

Mardi 03 septembre 2013

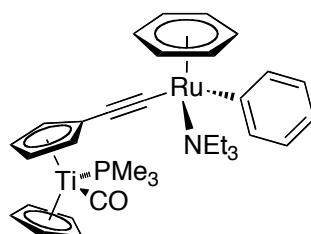
UE11D : Chimie Organométallique
2ème session – Durée : 1 h 30

Aucun document n'est autorisé.

Les téléphones portables doivent être éteints et rangés.

1) Généralités

Soit le complexe suivant :



1.1)- Pour chaque atome métallique, donner :

- le nombre d'électrons N_e ,
- le degré d'oxydation δ_{ox} ,
- le nombre de coordination N_C .

1.2)- Dans ce complexe, donner le mode de coordination des ligands :

- benzène (C_6H_6),
- phényle (C_6H_5),
- triéthylamine.

2) Réaction Pauson-Khand

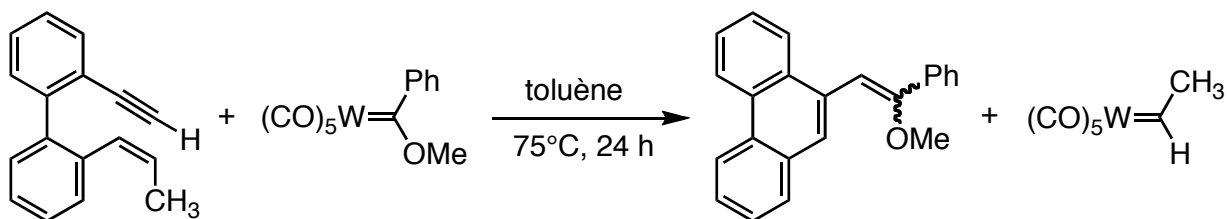
La réaction de Pauson-Khand permet le couplage d'un alcyne, d'un alcène et d'une molécule de monoxyde de carbone.

2.1) Donner un complexe organométallique capable de réaliser cette transformation.

2.2) Préciser le mécanisme de la réaction.

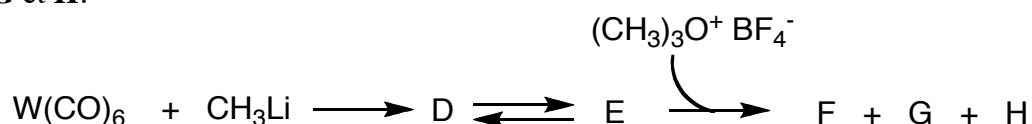
3) Métathèse d'oléfines

3.1) Donner le mécanisme de la réaction stœchiométrique suivante en précisant les réaction fondamentales utilisées :

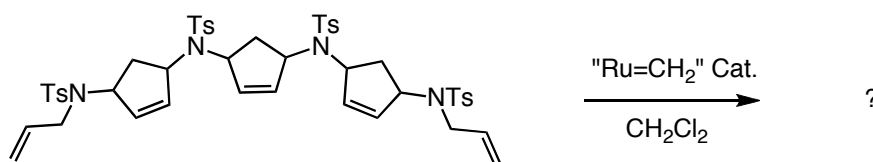


3.2) Si le complexe carbénique du tungstène n'est pas introduit stœchiométriquement mais en quantité catalytique (5 % molaire), quels seront les produits formés ?

3.3) En 1964, l'équipe d'Ernst O. Fischer découvre le premier métalloborane en utilisant la voie de synthèse représentée ci-dessous. Complétez cette équation en précisant la nature des composés **D**, **E**, **F**, **G** et **H**.

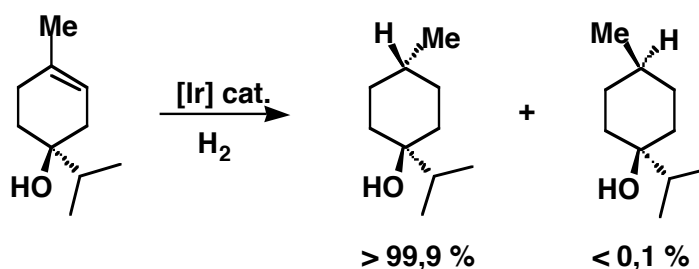


3.4) Donner la structure du produit formé dans la réaction suivante et indiquer la structure d'un précatalyseur du ruthénium classiquement utilisé pour engendrer l'espèce active "Ru=CH₂" :

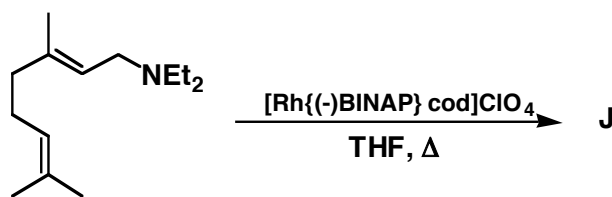


4) Hydrogénation et isomérisation

4.1) Expliquer la diastéréosélectivité de la réaction suivante ([Ir] = [(COD)Ir(py)(PCy₃)]⁺, py = pyridine) :



4.2) En considérant l'équation ci-dessous :



- Donner la structure du produit **J**.
- De quel grand procédé cette réaction est-elle une étape clé ?
- Donner la structure du ligand BINAP.
- Quel prix Nobel est à l'origine de l'utilisation du ligand BINAP ?

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

Mardi 03 septembre 2013

UE11D : Chimie Organométallique

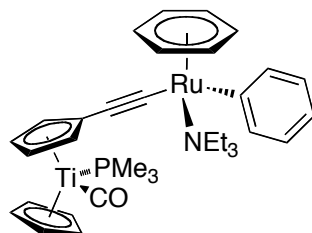
2ème session – Durée : 1 h 30

Aucun document n'est autorisé.

Les téléphones portables doivent être éteints et rangés.

1) Généralités 6 points

Soit le complexe suivant :



1.1)- Pour chaque atome métallique, donner :

- le nombre d'électrons N_e , **Ti : 18 ; Ru : 18**
- le degré d'oxydation δ_{ox} , **Ti : +2 ; Ru : +2**
- le nombre de coordination N_C . **Ti : 8 ; Ru : 6**

1.2)- Dans ce complexe, donner le mode de coordination des ligands :

- benzène (C_6H_6), η^6
- phényle (C_6H_5), η^1
- triéthylamine. κ^1

NB : si le type de ligand (X, L...) a été donné à la place du mode de coordination, la moitié des points est accordée (à condition que la réponse soit juste, bien-sûr !)

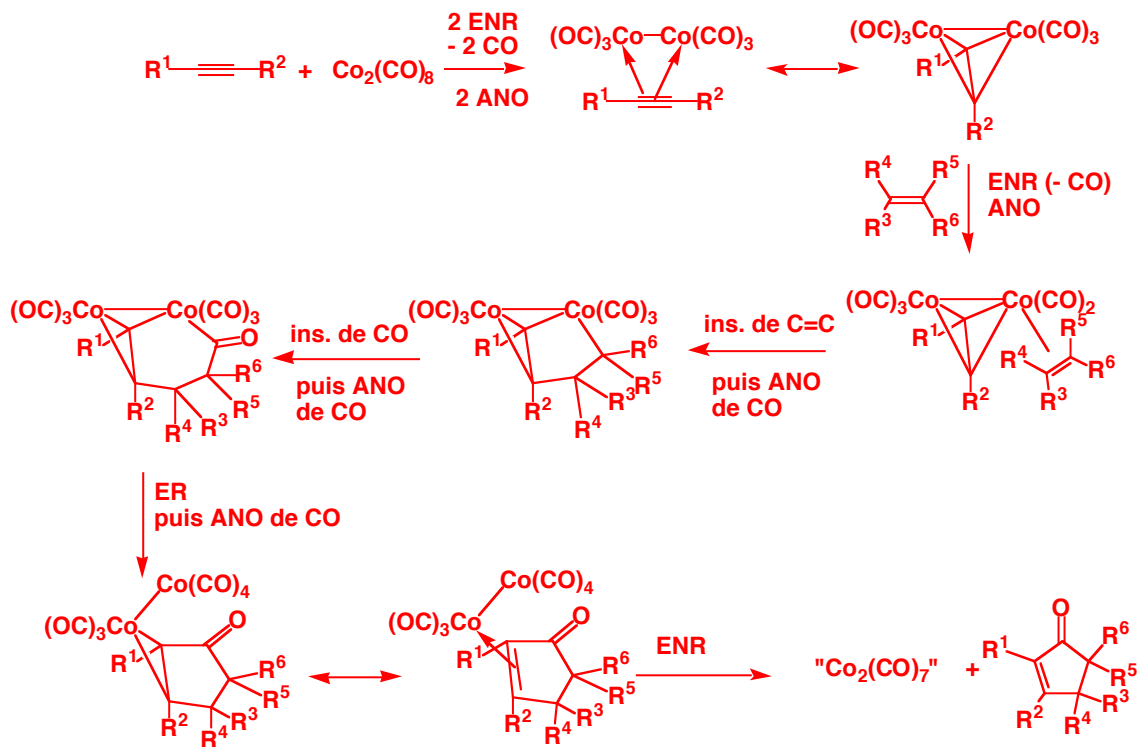
2) Réaction Pauson-Khand

La réaction de Pauson-Khand permet le couplage d'un alcyne, d'un alcène et d'une molécule de monoxyde de carbone.

2.1) Donner un complexe organométallique capable de réaliser cette transformation. **1 point**

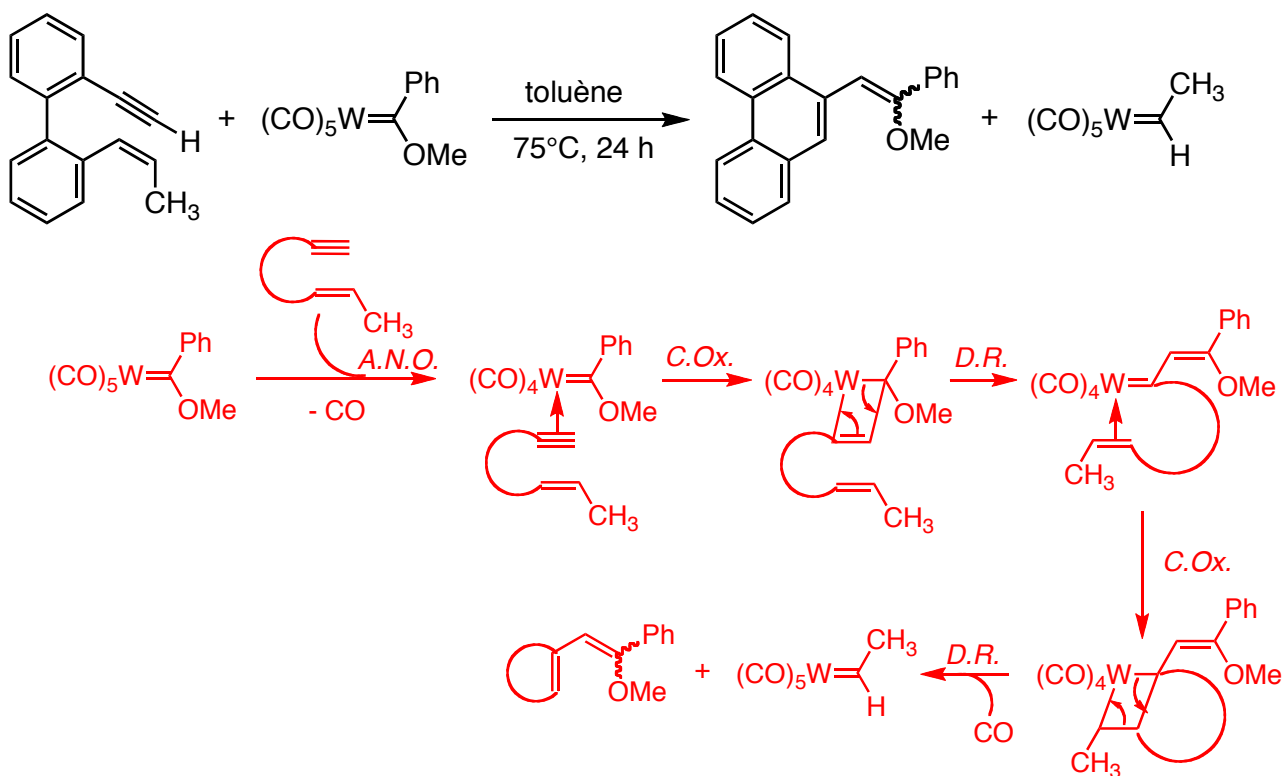


2.2) Préciser le mécanisme de la réaction. **2 points**



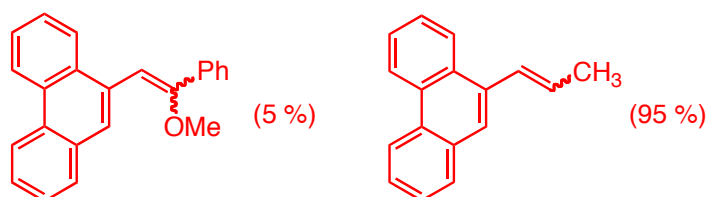
3) Métathèse d'oléfines

3.1) Donner le mécanisme de la réaction stœchiométrique suivante en précisant les réaction fondamentales utilisées : 2 points

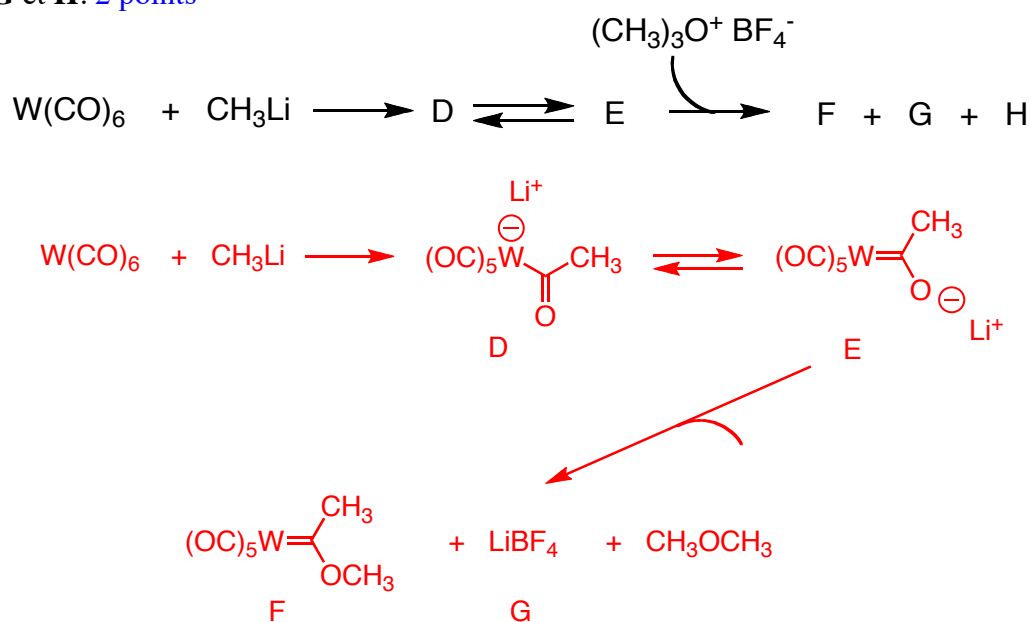


3.2) Si le complexe carbénique du tungstène n'est pas introduit stœchiométriquement mais en quantité catalytique (5 % molaire), quels seront les produits formés ? 1 point

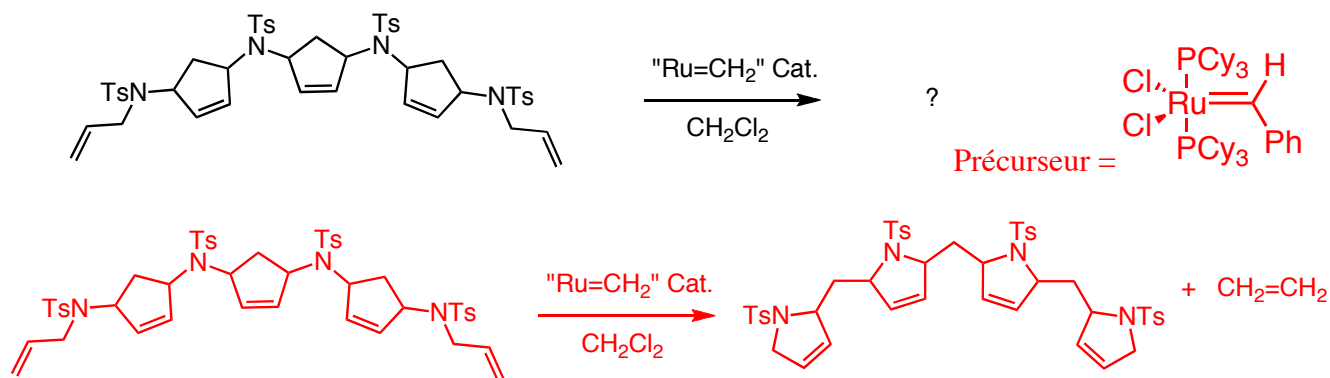
Avec 5 % molaire de complexe du tungstène, la conversion pourra tout de même être totale. La réaction sera alors catalytique avec comme espèce active « réelle » le complexe méthyle-carbène formé dans la réaction stœchiométrique ci-dessus. Les produits obtenus seront donc :



3.3) En 1964, l'équipe d'Ernst O. Fischer découvre le premier métallocarbène en utilisant la voie de synthèse représentée ci-dessous. Complétez cette équation en précisant la nature des composés **D**, **E**, **F**, **G** et **H**. 2 points

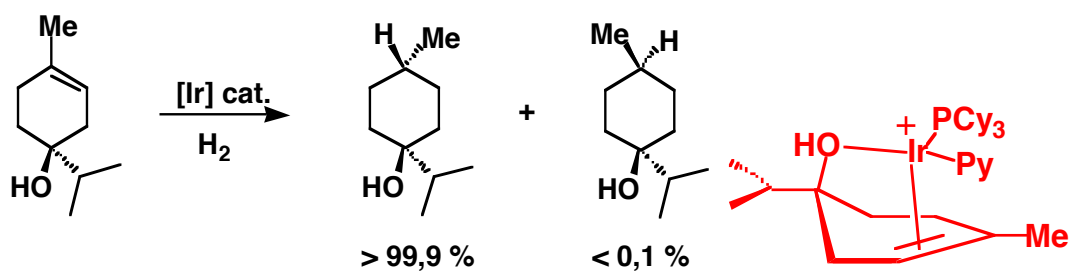


3.4) Donner la structure du produit formé dans la réaction suivante et indiquer la structure d'un précatalyseur du ruthénium classiquement utilisé pour engendrer l'espèce active "Ru=CH₂" : 2 points



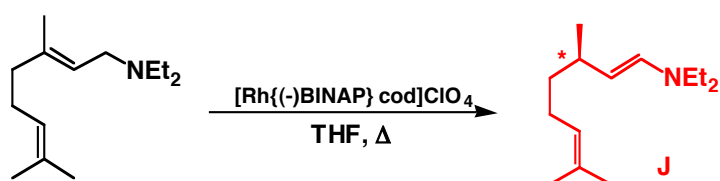
4) Hydrogénation et isomérisation

4.1) Expliquer la diastéréosélectivité de la réaction suivante ($[\text{Ir}] = [(\text{COD})\text{Ir}(\text{py})(\text{PCy}_3)]^+$, py = pyridine) : 2 points

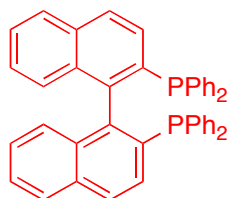


La coordination de l'iridium se fait "au dessus" du plan car elle est assistée par la coordination de la fonction alcool ("la fonction alcool positionne le site actif"). De ce fait, le dihydrogène introduit sur la molécule se trouve "au dessus" du plan (disposition *cis* du métal et du ligand H lors de la réaction d'insertion de la C=C dans le cycle catalytique).

4.2) En considérant l'équation ci-dessous : 2 points



- Donner la structure du produit **J**. cf ci-dessus.
- De quel grand procédé cette réaction est-elle une étape clé ? La synthèse du (-)-menthol (Takasago, 1500 t/an)
- Donner la structure du ligand BINAP.



- Quel prix Nobel est à l'origine de l'utilisation du ligand BINAP ? R. Noyori

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