

TD 07**Introduction à la catalyse homogène en synthèse organique**

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Etablir l'équation de réaction à partir d'un cycle catalytique donné (O71)	Exo 2
Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur (O72)	Exo 2
Déterminer la variation du degré d'oxydation d'un métal au sein d'un complexe au cours d'une étape élémentaire d'un cycle donné (O73)	Exo 2
Reconnaitre les étapes élémentaires d'un cycle donné (O74)	Exo 1, 2
Donner le produit d'un acte élémentaire dont les réactifs sont précisés (O75)	Exo 3, 5
Interpréter la modification de réactivité d'un alcène par des phénomènes électroniques mis en jeu lors de sa coordination (O76)	Exo 2

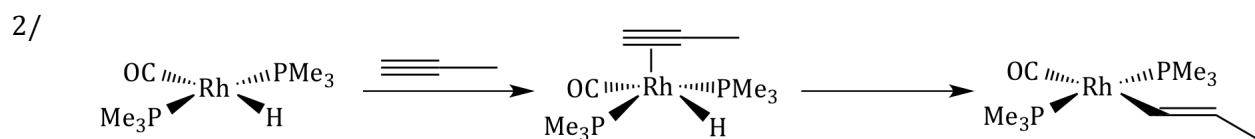
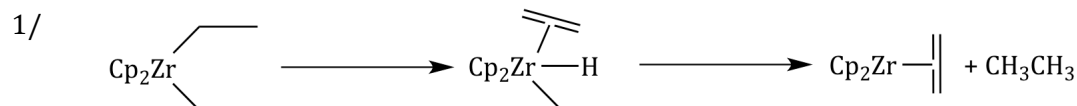
QCM DE COURS

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Le cas échéant, les corriger.

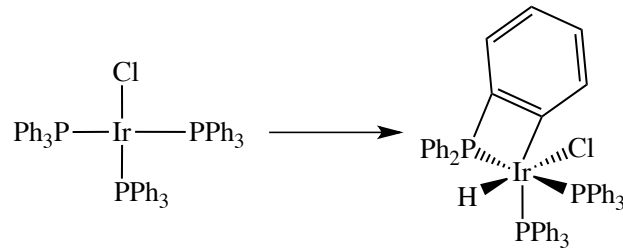
- 1/ Un catalyseur permet d'augmenter le rendement d'une transformation menée sous contrôle cinétique.
- 2/ Dans une réaction d'élimination réductrice, le degré d'oxydation du métal diminue.
- 3/ Le pré-catalyseur est régénéré à l'issue d'un cycle catalytique.
- 4/ Les ligands d'un complexe ne peuvent pas réagir entre eux.
- 5/ La transformation $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)] + \text{PPh}_3 \rightarrow [\text{CpFe}(\text{COCH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ correspond à une association le ligand.
- 6/ Deux ligands positionnés en *trans* dans un complexe plan carré ne peuvent pas conduire à une élimination réductrice.

EXERCICES DE COMPETENCES**EXERCICE 1 (*) : PROCESSUS ELEMENTAIRES**

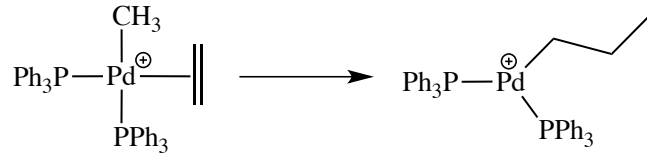
Indiquer la nature des transformations suivantes :



3/



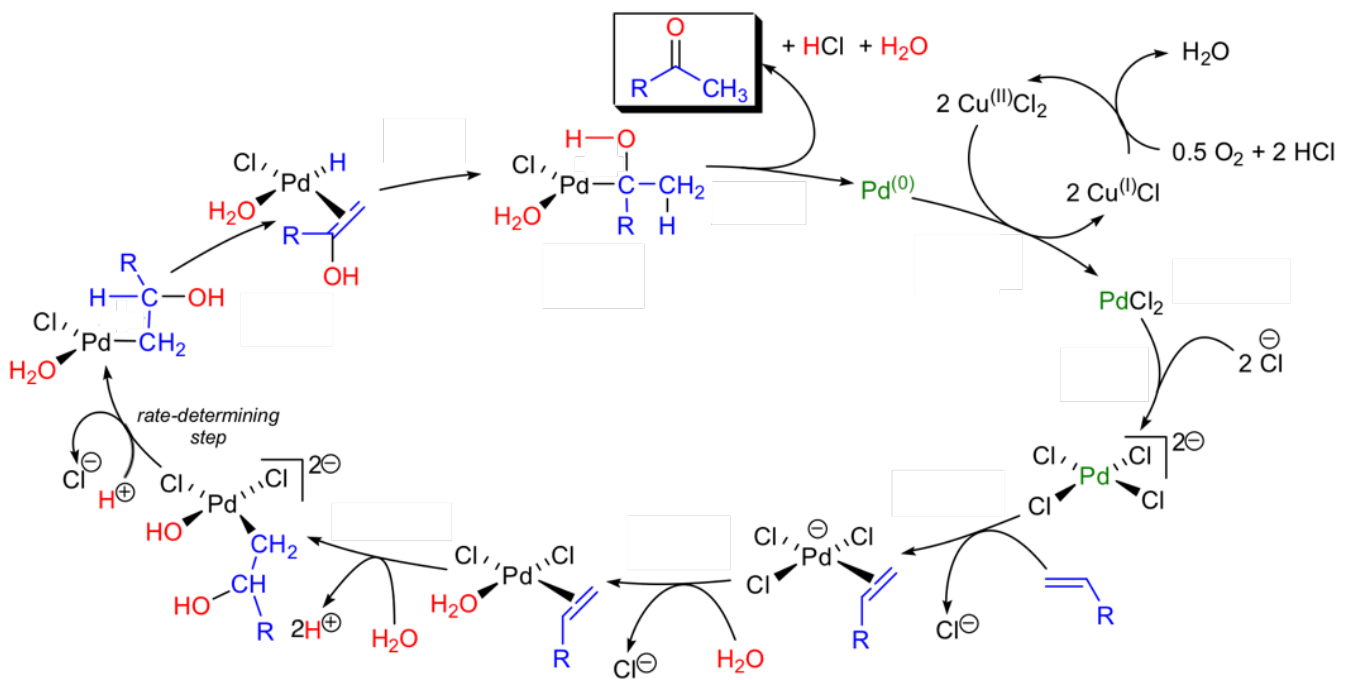
4/



EXERCICE 2 (*) : PROCÉDE WACKER**

Le procédé WACKER, développé en Allemagne dès 1956 et industrialisé entre 1957 et 1959, a été l'un des premiers à faire ressortir l'importance des alcènes, composés issus de la pétrochimie, dans les synthèses industrielles de composés organiques fonctionnels. Il sert ainsi encore de nos jours à produire plusieurs tonnes d'aldéhydes chaque année.

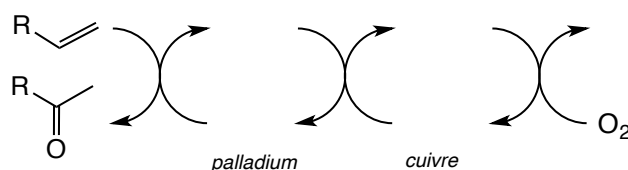
Le cycle catalytique simplifié est représenté ci-dessous :



La loi de vitesse peut s'écrire sous la forme : $v = k \frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[H^+][Cl^-]}$.

1/ Indiquer l'équation globale de la transformation observée.

2/ Dans cette réaction, l'alcène H₂C = CHR est indirectement oxydé par le dioxygène. Compléter le schéma suivant pour la chaîne oxydante à l'œuvre dans le processus catalytique :



3/ Pour chaque étape, déterminer le degré d'oxydation du palladium et indiquer la nature des étapes du cycle catalytique. Plusieurs actes élémentaires sont parfois résumés en une seule étape.

4/ Le catalyseur $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ est soluble dans l'eau mais n'existe pas à l'état naturel. Il est formé *in situ* en mélangeant le précurseur PdCl_2 (sel insoluble) et un réactif susceptible de libérer des ions chlorure. Compte-tenu de la loi de vitesse, indiquer s'il est préférable d'utiliser comme réactif de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium.

5/ La désorption de la cétone sous sa forme énol pourrait avoir lieu une étape avant celle indiquée dans le cycle catalytique reproduit, car en milieu acide, l'énol serait rapidement transformé en cétone.

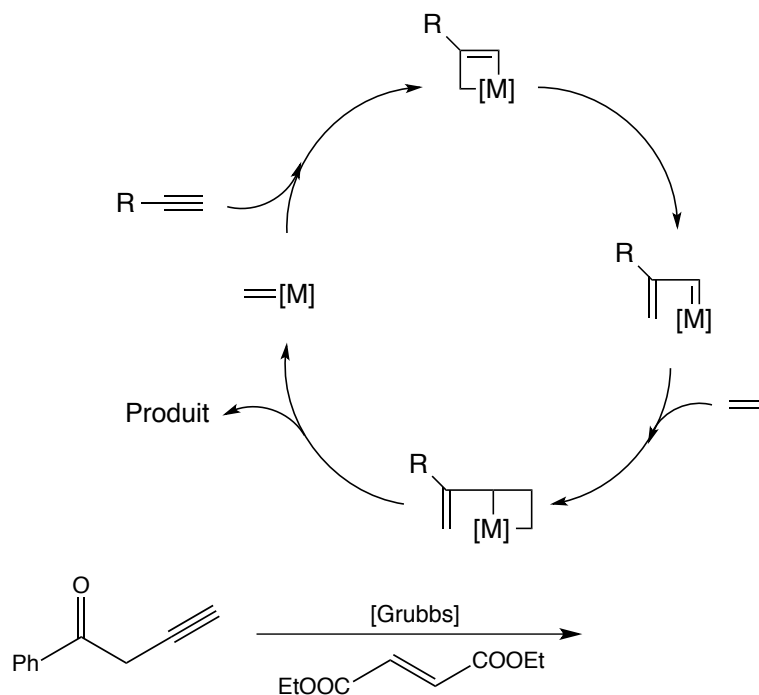
5.a/ Rappeler le mécanisme d'isomérisation de l'énol $\text{R}(\text{HO})\text{C} = \text{CH}_2$ en cétone $\text{R} - (\text{C} = \text{O}) - \text{CH}_3$ en milieu acide.

5.b/ Pour vérifier cette hypothèse, l'expérience a été menée dans l'eau lourde D_2O . La cétone n'incorpore pas de deutérium. Conclure quant à la véracité de cette hypothèse.

EXERCICES DE REFLEXION

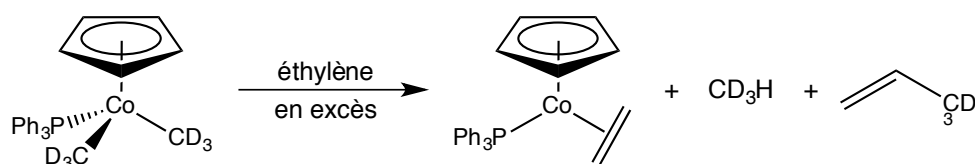
EXERCICE 3 (***) : METATHESE ALCYNE/ALCENE

La réaction de métathèse peut mettre en œuvre un alcyne terminal et un alcène, selon le cycle catalytique ci-dessous, où le précurseur carbénique est un catalyseur de Grubbs (voir cours). Déterminer le produit de la réaction suivante :



EXERCICE 4 (***) : PROPOSITION D'UN MECANISME

Proposer un mécanisme cohérent permettant de rendre compte de la transformation suivante :



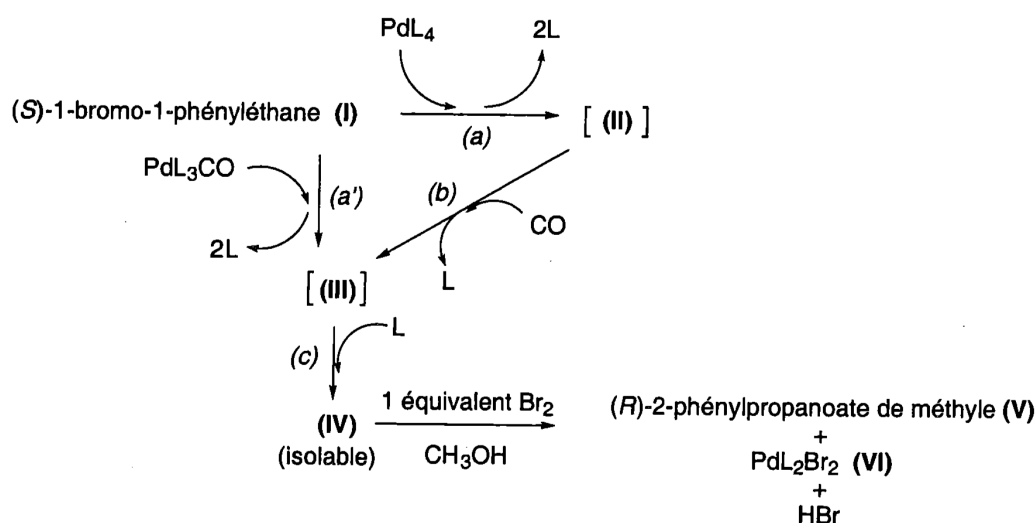
Les complexes envisagés seront des complexes à 16 ou 18 électrons. On notera que le ligand cyclopentadiényle, ligand auxiliaire anionique pouvant être noté Cp^- , apporte 6 électrons de valence au complexe.

Donnée : le cobalt est l'élément de numéro atomique 27.

EXERCICE 5 (***) : ETUDE D'UNE ADDITION OXYDANTE (D'APRES ENS PC 2000)

De nombreux cycles catalytiques présentent, en catalyse homogène, une étape d'addition oxydante. Par exemple, nous avons vu que dans le cycle catalytique de la réaction de HECK, un halogénoalcane que nous noterons R-X s'additionne sur un complexe de Pd(0) d'indice de coordination 2, noté $[\text{PdL}_2]$.

Une étude a permis de déterminer le déroulement stéréochimique d'une addition oxydante par une série de transformations décrites dans le schéma suivant :



Les réactions (a) et (a') sont des réactions d'addition oxydante. La réaction (c) quant à elle est une réaction dite de migration, analogue à l'addition d'un organomagnésien sur un groupement carbonyle.

1/ Donner les structures des composés (I) et (V). Observe-t-on globalement une rétention ou une inversion de configuration sur le carbone asymétrique pour le passage de (I) à (V) ?

Les nombres d'onde des bandes d'absorption infrarouge relatives à la vibration d'élongation de la liaison C-O pour différents composés sont donnés ci-dessous :

	$[\text{PdL}_3(\text{CO})]$	(IV)	(V)
$\bar{\nu}$ (en cm^{-1})	1955	1670	1740

2/ Proposer des structures envisageables pour le composé (II), sans présager du déroulement stéréochimique de la réaction (a). Faire de même pour les composés (III) et (IV). Justifier les nombres d'onde observés pour les différentes bandes d'absorption mentionnées.

3/ En admettant que les étapes (b) et (c) s'effectuent avec une rétention globale de configuration, déduire de cette expérience le déroulement stéréochimique de l'addition oxydante. Y a-t-il une analogie avec un mécanisme classique en chimie organique ?