

Lundi 21 janvier 2013

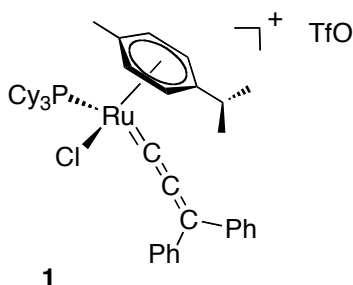
**UE11D : Chimie Organométallique**  
**1ère session – Durée : 1 h 30**

Aucun document n'est autorisé.

**Les téléphones portables doivent être éteints et rangés.**

**1) Métathèse d'oléfines**

Des complexes organométalliques tels que le complexe **1** ci-dessous peuvent être utilisés en métathèse d'oléfines.

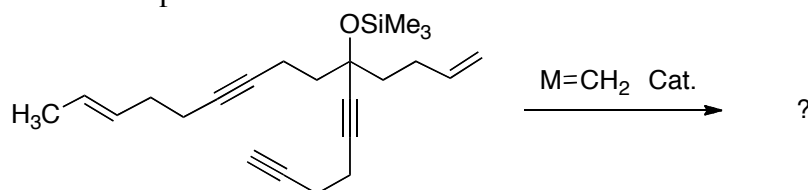


1.1) Le ligand allénylidène ( $:C=C=CR_2$ ) est considéré comme un carbène de Fischer. Quelles sont les différences entre les carbènes de type Schrock et de type Fischer ?

1.2) Citer les cinq grands types de réaction de métathèse d'oléfines. Préciser, pour chacun d'eux, une équation générale de la réaction.

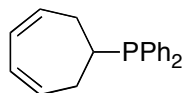
1.3) Le complexe **1** est en réalité un pré-catalyseur de métathèse d'oléfines et se transforme en catalyseur en présence d'un acide de Brønsted fort tel que l'acide tétrafluoroborique  $HBF_4$ . Donner les étapes de la réaction entre le pré-catalyseur **1** et  $HBF_4$ , ainsi que la structure de l'espèce catalytique obtenue.

1.4) Donner la structure du produit obtenu lors de la réaction suivante :



## 2) Chimie de coordination

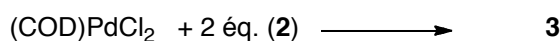
Très récemment, une équipe dijonnaise a montré pour la première fois toute la potentialité en chimie de coordination du ligand (cyclohepta-3,5-diène-1-yl)diphénylphosphine **2** dont la structure vous est donnée ci-dessous (E. Bodio, M. Picquet, J.-C. Hierso, P. Le Gendre *et coll.*, *Organometallics*, **2012**, *31*, 947-958).



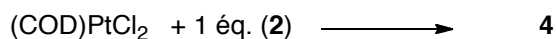
**2**

Proposez un schéma de coordination possible de ce ligand dans chacun des complexes **3**, **4** et **5** obtenus ci-dessous (COD = cycloocta-1,5-diène) :

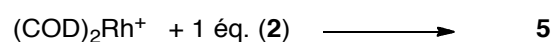
2.1)



2.2)

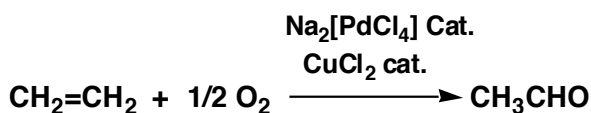


2.3)



## 3) Réactions de type Wacker

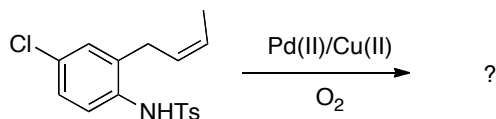
3.1) Le procédé Wacker permet de transformer l'éthylène en acétaldéhyde par une double catalyse Pd(II)/Cu(II).



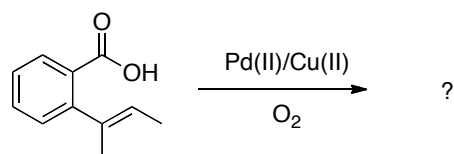
Cette réaction catalytique est en fait la combinaison de trois réactions stœchiométriques. Donner ces trois réactions.

3.2) Dans chacune des réactions ci-dessous, donner un produit susceptible de se former :

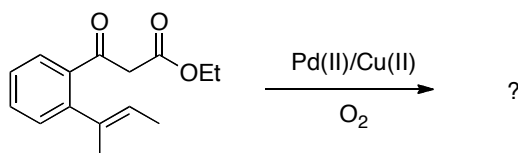
3.2.1)



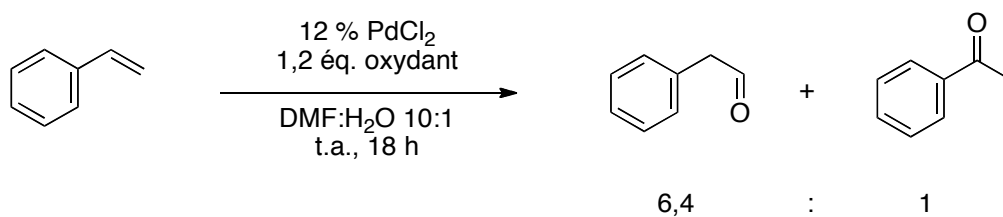
3.2.2)



3.2.3)



3.3) Dans la réaction ci-après, une sélectivité originale *anti*-Markovnikov a été observée (J. A. Wright *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 949-955). Proposez une explication cohérente.



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

Lundi 21 janvier 2013

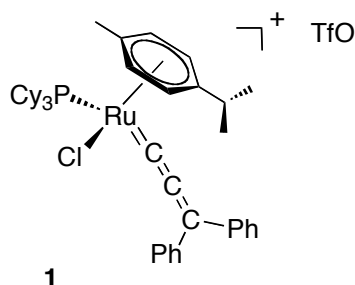
**UE11D : Chimie Organométallique**  
**1ère session – Durée : 1 h 30 Corrigé**

Aucun document n'est autorisé.

**Les téléphones portables doivent être éteints et rangés.**

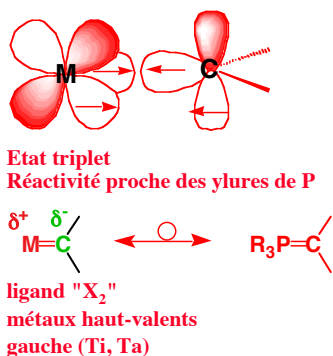
**1) Métathèse d'oléfines**

Des complexes organométalliques tels que le complexe **1** ci-dessous peuvent être utilisés en métathèse d'oléfines.

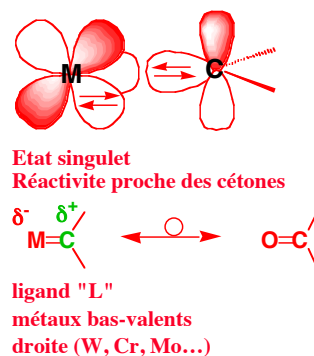


1.1) Le ligand allénylidène ( $:C=C=CR_2$ ) est considéré comme un carbène de Fischer. Quelles sont les différences entre les carbènes de type Schrock et de type Fischer ? **3 points**

**Type Schrock**

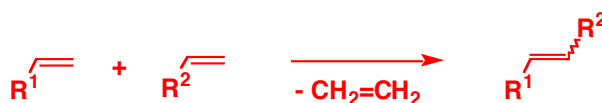


**Type Fischer**

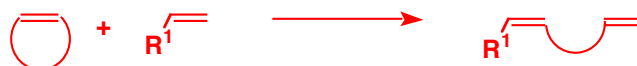


1.2) Citer les cinq grands types de réaction de métathèse d'oléfines. Préciser, pour chacun d'eux, une équation générale de la réaction. **5 points**

**Métathèse croisée :**



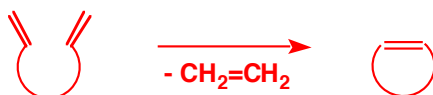
Ouverture de cycles par métathèse (ROM) :



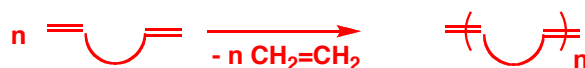
Polymérisation par ouverture de cycles par métathèse (ROMP) :



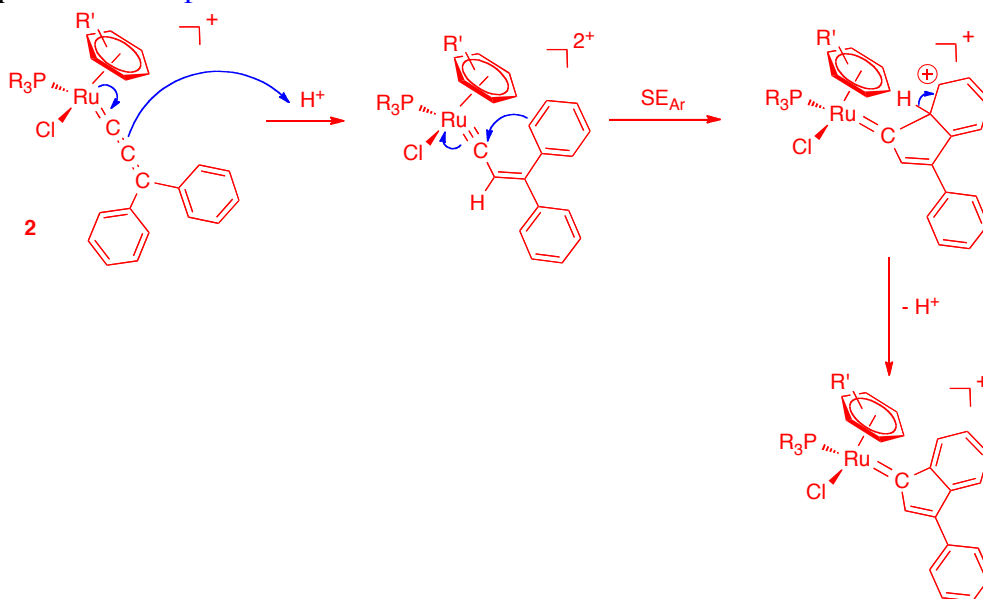
Fermeture de cycles par métathèse (RCM) :



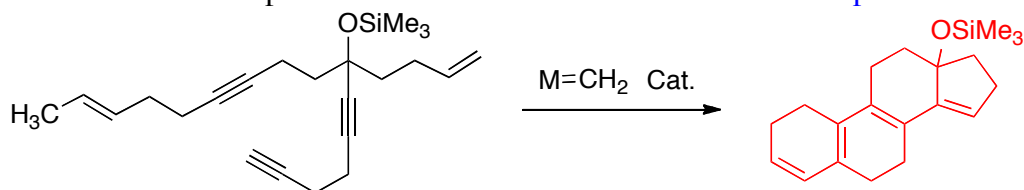
Métathèse de diènes acycliques (ADMET) :



1.3) Le complexe **1** est en réalité un pré-catalyseur de métathèse d'oléfines et se transforme en catalyseur en présence d'un acide de Brønsted fort tel que l'acide tétrafluoroborique  $\text{HBF}_4$ . Donner les étapes de la réaction entre le pré-catalyseur **1** et  $\text{HBF}_4$ , ainsi que la structure de l'espèce catalytique obtenue. **2 points**

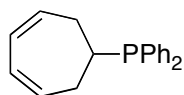


1.4) Donner la structure du produit obtenu lors de la réaction suivante : **2 points**



## 2) Chimie de coordination

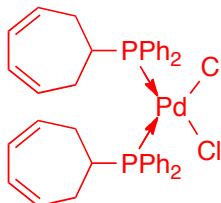
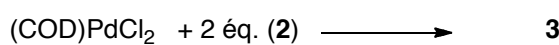
Très récemment, une équipe dijonnaise a montré pour la première fois toute la potentialité en chimie de coordination du ligand (cyclohepta-3,5-diène-1-yl)diphénylphosphine **2** dont la structure vous est donnée ci-dessous (E. Bodio, M. Picquet, J.-C. Hierro, P. Le Gendre *et coll.*, *Organometallics*, **2012**, *31*, 947-958).



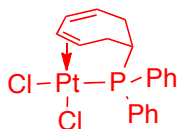
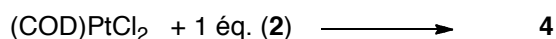
**2**

Proposez un schéma de coordination possible de ce ligand dans chacun des complexes **3**, **4** et **5** obtenus ci-dessous (COD = cycloocta-1,5-diène) : **6 points**

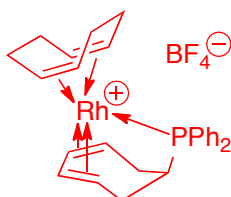
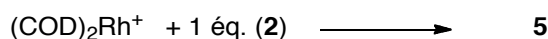
2.1)



2.2)



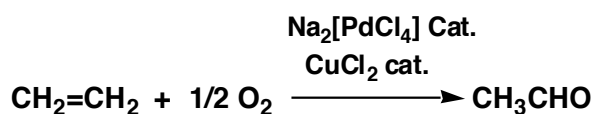
2.3)



**NB** : bien considérer que  $\text{PR}_3$ , meilleur  $\sigma$ -donneur, se coordine en premier, et qu'il y a ENR du COD si nécessaire.

## 3) Réactions de type Wacker

3.1) Le procédé Wacker permet de transformer l'éthylène en acétaldéhyde par une double catalyse Pd(II)/Cu(II).

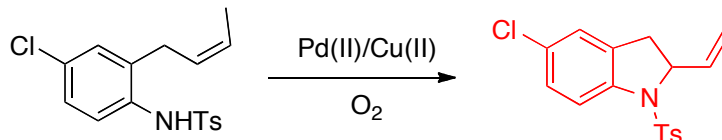


Cette réaction catalytique est en fait la combinaison de trois réactions stœchiométriques. Donner ces trois réactions. **2 points**

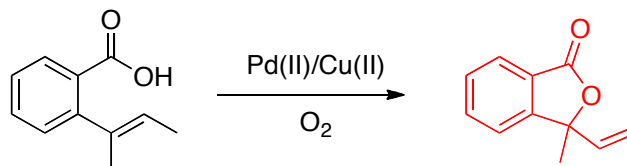


3.2) Dans chacune des réactions ci-dessous, donner un produit susceptible de se former :  
6 points

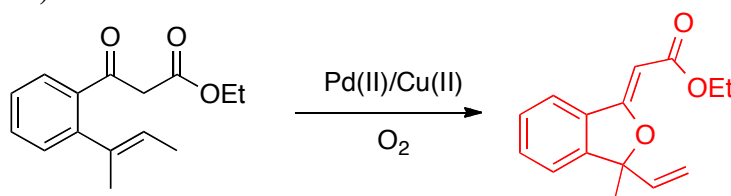
3.2.1)



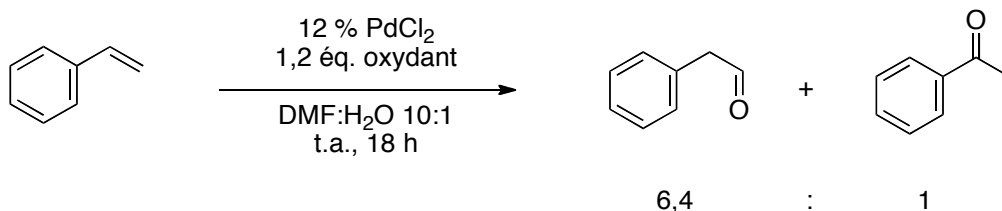
3.2.2)



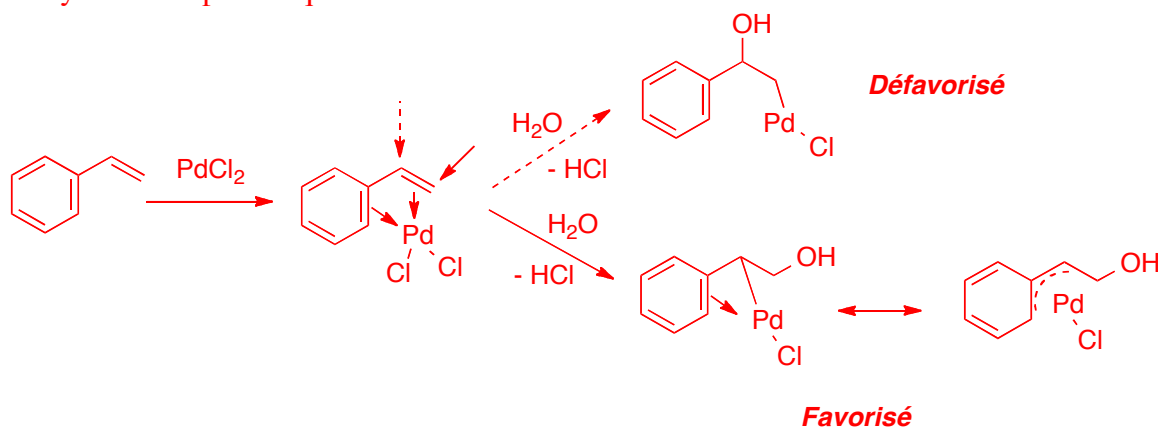
3.2.3)



3.3) Dans la réaction ci-après, une sélectivité originale *anti*-Markovnikov a été observée (J. A. Wright *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 949-955). Proposez une explication cohérente. 4 points



Une explication possible est que lors de la coordination de la double liaison vinylique au palladium, il y a également coordination d'une double liaison du cycle aromatique (cf schéma ci-après). L'attaque exosphère de la molécule d'eau se fait alors de façon *anti*-Markovnikov, de façon à former un intermédiaire de type palladium- $\eta^3$ -allyle favorisé car plus stable que l'intermédiaire palladium- $\eta^1$ -alkyle obtenu par attaque Markovnikov de l'eau.



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