

MASTER 1 CMS, PA , CI, SA et CV

Chimie Inorganique 1

JP Le Ny  
(durée : 1 h)

1. Procédé Wacker, catalyse de l'oxydation des oléfines par le système  $\text{PdCl}_2/\text{LiCl}/\text{CuCl}_2$  :
  - 1.1. Quels composés obtiendra-t-on à partir du substrat 4-méthoxystyrène ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ ) ?
  - 1.2. Montrer pourquoi lorsque  $\text{D}_2\text{O}$  est utilisé comme solvant, aucun atome de deutérium n'est incorporé dans les produits de la réaction (pour simplifier, vous pouvez prendre l'exemple de l'oxydation de l'éthylène).
  - 1.3. Si la catalyse est réalisée en présence de trop fortes concentrations d'ions chlorures, on observe la formation de quantités importantes de chlorohydrines ( $\text{RCHCl-CH(OH)R'}$  par exemple le 2-chloroéthanol lorsque le substrat est l'éthylène). Proposer un mécanisme permettant la formation catalytique de ce composé.
2. Le procédé Monsanto consiste en la carbonylation du méthanol pour former l'acide acétique<sup>1</sup> :

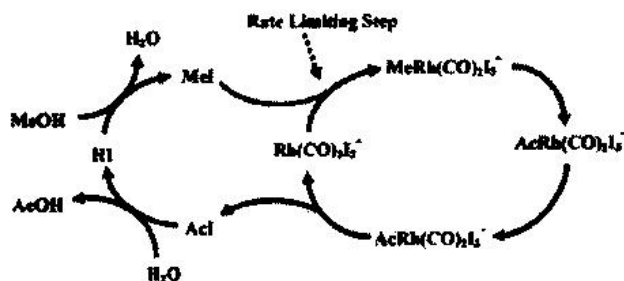
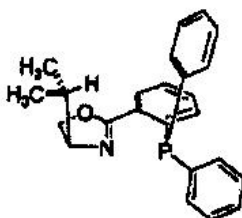


Fig. 4. Rh-MeI catalyzed carbonylation of methanol.

- 2.1. Décrire les différentes réactions du cycle représenté ci-dessus (addition oxydante, substitution ...)
- "Eastman Chemical Company" a par la suite développé une réaction de catalyse directement inspirée de ce procédé Monsanto : l'anhydride acétique est formé par carbonylation de l'acétate de méthyle. Le cocatalyseur utilisé n'est plus dans ce cas HI mais LiI.
- 2.2. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.
- 2.3. Proposer un cycle catalytique.

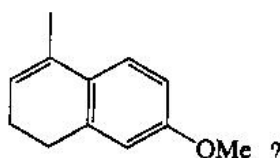
<sup>1</sup> J.R. Zoeller, Eastman Chemical Company's "Chemicals from Coal" program: The first quarter century, Catal. Today (2008)

3. Le ligand (PHOX), représenté ci-dessous, est utilisé pour la catalyse de l'hydrogénation asymétrique des oléfines par des complexes de l'iridium :



Le précurseur utilisé est  $[\text{Ir}(\text{PHOX})(\text{COD})]^+$  **1**, avec COD = 1,5-cyclooctadiène. Les ee obtenus sont en général très élevés : de l'ordre de 95 à 99 %.

- 3.1. Quelle molécule obtiendra-t-on par hydrogénation du substrat **2** suivant :



- 3.2. En indiquant la méthode choisie, faire le décompte électronique du complexe **1**. Proposer une géométrie pour ce composé (simplifier au maximum les schémas, avec

par exemple  $\text{PHOX} = \text{N} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{P} \dots$ ).

- 3.3. Dans la réaction d'initiation **1** réagit avec du dihydrogène pour donner le complexe dihydrure **3**. De quel type est cette réaction ?
- 3.4. Montrer, grâce à des schémas d'orbitales, le mécanisme de cette transformation ( $1 + \text{H}_2 \rightarrow 3$ ).
- 3.5. Proposer une géométrie pour **3**, en précisant comment les deux hydrures sont situés l'un par rapport à l'autre.
- 3.6. Dessiner tous les isomères possibles pour ce complexe (isomères obtenus par réaction avec  $\text{H}_2$  et sans réarrangement).
- 3.7. Faire un schéma général (simple) d'énergie en fonction des coordonnées de réaction montrant pourquoi lors d'une telle catalyse asymétrique, il est possible d'obtenir pour produit qu'un seul des deux énantiomères attendus.