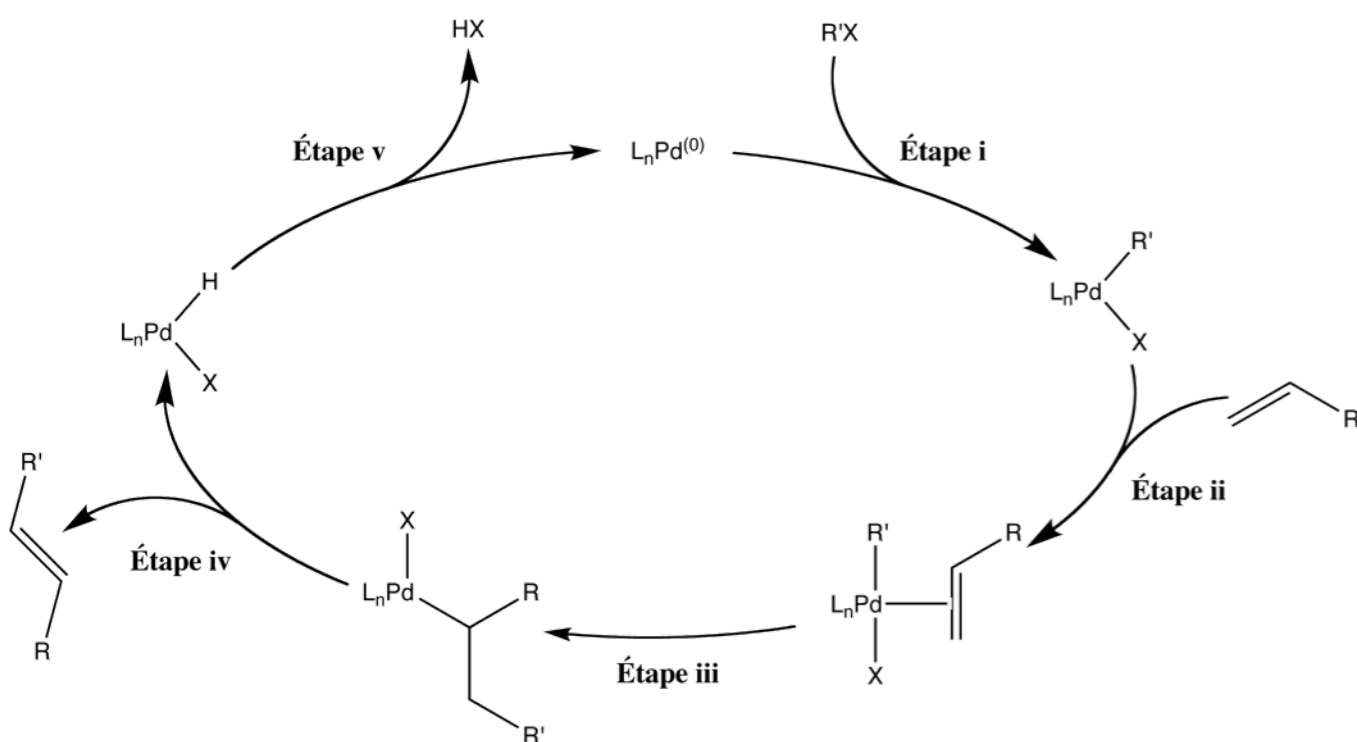
Calculs : Jimp2 - Hall, M. B.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768-779. Bursten, B. E.; Jensen, J. R.; Fenske, R. F. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3320. Manson, J.; Webster, C. E.; Pérez, L. M.; Hall, M. B. <http://www.chem.tamu.edu/jimp2/index.html>

Entraînement 4

Centrale-Supélec PC 2015

La réaction de Heck utilisant la catalyse au Pd^0 permet, en présence d'un excès de triéthylamine NEt_3 , de coupler un halogénure de vinyle, d'aryle ou de benzyle avec une oléfine. C'est la plus connue des réactions de couplage. Elle est d'une grande utilité d'autant qu'elle manifeste une bonne tolérance pour les groupements fonctionnels.

Elle connaîtra à partir des années 1990 un intérêt grandissant en synthèse de plus d'une centaine de produits naturels, de principes actifs de médicaments comme le naxoprène et le Taxol®, d'herbicides comme le Prosulfuron®, ou de matériaux pour l'électronique comme le Cyclotène®. Le cycle catalytique de la réaction de Heck comporte cinq étapes qui sont reproduites sur le schéma ci-dessous :



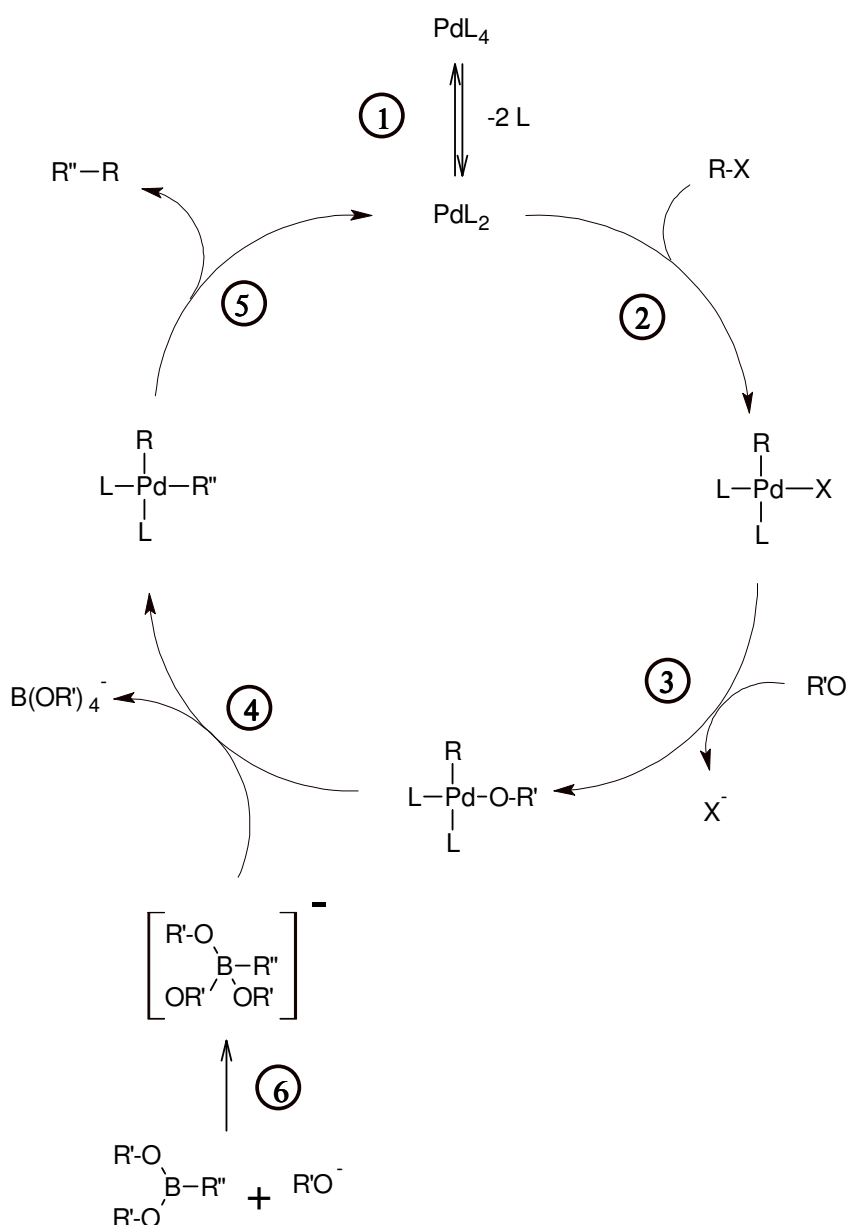
1. Donner la nature des réactions mises en jeu dans chacune des étapes du cycle catalytique.
2. Déterminer la variation du degré d'oxydation du métal au cours de la première étape du cycle catalytique.
3. Proposer un schéma modélisant l'interaction entre les orbitales π et π^* de l'alcène et les orbitales d du métal pour expliquer la modification de réactivité de l'alcène.

Entraînement 5

CCINP TPC 2015

Des composés borés peuvent être utilisés en synergie avec des complexes du rhodium pour effectuer des réactions d'hydroboration particulières. Ils peuvent également être utilisés avec le palladium pour créer des liaisons C-C avec la réaction de Suzuki.

Cycle catalytique :



R = aryle ou vinyle
 R' = alkyle
 R'' = aryle ou vinyle
 L = ligand neutre

1. Donner le bilan de la réaction de Suzuki.
2. Identifier les étapes d'élimination réductrice et d'addition oxydante au sein du mécanisme de la réaction de Suzuki. On justifiera soigneusement la réponse.
3. Le bore change-t-il de nombre d'oxydation lors de l'étape de transmétallation (étape ④, transfert de R" du bore au palladium) ?

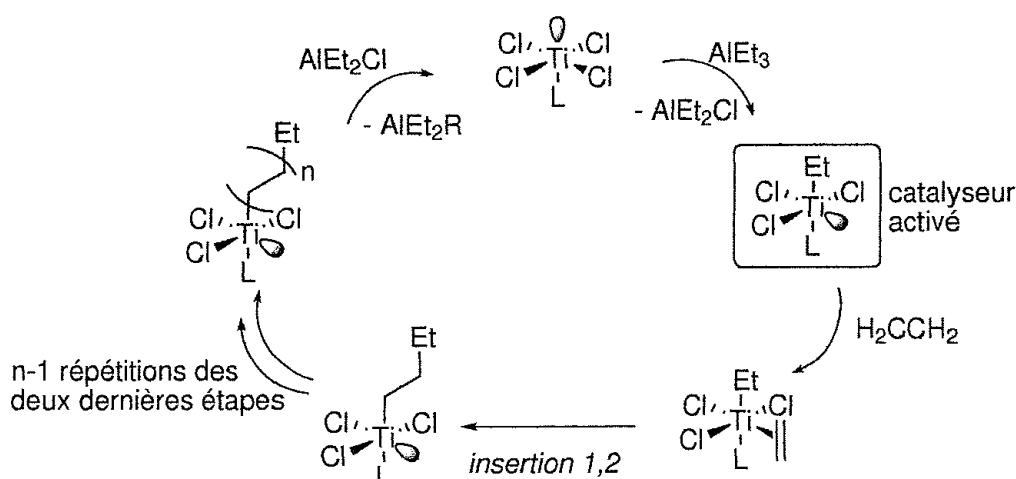
Entraînement 6

ENS Lyon Second concours 2008

La moitié de la production mondiale de polyéthylène est obtenue par polymérisation par coordination. Cette polymérisation s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique sur un catalyseur à base d'aluminium et de titane. Mis au point dans les années 50 par K. ZIEGLER et G. NATTA, ce catalyseur eut un impact scientifique et économique si important qu'il leur a valu l'attribution du Prix NOBEL de chimie en 1963.

Le polyéthylène obtenu est parfaitement linéaire, il est nommé « polyéthylène haute densité » ou (PEHD).

Le mécanisme général de ce procédé catalytique est décrit dans la figure ci-dessous pour la polymérisation de l'éthène :



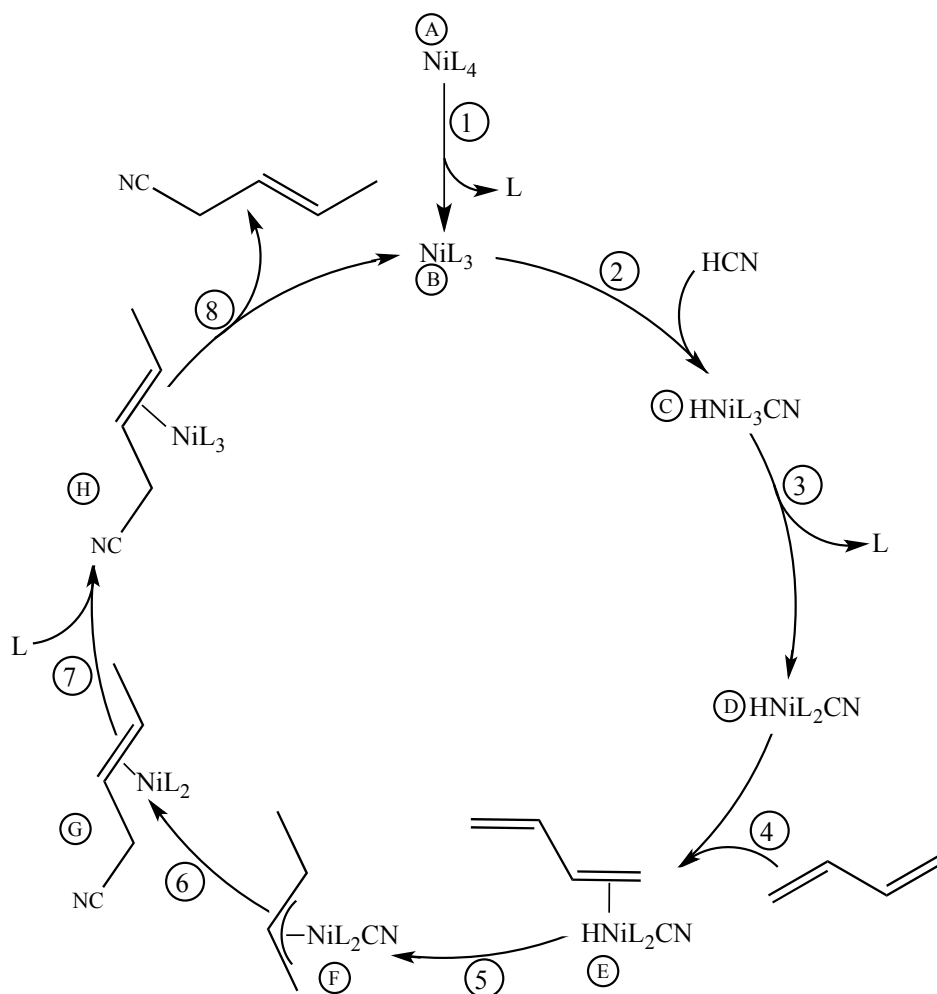
1. Donner la configuration électronique du titane ($Z = 22$) dans son état fondamental et en déduire le nombre d'électrons de valence de ce métal.
2. Calculer le nombre d'électrons de valence (NE) et le nombre d'oxydation du métal (NO) pour chaque complexe intervenant dans ce mécanisme.
3. De combien varient le NE et le NO lors de la seconde étape ? S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ?
4. Même question pour l'étape d'insertion 1,2 (troisième étape).
5. Représenter en formule topologique le propène (ou propylène), puis le motif du polypropylène.

Entraînement 7

Adapté de AESP-C 2020

L'adiponitrile $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ est un intermédiaire clé dans la synthèse du Nylon 6,6. La plus grande unité de production d'adiponitrile d'Europe est située près de Mulhouse (Butachimie, filiale de BASF). Cette unité fournit 35 % de la production mondiale d'adiponitrile. À l'échelle mondiale, deux procédés de synthèse sont utilisés : le procédé électrochimique dit Monsanto (environ 30 % de la production), et le procédé dit DuPont, dont l'étape-clé est l'hydrocyanation catalytique du buta-1,3-diène (environ 70 % de la production).

Cette deuxième synthèse se déroule en deux étapes utilisant un catalyseur au nickel, NiL_4 où L est un ligand phosphite $\text{P}(\text{OR})_3$.



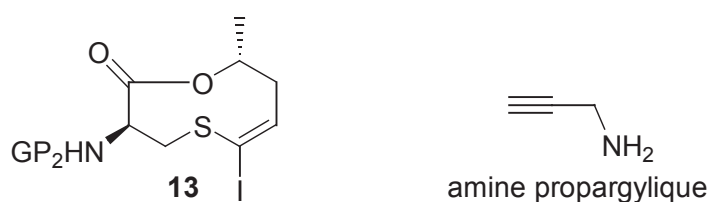
1. Peut-on considérer que NiL_4 joue le rôle de catalyseur de cette réaction ?
2. Nommer les étapes ②, ③ et ④.
3. Expliquer la notation utilisée pour l'interaction métal-ligand pour le complexe ⑤.
4. Nommer les étapes ⑥, ⑦ et ⑧.

Dans la deuxième réaction du cycle catalytique, la nature du ligand phosphite L influe sur la force de la liaison métal-(CN) du complexe $\text{HNiL}_3(\text{CN})$ formé, ce qui modifie la force de la liaison CN : plus la liaison métal-(CN) est forte, plus la liaison CN est affaiblie. Ceci peut être mis en évidence en étudiant les propriétés vibrationnelles de la liaison CN dans le complexe pour différents ligands phosphite L.

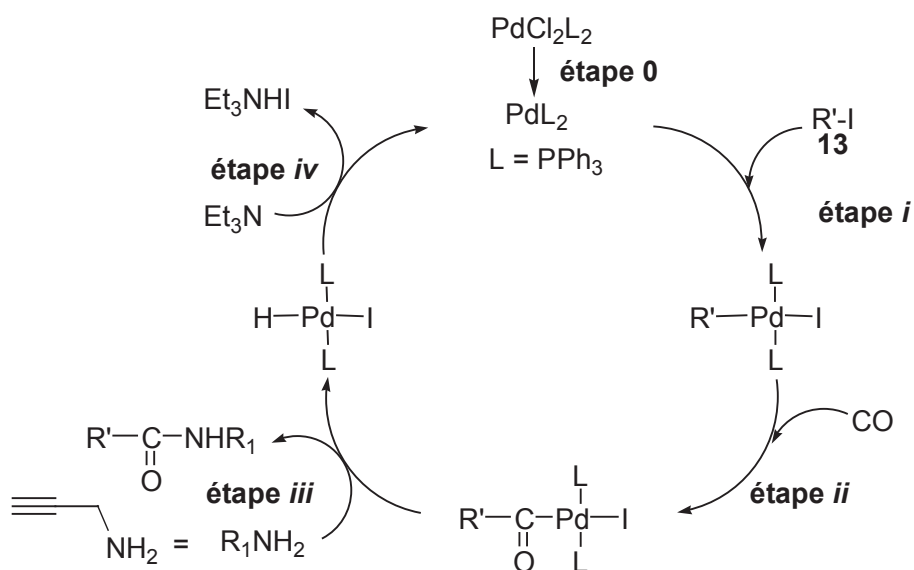
5. Comment la fréquence de vibration de la liaison CN renseigne-t-elle sur la force de cette dernière ? Déduire des résultats expérimentaux l'évolution de la force de la liaison métal-(CN) pour les ligands du tableau.

DEVOIR MAISON

L'iodolactone **13**, en solution dans l'acétonitrile CH_3CN , est traitée à 50°C par du monoxyde de carbone (8 bar), de l'amine propargylique, en présence du complexe de palladium $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, noté PdCl_2L_2 avec $\text{L} = \text{PPh}_3$. On obtient alors le fragment Nord-Est selon une réaction d'aminocarbonylation mise au point par R.F. Heck, prix Nobel de Chimie en 2010.



Le cycle catalytique proposé pour cette transformation est présenté figure suivante dans laquelle l'iodolactone **13** est notée $\text{R}'\text{-I}$ et l'amine propargylique R_1NH_2 .



1. Écrire l'équation de la réaction d'aminocarbonylation réalisée à partir de l'iodolactone. Préciser la nature de la catalyse.
2. Identifier le précurseur et le catalyseur de cette transformation. Déterminer la variation du degré d'oxydation du palladium au cours de l'étape 0 du cycle catalytique et indiquer la nature des étapes *i*, *ii* et *iv*.
3. Représenter la formule topologique du fragment Nord-Est obtenu à partir de **13**.