

MASTER 1 CHIMIE

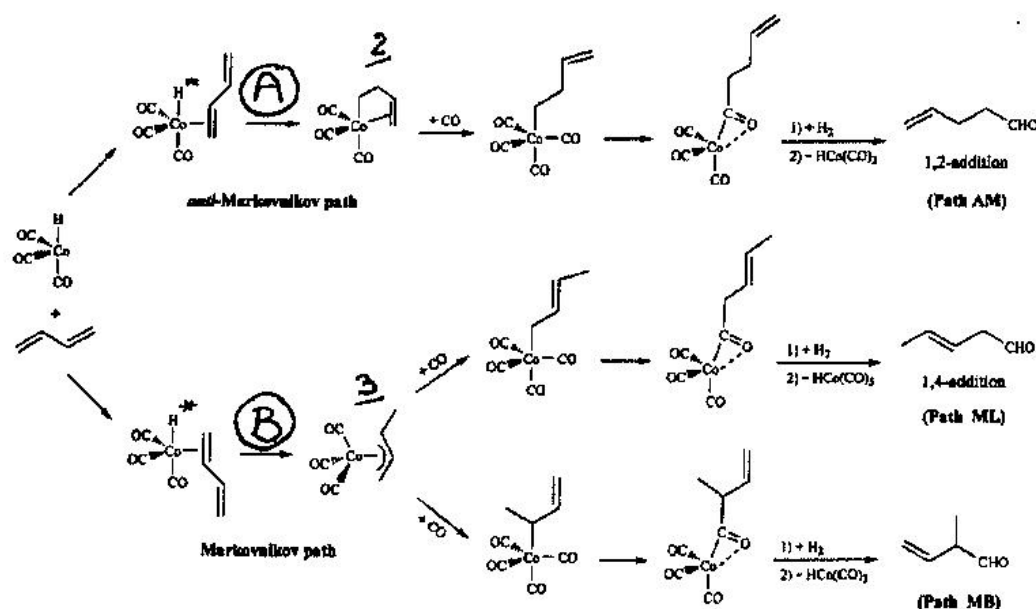
CI, CV, SA

2^{ème} sessionCatalyse homogène
(J.P. Le Ny)

I

La réaction d'hydroformylation des oléfines est catalysée par le complexe $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$, 1.

1. Quel est dans ce composé le degré d'oxydation du métal ? En précisant la méthode utilisée (« ionique » ou « covalente »), faire le décompte électronique de 1.
2. Bien que l'hydrogène de 1 soit considéré comme un hydruure, ce complexe est, dans l'eau, un acide fort. Pourquoi ?
3. Dans le schéma ci-dessous, trois cycle catalytiques possibles de la réaction d'hydroformylation du butadiène sont présentés.
 - 3.1. Quelle est l'espèce catalytique active ? Pourquoi est-elle différente de 1 ?
 - 3.2. Quel est le nom de la deuxième étape (prendre le chemin réactionnel A) ?
 - 3.3. Redessiner les complexes 2 et 3 (du schéma) en précisant la position de l'hydrogène H^* .
 - 3.4. Faire des schémas d'orbitales montrant les modes de coordination des deux types de ligands (monoxyde de carbone et π -allyle) coordonnés sur le complexe 3.
 - 3.5. Décrire ensuite chacune des étapes (addition, insertion ...) pour le chemin réactionnel A.
 - 3.6. Entre les chemins réactionnels ML et MB, lequel sera *a priori* préféré ? Justifier votre réponse.



II

Le système composé d'un complexe du palladium (0) et d'un ligand, comme PPh_3 , peut catalyser la réaction d'hydrodéhalogénéation d'un halogénure d'aryle en arène. Un équivalent d'isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) par mole d'halogénure d'aryle est ajouté au milieu réactionnel, il sert de source d'hydrogène et donne, à la fin de la réaction, l'acétone comme produit secondaire.

4. Ecrire l'équation bilan de la transformation du 4-bromotoluène en toluène.
5. Une quantité stoechiométrique de tertiobutylate de sodium (NaOBu^t) doit être ajoutée au milieu. Quel est son rôle ?
6. La première étape de la catalyse est une addition oxydante du 4-bromotoluène sur le palladium. Faire un schéma du complexe obtenu lorsque le complexe de départ est $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$.
7. Dans l'étape suivante, un complexe alkoxo est formé par une réaction de substitution du ligand bromo grâce à l'isopropanol. Puis l'acétone est libérée et un ligand hydrure est formé. Faire un schéma du cycle catalytique de la réaction d'hydrodéhalogénéation du 4-bromotoluène par $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ avec l'isopropanol comme source d'hydrogène.