

Corrigé du TD 07

Introduction à la catalyse homogène en synthèse organique

QCM DE COURS

- 1/ **Vrai** : car sous contrôle cinétique, la vitesse sera accélérée et la quantité de produit formée sera plus grande qu'en l'absence d'un catalyseur.
- 2/ **Vrai**.
- 3/ **Faux** : c'est le catalyseur qui l'est *a priori*, même s'il existe des cas où le pré-catalyseur est régénéré.
- 4/ **Faux** : on peut citer l'exemple d'une élimination réductrice ou d'une insertion (1,1) ou (1,2).
- 5/ **Faux** : c'est une insertion (1,1) combinée avec une association de ligand.
- 6/ **Vrai** : il faut que les ligands soient en *cis*.

EXERCICES DE COMPETENCES

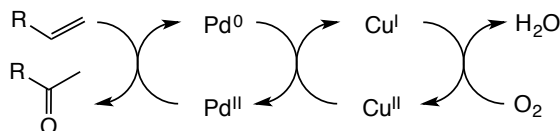
EXERCICE 1 : PROCESSUS ELEMENTAIRES

- 1/ Réaction de β -élimination (ou β -désinsertion) suivie d'une élimination réductrice entre les ligands éthyle et hydrure.
- 2/ Association de ligand suivie d'une insertion 1,2 dans la liaison Rh-H.
- 3/ Addition oxydante dans la liaison C-H du cycle aromatique du ligand triphénylphosphine.
- 4/ Insertion 1,2 dans la liaison Pd-C.

EXERCICE 2 : PROCEDE WACKER

- 1/ En faisant le bilan des espèces globalement entrantes et sortantes, on trouve : $\text{RHC} = \text{CH}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{R} - (\text{C} = \text{O}) - \text{CH}_3$.

2/



- 3/ A partir du catalyseur, [PdCl₂] :

Etape 1 : Association de deux ligands Cl⁻

Etape 2 : Substitution de ligand Cl⁻ par RHC = CH₂

Etape 3 : Substitution de ligand Cl⁻ par H₂O

Etape 4 : Insertion 1,2 dans la liaison Pd-O (en réalité, on appelle cette étape une attaque nucléophile en sphère interne, hors programme) couplée à une association de ligand et deux déprotonations

Etape 5 : Protonation de ligand et dissociation de ligand Cl⁻

Etape 6 : β -élimination non réductrice

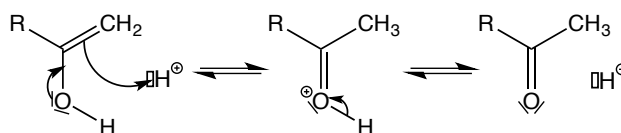
Etape 7 : Insertion 1,2 dans la liaison Pd-H

Etape 8 : β -élimination non réductrice suivie d'une élimination réductrice de HCl et d'une dissociation de ligands H₂O et R - (C = O) - CH₃

Etape 9 : Régénération du catalyseur par oxydation par CuCl₂.

- 4/ Ajouter des ions H⁺ conduirait à une réduction de la vitesse de réaction. On choisira donc de dissoudre le catalyseur dans une solution aqueuse de chlorure de sodium.

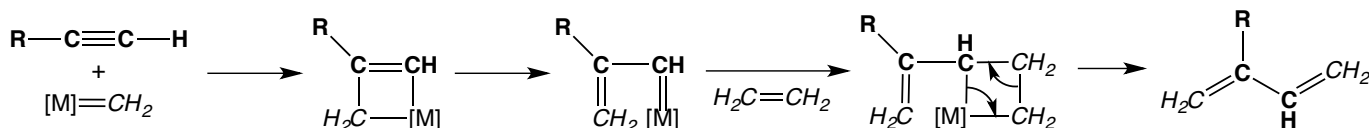
5.a/



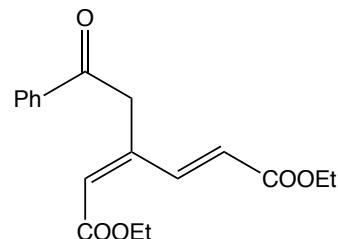
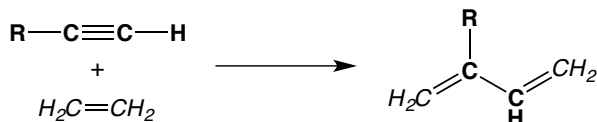
- 5.b/ Dans l'eau lourde, on verrait la présence de D⁺ qui génèrerait par le mécanisme précédent une cétone deutérée en α , ce qui n'est pas le cas. On en conclut qu'il n'y a pas de dissociation de l'énol avant l'étape 7.

EXERCICES DE REFLEXION**EXERCICE 3 : METATHESE ALCYNE/ALCENE**

L'incorporation de l'alcyne et de l'alcène dans le cycle catalytique conduit à un dernier intermédiaire catalytique qui se décompose pour donner le produit :



Au bilan :



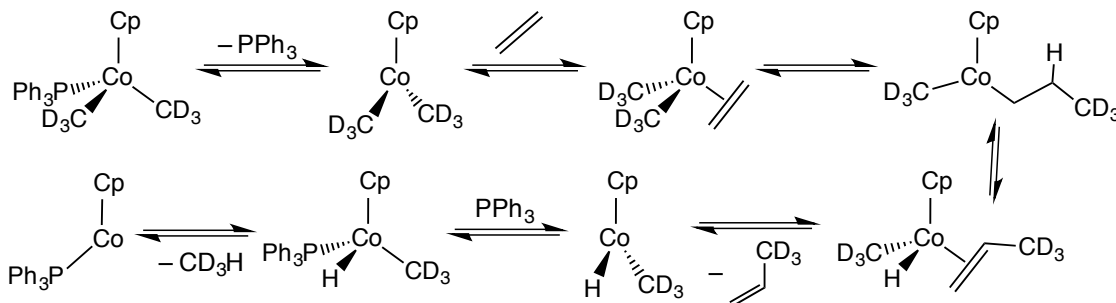
Par analogie, on obtient donc (sans prendre en compte la stéréochimie) :

EXERCICE 4 : PROPOSITION D'UN MECANISME

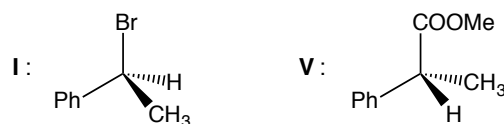
Le cobalt présente 9 électrons de valence (configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$)

Complexe de départ : $6 (\text{Co}^{\text{III}}) + 6 (\text{Cp}^-) + 2 (\text{PPh}_3) + 4 (2 \times \text{CH}_3^-) = 18$ électrons de valence.

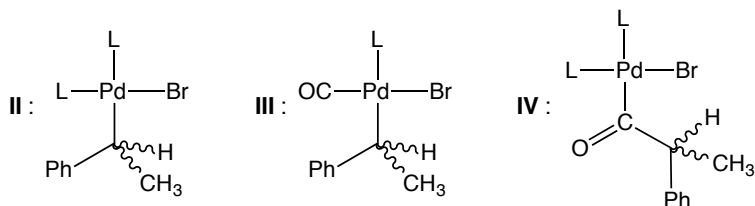
On envisage donc une substitution de ligand par voie dissociative (passage par un complexe à 16 électrons). Une fois le ligand éthylène est dans la sphère de coordination, on envisage une insertion 1,2 de ce ligand dans la liaison Co-C pour former la liaison C-CD₃ présente dans un des produits ; on obtient un complexe à 16 électrons. Ensuite, on peut générer le ligand correspondant à l'alcène produit par β -élimination (retour à un complexe à 18 électrons), avant de le dissocier (complexe obtenu à 16 électrons). CD₃H est alors issu d'une élimination réductrice, qui doit être précédée d'une association de ligand PPh₃ pour éviter la formation d'un complexe à 14 électrons.

**EXERCICE 5 : ETUDE D'UNE ADDITION OXYDANTE**

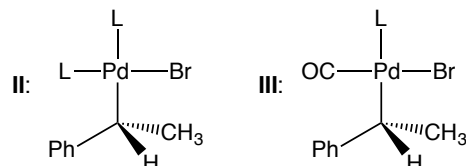
1/ On observe une visible inversion relative de configuration si l'on considère que le substituant -Br est substitué par le substituant -COOMe.



2/



3/ De la structure de V, on en déduit celle de IV puis III et II :



Ainsi, l'addition oxydante procède avec une inversion de configuration, comme pour une S_N2 pour laquelle le complexe de palladium serait le nucléophile.