

Lundi 20 janvier 2014

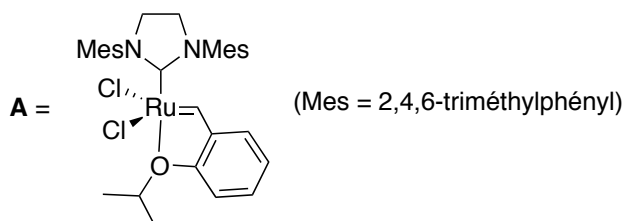
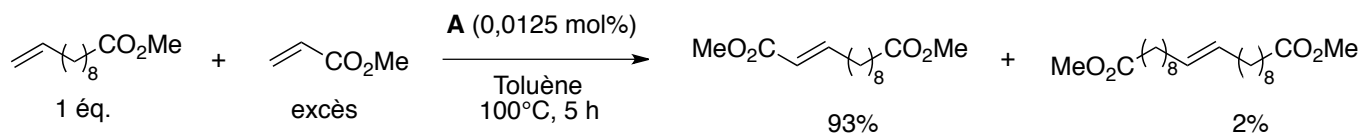
UE11D : Catalyse
1ère session – Durée : 1 h 30

Aucun document n'est autorisé.

Les téléphones portables doivent être éteints et rangés.

1) Métathèse d'oléfines

En 2011, il a été montré que le complexe **A** est un bon précurseur de catalyseur pour la réaction ci-dessous (R. Malacea et coll., *Green Chemistry*, **2011**, *13*, 2911-2919).



1.1) En considérant les deux carbènes comme des ligands L, donner :

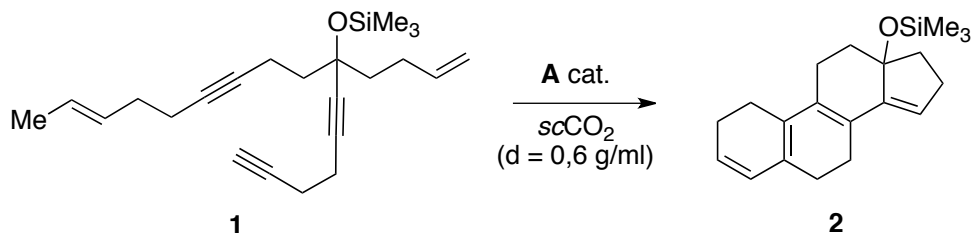
- le formalisme de Green du complexe **A**,
- le nombre d'électrons N_e du métal,
- le degré d'oxydation du métal.

1.2) De quel type de réaction de métathèse s'agit-il ?

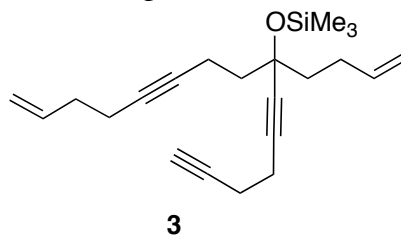
1.3) Donner le cycle catalytique qui conduit à la formation du produit majoritaire, en n'oubliant pas d'inclure l'étape d'activation du précatalyseur en espèce active, et en précisant les réactions fondamentales de chimie organométallique impliquées.

1.4) Calculer le nombre de rotations (NR ou "TON") du catalyseur dans cette réaction.

1.5) Le même complexe est capable de réaliser la réaction de RCM ci-après transformant le substrat **1** en produit **2** dans le CO₂ supercritique. Donner les principales étapes réactionnelles.



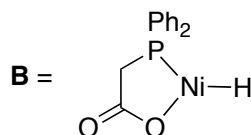
1.6) Si on remplace le substrat **1** par le diènetriyne **3**, et en utilisant les mêmes conditions réactionnelles, la RCM est défavorisée au profit de la réaction d'ADMET qui devient alors prépondérante. Quelle modification des conditions réactionnelles faut-il apporter pour restaurer la sélectivité vers la RCM ? Justifier votre réponse.



1.7) Citer trois exemples d'utilisation du CO₂ supercritique dans des applications autres qu'en synthèse chimique.

2) Oligomérisation d'oléfines

Le procédé SHOP permet d'oligomériser l'éthylène. L'espèce catalytique impliquée est le complexe hydruure de κ^2 -P,O-diphénylacétate de nickel(II) **B** représenté ci-dessous.



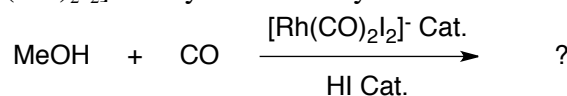
2.1) Proposer un cycle catalytique pour cette réaction.

2.2) Les oligomères obtenus sont de différentes longueurs. Quelle est l'intervalle de longueurs de chaînes de la fraction utile visée ? Pour quelle application ?

2.3) Dans le procédé industriel, les oligomères trop courts ou trop longs sont soumis à des réactions ultérieures. Dans quel but ? Quelles sont ces réactions ?

3) Carbonylation

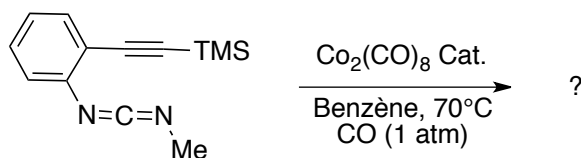
3.1) Le complexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ catalyse la carbonylation du méthanol (procédé Monsanto).



3.1.1) Quel est le produit attendu ?

3.1.2) Quel est le rôle de l'acide iodhydrique ?

3.2) La réaction de Pauson-Khand est appliquée au substrat ci-dessous.

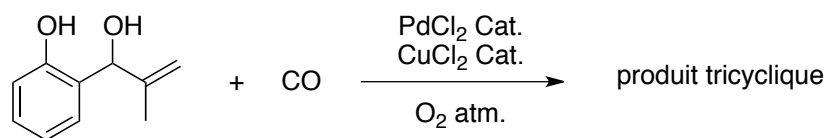


3.2.1) Quel est le produit attendu ?

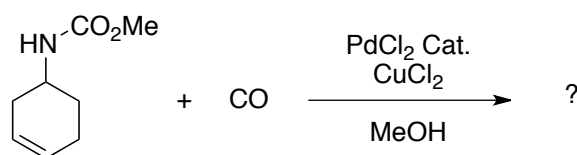
3.2.2) Le précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ peut être activé par l'oxyde de triméthylamine. Que se passe-t'il alors entre ces deux réactifs ?

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

3.3.1)



3.3.2)



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H													B	C	N	O	F	He
Li	Be												Al	Si	P	S	Cl	Ne
Na	Mg												Ga	Ge	As	Se	Br	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 20 janvier 2014

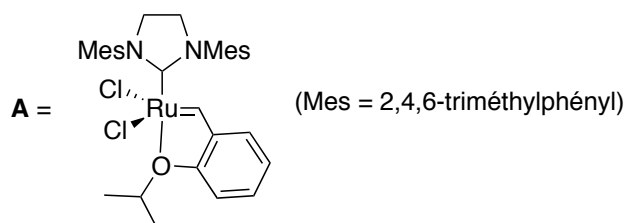
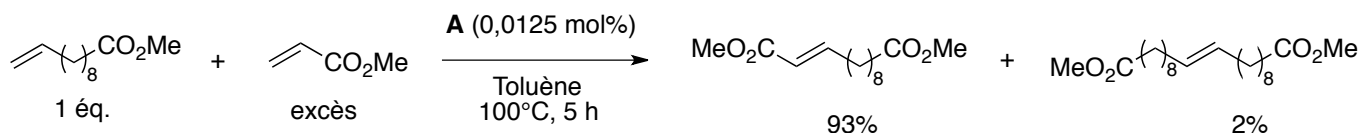
UE11D : Catalyse Corrigé
1ère session – Durée : 1 h 30

Aucun document n'est autorisé.

Les téléphones portables doivent être éteints et rangés.

1) Métathèse d'oléfines

En 2011, il a été montré que le complexe **A** est un bon précurseur de catalyseur pour la réaction ci-dessous (R. Malacea et coll., *Green Chemistry*, **2011**, *13*, 2911-2919).



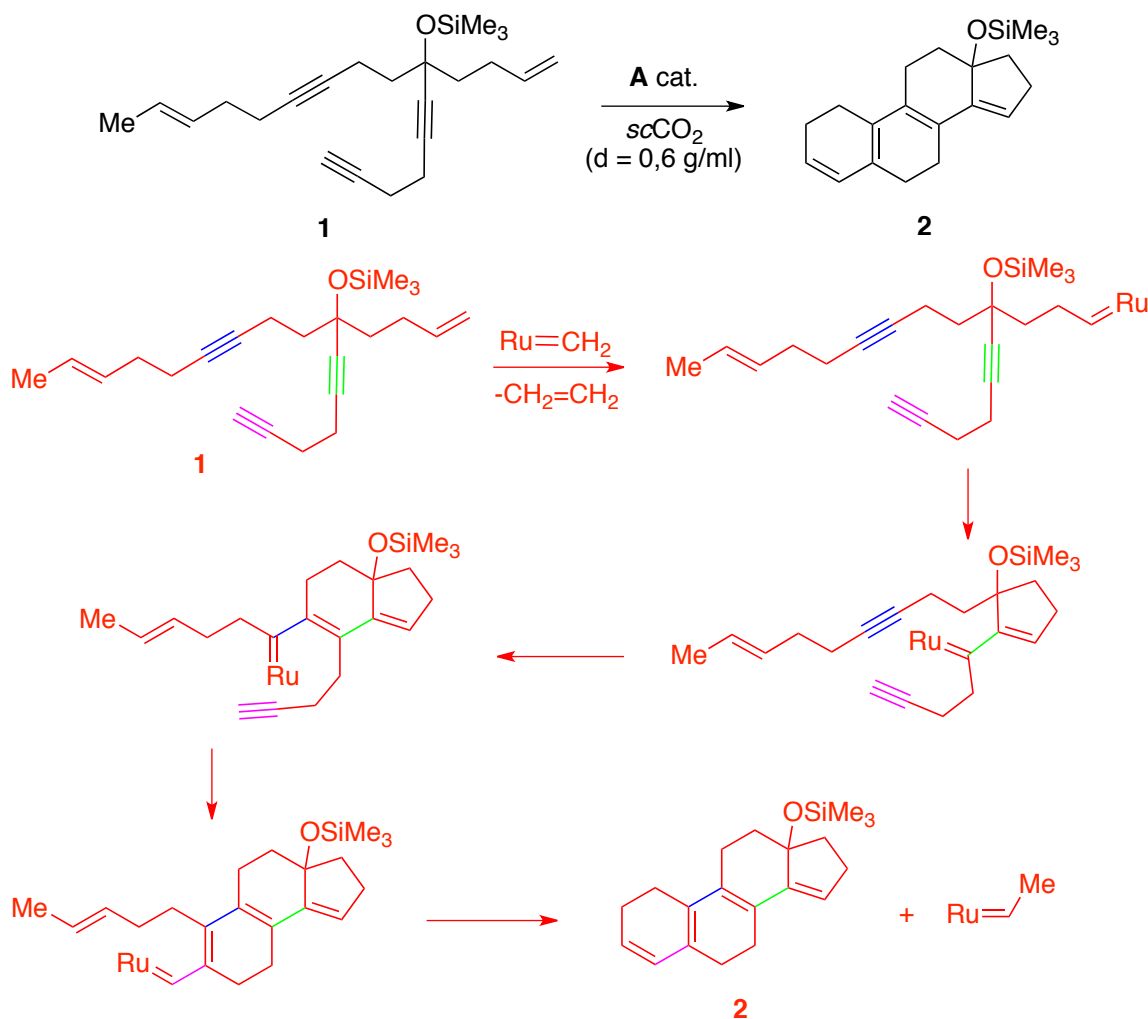
1.1) En considérant les deux carbènes comme des ligands L, donner :

- le formalisme de Green du complexe **A**, **ML₃X₂**
- le nombre d'électrons N_e du métal, **16 électrons**
- le degré d'oxydation du métal. **DO = + 2**

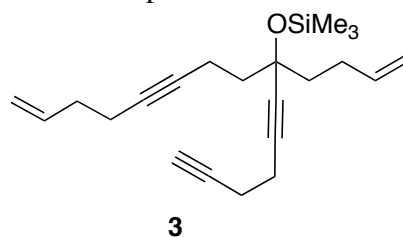
1.2) De quel type de réaction de métathèse s'agit-il ? **Métathèse croisée (Cross Metathesis)**

1.3) Donner le cycle catalytique qui conduit à la formation du produit majoritaire, en n'oubliant pas d'inclure l'étape d'activation du pré-catalyseur en espèce active, et en précisant les réactions fondamentales de chimie organométallique impliquées.

1.5) Le même complexe est capable de réaliser la réaction de RCM ci-après transformant le substrat **1** en produit **2** dans le CO₂ supercritique. Donner les principales étapes réactionnelles.



1.6) Si on remplace le substrat **1** par le diènetriyne **3**, et en utilisant les mêmes conditions réactionnelles, la RCM est défavorisée au profit de la réaction d'ADMET qui devient alors prépondérante. Quelle modification des conditions réactionnelles faut-il apporter pour restaurer la sélectivité vers la RCM ? Justifier votre réponse.



Pour restaurer la sélectivité en RCM, il faut augmenter la pression en CO₂. En effet, cela revient à introduire plus de CO₂ dans l'autoclave, donc à diluer le substrat. A haute dilution (haute pression), la réaction intramoléculaire de RCM sera favorisée par rapport à la réaction intermoléculaire d'ADMET.

1.7) Citer trois exemples d'utilisation du CO₂ supercritique dans des applications autres qu'en synthèse chimique.

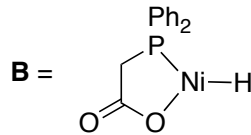
A choisir entre :

- Décaféination du café
- Nettoyage à sec

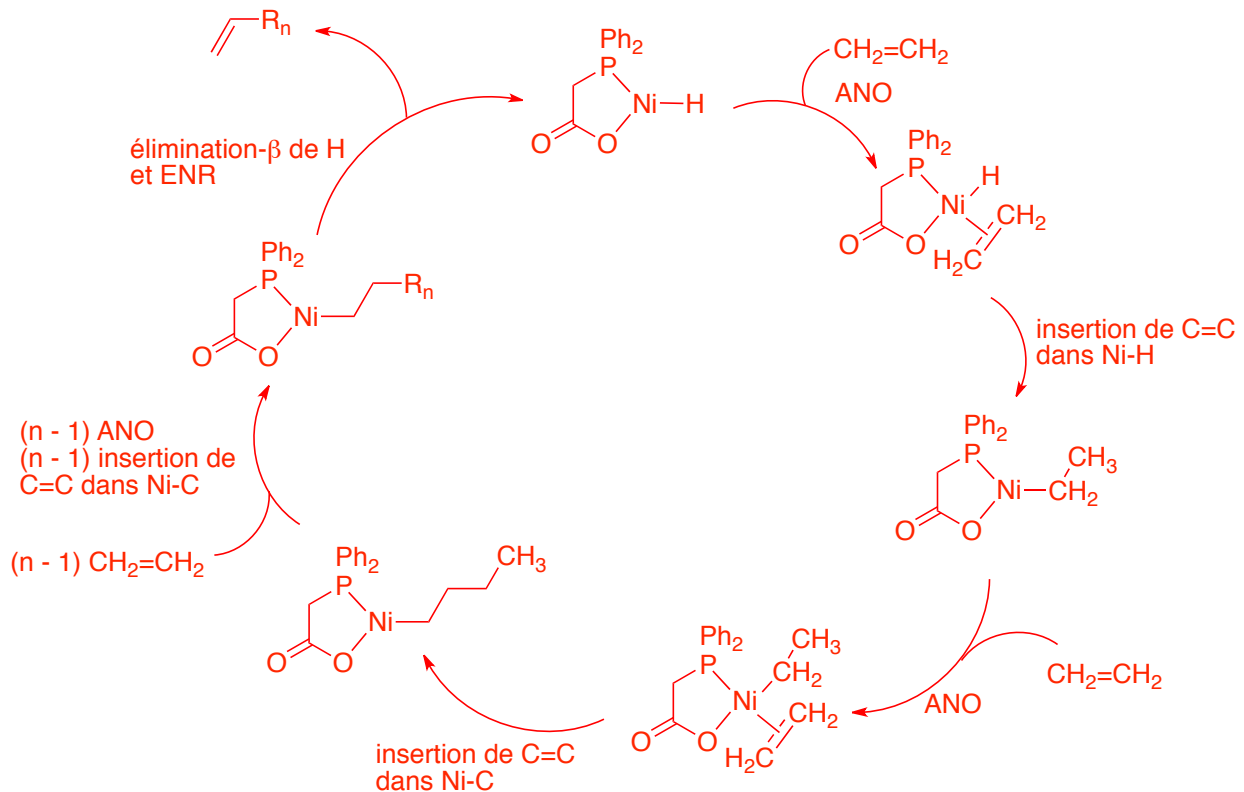
- Imprégnation du bois
- Dégraissage de pièces pour l'aéronautique

2) Oligomérisation d'oléfines

Le procédé SHOP permet d'oligomériser l'éthylène. L'espèce catalytique impliquée est le complexe hydruure de κ^2 -P,O-diphénylacétate de nickel(II) **B** représenté ci-dessous.



2.1) Proposer un cycle catalytique pour cette réaction.



2.2) Les oligomères obtenus sont de différentes longueurs. Quelle est l'intervalle de longueurs de chaînes de la fraction utile visée ? Pour quelle application ?

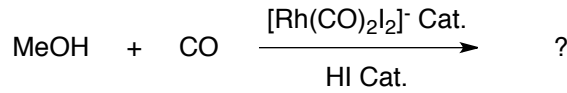
Les oléfines visées ont 6 à 18 carbones. Elles sont utilisées pour la synthèse d'alcools à longue chaîne (après hydroformylation et hydrogénation) pour la fabrication de plastifiants et détergents.

2.3) Dans le procédé industriel, les oligomères trop courts ou trop longs sont soumis à des réactions ultérieures. Dans quel but ? Quelles sont ces réactions ?

Les oléfines en 4 carbones, ainsi que celles en 20 carbones ou plus sont transformées de façon à en ramener la distribution entre 6 et 18 carbones. Pour ce faire, elles sont isomérisées en oléfines internes puis soumises à une réaction de métathèse croisée.

3) Carbonylation

3.1) Le complexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ catalyse la carbonylation du méthanol (procédé Monsanto).

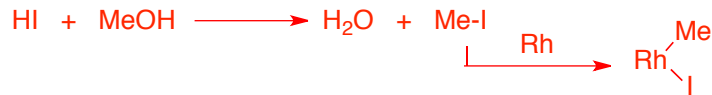


3.1.1) Quel est le produit attendu ?

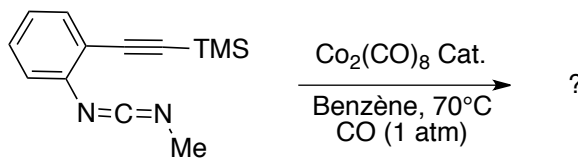


3.1.2) Quel est le rôle de l'acide iodhydrique ?

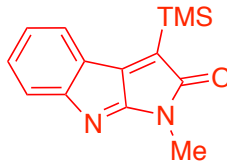
Le rôle de HI est de réagir avec le méthanol pour former de l'iodure de méthyle, lequel va pouvoir faire une addition oxydante sur le Rh (réaction qui n'est pas possible avec le méthanol). HI est un co-catalyseur puisqu'il sera régénéré en fin de cycle catalytique.



3.2) La réaction de Pauson-Khand est appliquée au substrat ci-dessous.

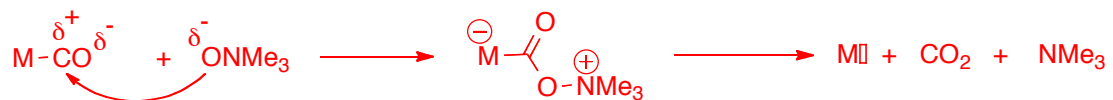


3.2.1) Quel est le produit attendu ?



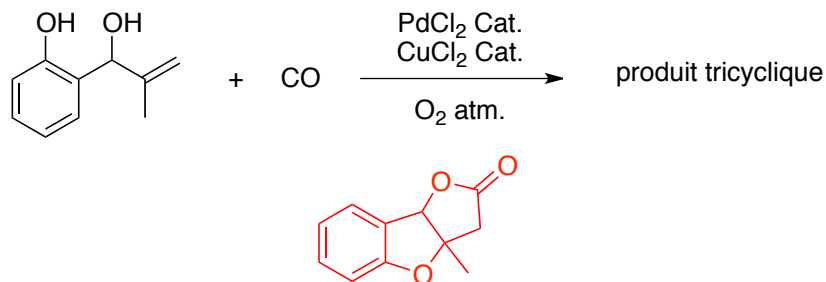
3.2.2) Le précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ peut être activé par l'oxyde de triméthylamine. Que se passe-t'il alors entre ces deux réactifs ?

L'oxyde de triméthylamine oxyde un ligand carbonyle présent sur le cobalt en dioxyde de carbone, libérant ainsi un site de coordination.

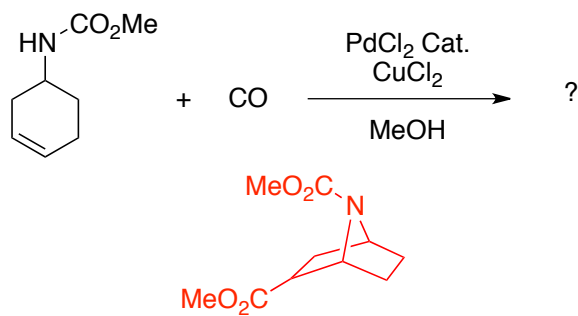


3.3) Dans chacune des réactions ci-dessous, donner un produit susceptible de se former :

3.3.1)



3.3.2)



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