

Licence de chimie L3
Examen de chimie inorganique 2: Chimie organométallique et catalyse

Session 1 : Janvier 2009

Durée 1h30

Responsables: L. Douce et A. Maisse-François

Exercice 1 :

Faire le décompte électronique total des complexes suivants et préciser le degré d'oxydation du métal.

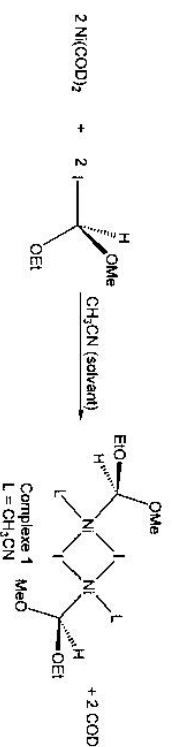
- 1) $\text{TiH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{PPh}_3$
- 2) $\text{Ir}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
- 3) $\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6$

Exercice 2 : les hydrures métalliques

- 1) Représenter le diagramme des orbitales moléculaires de la molécule de H_2 .
- 2) Représenter le mode de coordination de la molécule H_2 sur un métal de transition (en faisant apparaître les orbitales impliquées).
- 3) Qu'est-ce qu'un hydruire métallique non-classique ?, un hydruire métallique classique ?
- 4) Donner une méthode de caractérisation des hydrures métalliques en précisant le domaine de détection.
- 5) Comment appelez-vous la réaction représentée ci-dessous ?

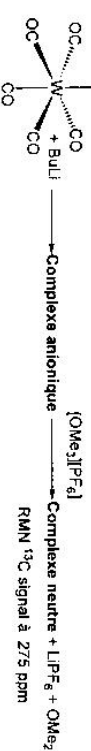


Exercice 3 :



- 1) Déterminer le degré d'oxydation de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = cycloocta-1,5-diene) et du complexe 1 ainsi que leurs nombres d'électrons.
- 2) A partir du décompte des électrons déduire la géométrie et dessiner ces deux complexes de nickel.
- 3) Nommer cette réaction.
- 4) Sachant que l'on observe une inversion de la configuration du carbone durant la réaction, déduire le mécanisme et écrire la réaction en donnant les intermédiaires réactionnels.
- 5) Proposer un autre mécanisme qui permettrait de conserver la configuration du carbone.

Exercice 4 :

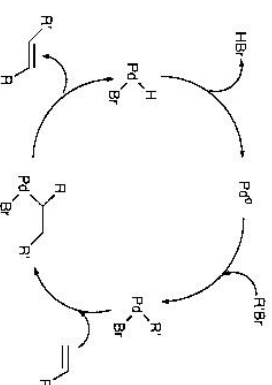


- 1) Dessiner et indiquer le degré d'oxydation et le décompte électronique pour les complexes anionique et neutre.
- 2) A quelle famille de composés ces complexes appartiennent-ils ?
- 3) Ecrire le mécanisme et les produits formés lorsque le complexe neutre réagit avec l'éthylène.

Exercice 5 :

Le cycle catalytique suivant représente schématiquement la réaction de Heck au cours de laquelle une nouvelle liaison C-C est créée.

- 1) Ecrire le bilan de cette transformation.
- 2) Préciser le degré d'oxydation du Pd pour chaque intermédiaire du cycle catalytique.
- 3) Préciser le nom de chaque étape de ce cycle.



- 4) Cette réaction a lieu en présence de NEt_3 . Pourquoi ?
- 5) La réaction de Heck représentée ci-dessous est incomplète. Préciser quel est le réactif 2 et quel est le produit 2.

