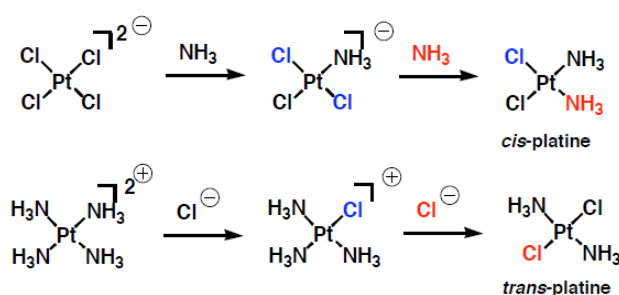


Chimie Organométallique
Examen – Durée : 2 h

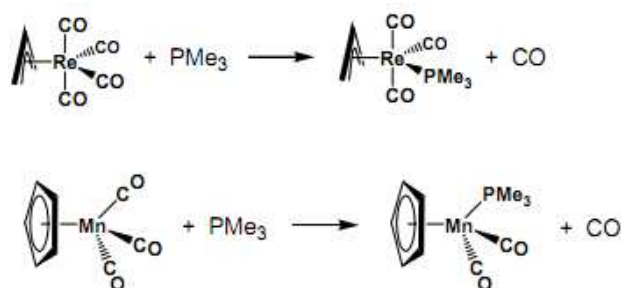
Exercice 1)

Les deux transformations suivantes permettent d'accéder aux complexes $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ cis et trans. Après avoir rappelé brièvement ce qu'est l'influence trans et l'effet trans, expliquer la régiosélectivité de ces deux réactions.



Exercice 2)

On considère les réactions de substitution de ligand CO par PMe_3 pour les deux complexes ci-dessous. Une des réactions est plus rapide que l'autre. Expliquer pourquoi en dessinant les intermédiaires.



Exercice 3)*

Parmi les paires de complexes suivants, indiquer celui qui présente la fréquence d'adsorption IR ν_{CO} la plus faible. Justifier brièvement dans chaque cas votre choix

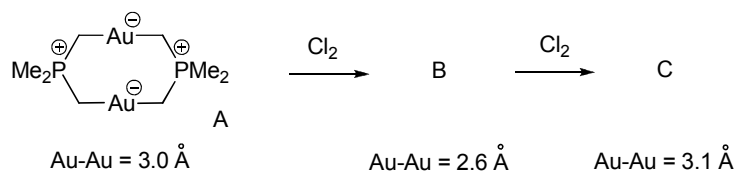
- $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{NR})(\text{CO})]$ ou $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+$
- $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{PBU}_3)_2$ ou $\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{CO})_3$
- $\text{CpRuCl}(\text{CO})_2$ ou $[\text{CpOs}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})]^-$
- $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{dmpe})]^+$ ou $[\text{Ir}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]^+$
- $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ou $\text{PtCl}_4(\text{CO})_2$

Exercice 4)

Le complexe $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ est largement utilisé dans l'industrie comme catalyseur d'hydroformylation (alcène + $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ aldéhyde). Sous pression de H_2/CO (et d'un excès de PPh_3) l'espèce majoritaire est $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. L'étape déterminante de la vitesse pour cette réaction est la coordination de l'alcène pour conduire au complexe $\text{HRh}(\text{CO})(\text{alcène})(\text{PPh}_3)_2$. Expliquer pourquoi la réaction est beaucoup plus lente si on utilise PEt_3 à la place de PPh_3 .

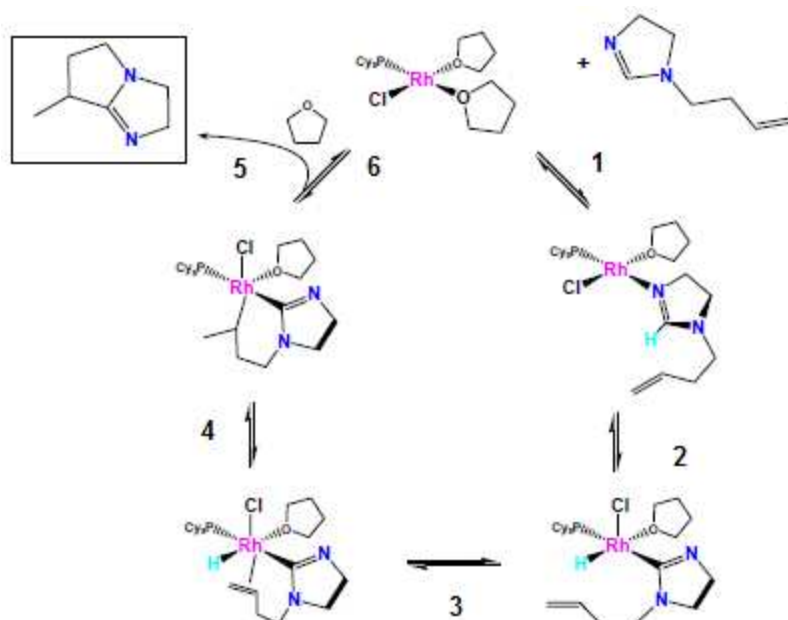
Exercice 5)

L'addition d'un équivalent de Cl_2 sur le complexe binucléaire d'or **A** représenté ci-dessous conduit à un complexe également binucléaire d'or **B** pour lequel la distance or-or est considérablement plus courte (2.6 Å pour **B** au lieu de 3.0 Å pour **A**). L'addition d'un second équivalent de Cl_2 sur **B** conduit à un complexe binucléaire d'or **C** dans lequel la liaison est à nouveau proche de 3 Å. Donner les structures de **B** et **C** ainsi que l'ensemble des caractéristiques électroniques des complexes **A**, **B** et **C**.



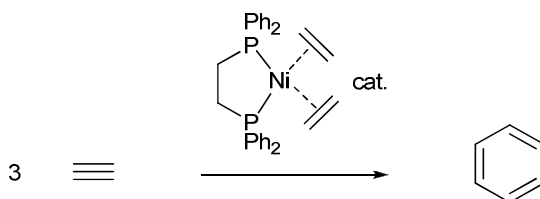
Exercice 6)

Nommer les réactions fondamentales **1-6** impliquées dans le cycle catalytique représenté ci-dessous :



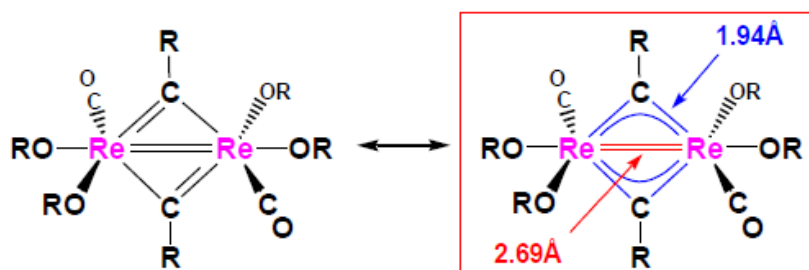
Exercice 7)

Proposer un cycle catalytique pour la réaction de cyclotrimérisation catalytique de l'acétylène représentée ci-dessous. Nommer les réactions fondamentales impliquées à chaque étape.



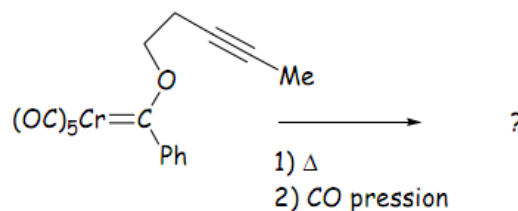
Exercice 8)

Déterminer l'ensemble des caractéristiques électroniques du complexe homobimétallique représenté ci-dessous (degré d'oxydation du métal, métal dⁿ, nombre d'électrons, nombre de valence). A quelle famille de ligand appartient le ligand (CR).



Exercice 9)

Le carbène suivant subit une réaction de Dötz. Quelle est la structure du produit final et donner le mécanisme.



*Note : dmpe = diméthylphosphino éthane

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn