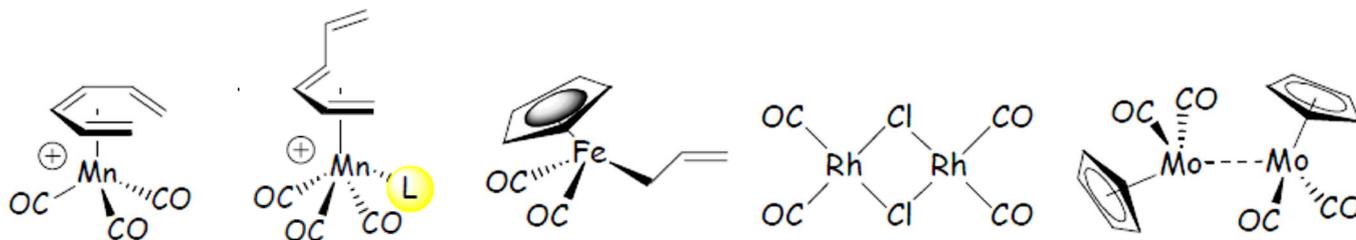


2 – CHIMIE ORGANOMETALLIQUE ET CATALYSE

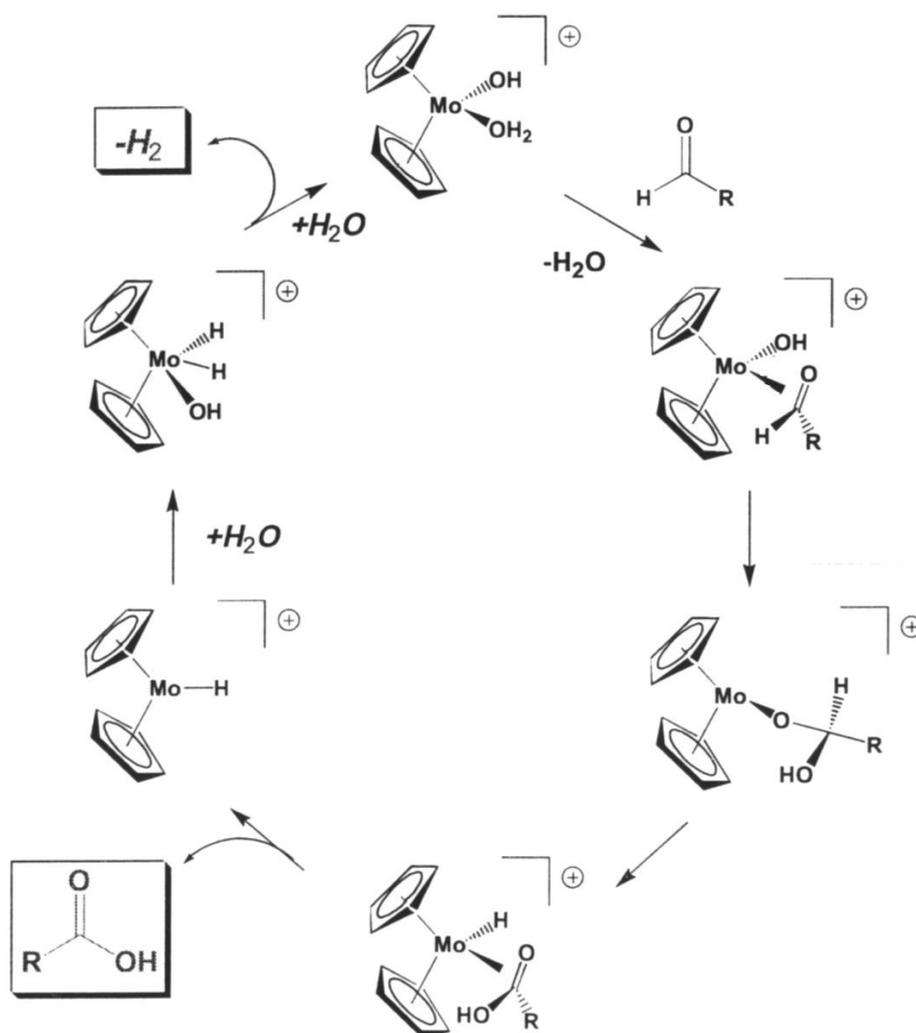
Ce TD illustre les notions suivantes :

Les complexes organométalliques et leur caractérisation, la règle des 16/18 e⁻, l'influence des ligands sur leur stabilité et leur réactivité, les clusters métalliques et liaisons métal-métal, les différentes étapes des cycles catalytiques.

1. Vérifier la règle des 16/18 e⁻ pour chacun des complexes organométalliques suivants :

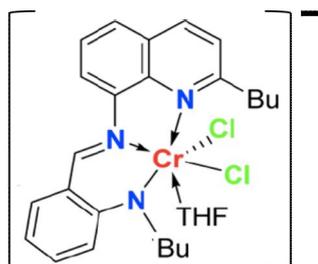


2. On donne ci-après le cycle catalytique de la réaction de l'eau sur un aldéhyde produisant l'acide correspondant et du dihydrogène. Pour chacun des complexes du cycle vérifier la règle des 16/18 e⁻. Nommer alors chaque étape du cycle et indiquer succinctement les conditions qui permettent qu'elles se fassent.



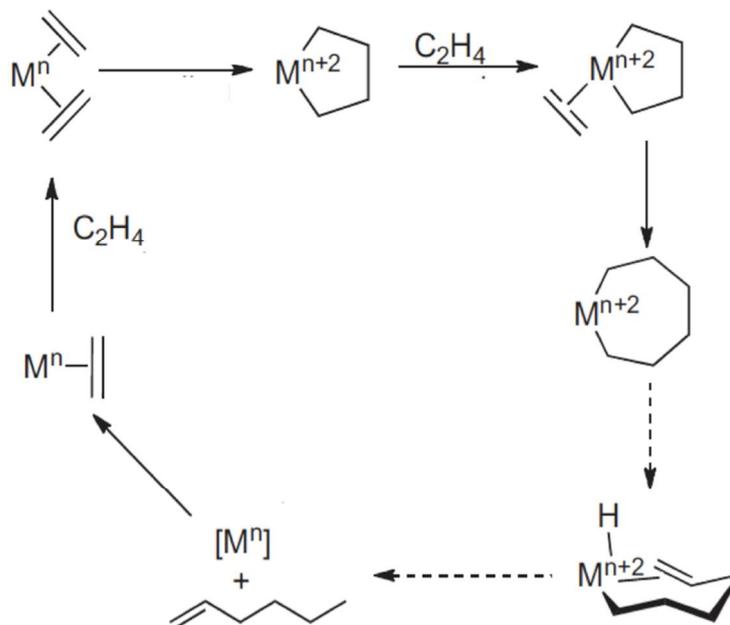
3. Catalyse de la polymérisation de l'éthylène

En présence de chlorure d'aluminium AlCl_3 , le complexe (1) permet de catalyser la polymérisation de l'éthylène linéaire.



- Donner le degré d'oxydation du chrome et le nombre d'électron de valence du complexe (1).
- Expliquer comment le chlorure d'aluminium permet d'activer le complexe (1) pour la catalyse. Comment nomme-t-on ce type de composé en catalyse ?

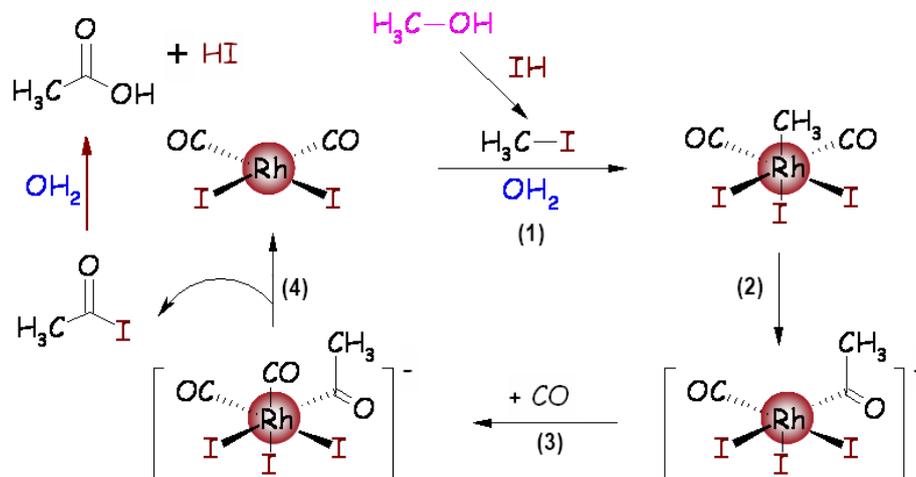
On donne le cycle catalytique de polymérisation de l'éthylène (on se limite ici à la formation de l'hexène. Dans ce cycle, le complexe (1) activé est noté $[\text{M}^n]$).



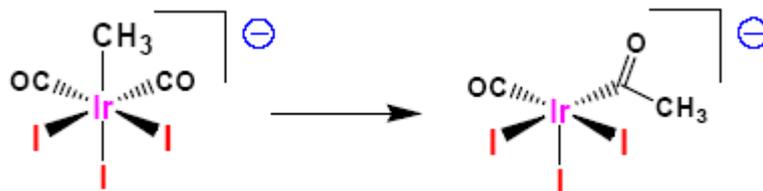
- Représenter le complexe (1) activé et donner son nombre d'électrons de valence.
- Pour chaque complexe du cycle, donner le degré d'oxydation et le nombre d'électrons de valence.
- Nommer les étapes élémentaires du cycle, en précisant les conditions nécessaires à leur réalisation.

4. Synthèse de l'acide acétique par le procédé Monsanto

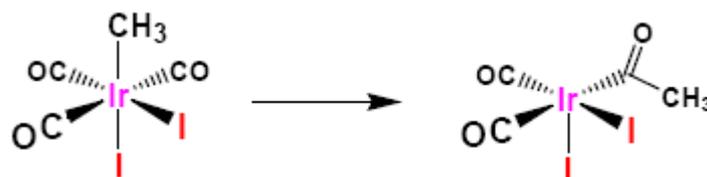
Le procédé Monsanto permet de synthétiser l'acide acétique à partir du méthanol selon le cycle catalytique suivant :



- Nommer les quatre étapes du cycle catalytique.
- Le nouveau procédé commercial de la BP Chemicals utilise un catalyseur à l'iridium, $[\text{IrI}_2(\text{CO})_2]^-$, plutôt que le catalyseur au rhodium. Dans le procédé au rhodium, l'étape déterminante de la catalyse est la réaction de CH_3I avec $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$, alors que la même réaction avec le complexe d'iridium est beaucoup plus rapide et n'est pas limitante.
 - Donner le mécanisme détaillé de l'addition de CH_3I sur le catalyseur $[\text{IrI}_2(\text{CO})_2]^-$.
 - Expliquer pourquoi la réaction avec l'iridium est plus rapide qu'avec le rhodium.
- L'étape déterminante du cycle catalytique à l'iridium est la suivante :



La réaction suivante est similaire mais considérablement plus rapide. La commercialisation de la technologie à l'iridium en dépend.



Expliquer, sur des considérations électroniques et cinétiques, pourquoi ce dernier système est plus rapide que le premier. On notera que l'encombrement stérique est sans importance et qu'il y a une raison électronique importante et une raison cinétique probable.

- La réaction de $[\text{IrI}_2(\text{CO})_2]^-$ avec H_2 conduit uniquement à l'hydruide *cis* $[\text{IrI}_2\text{H}_2(\text{CO})_2]^-$. Expliquer cette différence avec la réaction décrite en b.1.