



## C43 – Activité catalytique des complexes



- Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique.
- Reconnaître la nature d'une étape dans un cycle catalytique.
- Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés.
- Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis.
- Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné.
- Déterminer la structure de l'alcène permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.

L'importance des métaux de transition pour la catalyse de réactions de chimie organique a été rappelée au chapitre précédent. L'objectif de ce dernier chapitre est d'apporter les connaissances de base permettant d'analyser un cycle catalytique, en particulier de reconnaître les réactions élémentaires constituant un cycle catalytique, de vérifier la compatibilité d'un cycle catalytique avec la réaction qu'il modélise, de déterminer les variations du nombre d'oxydation du centre métallique lors d'une étape élémentaire.

### 1. Qu'est-ce qu'un cycle catalytique ?

Jusqu'à présent, les mécanismes réactionnels ont focalisé l'attention sur les modifications de la structure du substrat. Les actes élémentaires qui composent les mécanismes sont, dans ce cadre, qualifiés d'addition, de substitution, d'élimination ou encore d'échange de proton.

Dans ce chapitre, c'est le centre métallique qui est au centre de l'attention. Dès lors, la présentation des mécanismes réactionnels se focalise sur les modifications ayant lieu dans la sphère de coordination du centre métallique. Les étapes élémentaires du mécanisme portent des noms différents (association, dissociation, addition oxydante, élimination réductrice, insertion, désinsertion, etc.). Ces aspects seront développés ultérieurement dans ce chapitre.

Les cycles qui seront présentés constituent des exemples de catalyse homogène par les métaux de transition. Ce type de catalyse est aujourd'hui dominant dans les laboratoires de chimie organique pour les performances qu'il permet d'atteindre notamment en termes de sélectivité. Dans ce cadre, la complexation des entités organiques sur le centre métallique permet entre autres de :

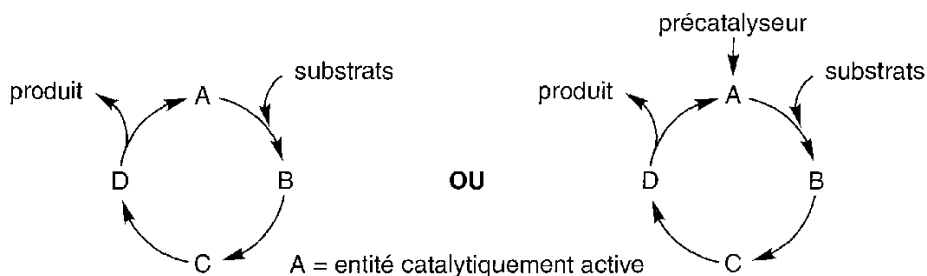
- moduler leur réactivité chimiques (par exemple grâce à la rétrodonation pour un ligand  $\pi$ -accepteur)
- optimiser les positions relatives des réactifs pour induire une régiosélectivité et/ou stéréosélectivité.

#### Comparatif entre catalyse homogène et hétérogène :

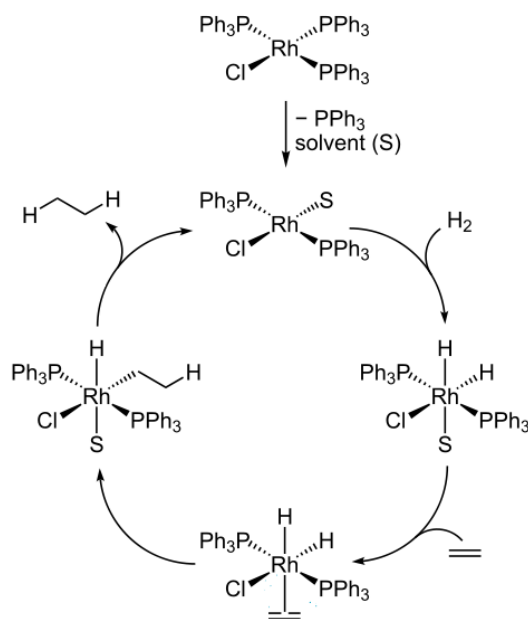
- **Catalyse homogène** : grande efficacité et sélectivité, élucidation plus simple de mécanismes réactionnels (méthodes spectroscopiques ou électrochimiques), modulation virtuellement infinie des combinaisons métal/ligands, mais récupération non aisée du catalyseur en fin de transformation.
- **Catalyse hétérogène** : facilité de séparation en fin de transformation, possibilité de réutiliser le catalyseur, mais risque d'encrassement avec le nombre de cycles d'utilisation.

Le catalyseur n'est pas toujours stockable. Dans ce cas, c'est un « **précurseur du catalyseur** » qui est introduit dans le milieu réactionnel. Ce dernier est transformé *in situ* en catalyseur. Le catalyseur étant régénéré, il subit une série de transformations traduites par un cycle, ce qui n'est pas le cas de son précurseur non régénéré.

### Schéma général d'un cycle catalytique

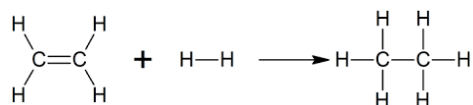


Un premier exemple de cycle catalytique est donné ci-dessous. Il s'agit du mécanisme réactionnel de l'hydrogénation d'un dérivé éthylénique en catalyse homogène, au moyen du catalyseur de Wilkinson (complexe du rhodium(I)).



Dans ce mécanisme réactionnel, le catalyseur est formé *in situ* après échange d'un ligand triphénylphosphine  $\text{PPh}_3$  par une entité de solvant (S) dans la sphère de coordination de son précurseur  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ .

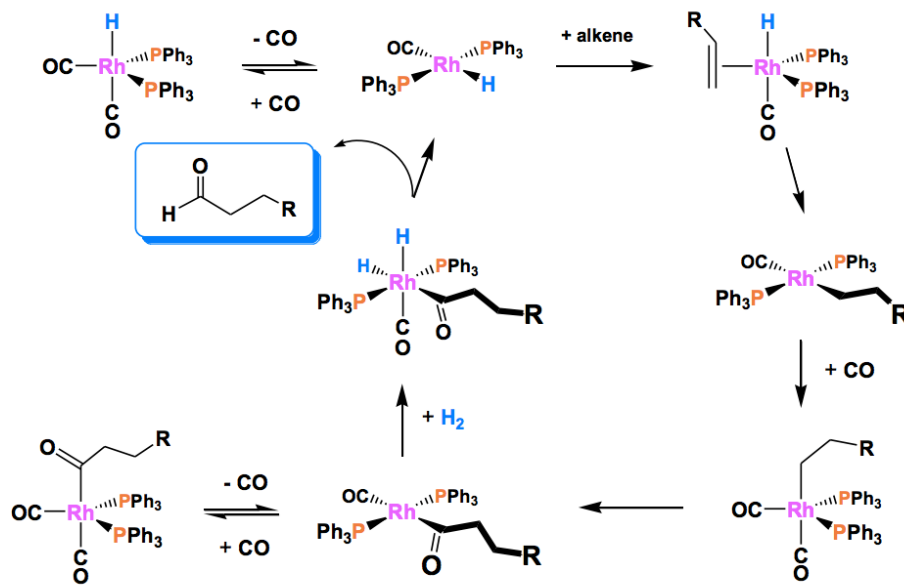
L'équation de réaction est obtenue en faisant le bilan des réactifs consommés et des produits formés. Les réactifs sont indiqués comme « entrant » dans le cycle au cours des différentes étapes, les produits en « sortent ». Le bilan obtenu est alors compatible avec celui d'une hydrogénation de dérivé éthylénique.



Un second exemple est le procédé « oxo » (ou hydroformylation) qui est une des applications de la catalyse homogène les plus utilisées par l'industrie. Il permet la conversion de dérivés éthyléniques en aldéhydes et cétones, ou encore alcools et acides carboxyliques après une transformation supplémentaire.



Sur l'exemple du cycle catalytique du procédé « oxo », identifier les réactifs, produits, catalyseur et précurseur. Écrire l'équation de la réaction.



### Efficacité d'un catalyseur

L'efficacité d'un catalyseur peut être évaluée par différents nombres :

- *Turn over number* (TON) : nombre de cycles réalisés par une entité de catalyseur
- *Turn over frequency* (TOF) : nombre de cycles réalisés par entité de catalyseur et par unité de temps.



Calculer le TON et la TOF (en  $h^{-1}$ ) d'une hydroformylation ayant produit en dix minutes 0,12 mol d'aldéhyde en présence de 0,07 mmol de catalyseur.

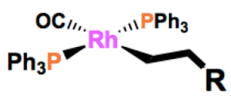
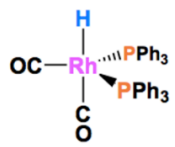
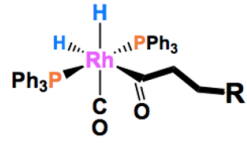
## 2. État d'oxydation du métal au cours du cycle

Lors d'un cycle catalytique, il est fréquent, voire systématique, que l'état d'oxydation du centre métallique varie. Pour caractériser facilement ces modifications, une méthode consiste à calculer le nombre d'oxydation du centre métallique.

Pour ce faire, il est utile de rappeler que la **somme des charges formelles des ligands et du centre métallique est égale à la charge globale du complexe**. Le désavantage de cette méthode est qu'elle suppose de connaître les charges des ligands classiques de la chimie organométallique. En réalité, ce calcul revient à attribuer systématiquement le doublet de liaison métal-ligand au ligand, plus électronégatif que l'élément métallique.



Calculer le nombre d'oxydation du rhodium dans les complexes reproduits ci-dessous.

	Ligands	Charge complexe	NO(métal)
			
			
			
$[Rh(NO_3)_6]^{3-}$			

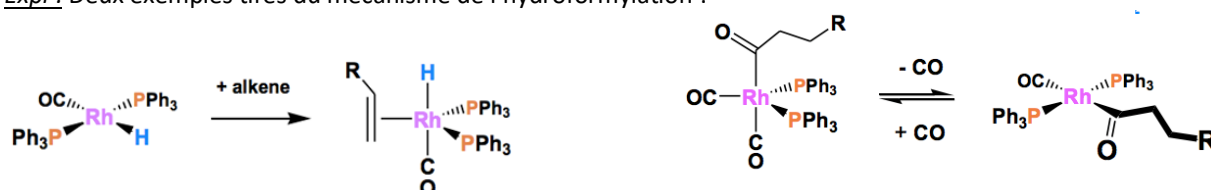
## 3. Processus élémentaires d'un cycle catalytique

Un cycle catalytique peut être décrit au moyen d'un nombre restreint de processus élémentaires.

### 3.1. ASSOCIATION/DISSOCIATION (OU COMPLEXATION/DECOMPLEXATION)

L'entrée d'un ligand dans la sphère de coordination d'un centre métallique est un simple processus de complexation au cours duquel le nombre d'oxydation du centre métallique ne varie pas.

*Expl :* Deux exemples tirés du mécanisme de l'hydroformylation :



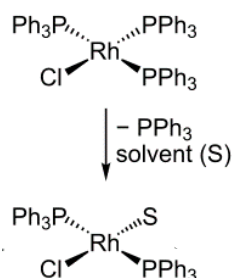
### 3.2. ECHANGE DE LIGANDS

Il s'agit ici d'une étape au cours de laquelle un ligand laisse sa place à un autre ligand dans la sphère de coordination du métal. Selon la configuration électronique dans le complexe, le mécanisme de la substitution peut être, à l'instar de la substitution nucléophile, associatif (complexation puis décomplexation, comme dans le mécanisme  $A_N+E$ , voire concerté comme dans le  $S_N2$ ) ou dissociatif (décomplexation puis complexation comme dans le  $S_N1$ ).

*Expl.* : Échange d'un ligand carbonyle CO par un ligand triphénylphosphine  $PPh_3$

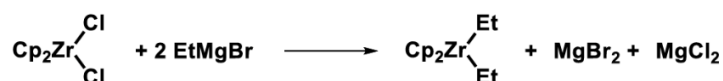


Échange d'un ligand lors de l'activation du précurseur du catalyseur de Wilkinson



Dans certains cas, l'échange de ligand s'opère entre deux centres métalliques : tout se passe comme un ligand passant d'un centre métallique à un autre. On parle alors de **transmétallation** (terme non exigible dans le cadre du programme).

*Expl.* : Transmétallation entre deux complexes, un de zirconium, l'autre de magnésium



### 3.3. ADDITION OXYDANTE / ELIMINATION REDUCTRICE



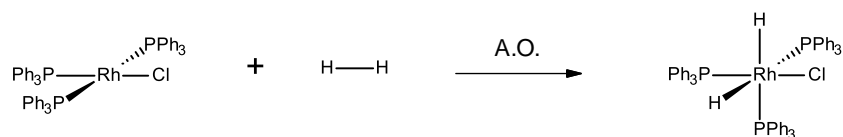
#### Addition oxydante (AO) / Élimination réductrice (ER)

Ces deux étapes peuvent être présentées de manière symétrique :

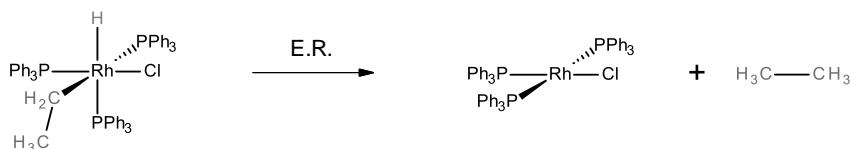
Addition oxydante	Élimination réductrice
<p>Étape au cours de laquelle une entité A-B se scinde et se fixe au centre métallique par deux liaisons métal-ligand : M-A et M-B.</p> $A-B + [M] \rightarrow [A-M-B]$ <p>L'addition oxydante est une étape au cours desquelles un réactif se lie au catalyseur.</p>	<p>Étape au cours de laquelle deux ligands A et B se séparent du métal et se lient entre eux pour former l'entité A-B.</p> $[A-M-B] \rightarrow A-B + [M]$ <p>L'élimination réductrice est souvent l'étape au cours de laquelle le produit se sépare du catalyseur.</p>

La formation d'un organomagnésien mixte est un exemple d'addition oxydante : le centre métallique s'insère entre les atomes de carbone et d'halogène, préalablement reliés au sein de l'halogénoalcane.

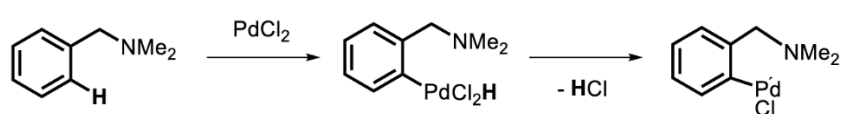
Expl : Addition oxydante de H<sub>2</sub> observée au cours de l'hydrogénation des dérivés éthyléniques



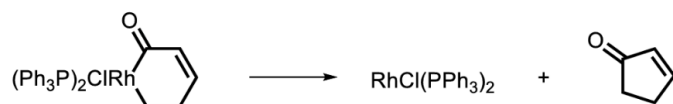
Élimination réductrice d'éthane observée lors de l'hydrogénation des dérivés éthyléniques



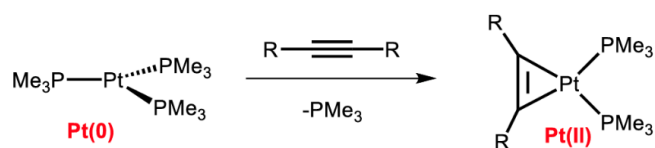
Succession d'une addition oxydante et d'une élimination réductrice sur le palladium



Élimination réductrice dans un complexe de rhodium



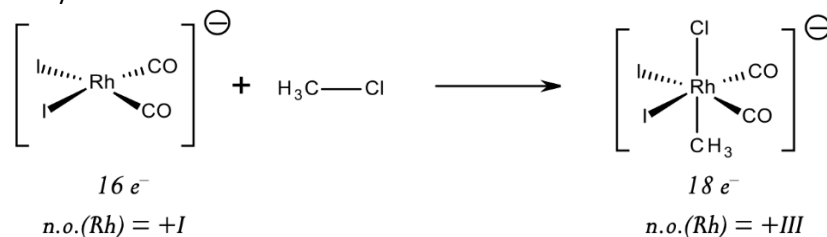
Addition oxydante d'un alcyne conjointement à une décomplexation (ce qui n'est pas rare).



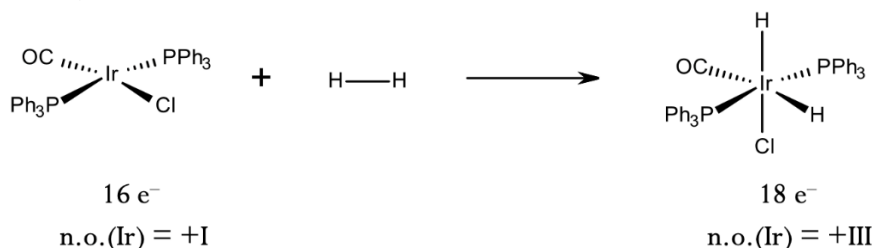
En prenant l'exemple de la préparation d'un organomagnésien mixte, montrer qu'une addition oxydante s'accompagne d'une augmentation du NO du métal. Identifier le devenir des deux électrons « cédés ».

Du point de vue stéréochimique, les deux nouveaux ligands peuvent être positionnés en *cis* ou *trans* à l'issue d'une addition oxydante. En revanche, lors d'une élimination réductrice, les deux ligands éliminés sont positionnés en *cis* ce qui impose parfois une isomérisation intermédiaire.

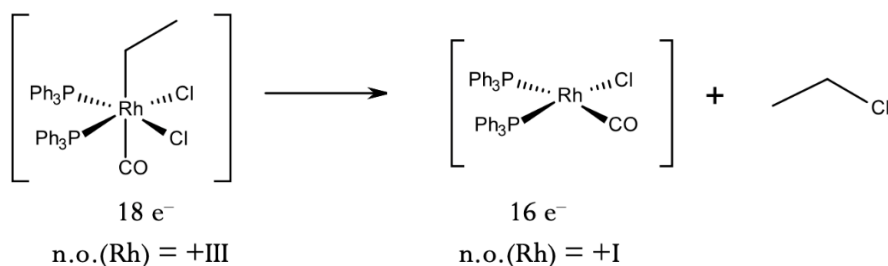
Expl : Addition oxydante *trans*



Expl : Addition oxydante *cis*



Expl : Élimination réductrice de deux ligands en *cis*



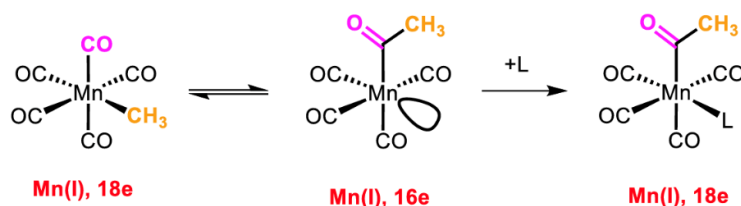
Si l'on décompte les électrons de valence dans l'entourage du centre métallique (les électrons de valence du centre métallique + ceux apportés par les ligands), on peut constater que l'addition oxydante ne s'opère pas sur des complexes présentant déjà 18 électrons. Ceci peut se comprendre aisément dans le cas d'un complexe octaédrique : il a été montré que le diagramme d'OM du complexe était constitué de 6 OM liantes, 3 OM non liantes et 6 OM anti-liantes. Par conséquent, dépasser le nombre de 18 électrons revient à peupler des OM anti-liantes, ce qui déstabilise l'édifice. Cette règle dite des « 18 électrons » peut être vue comme un équivalent de la « règle de l'octet ». Elle s'applique aux éléments du bloc *d*. Comme la règle de l'octet, cette règle souffre de nombreuses exceptions.



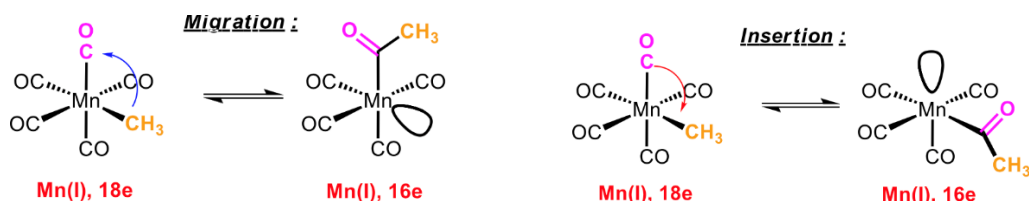
**AO et ER sont intimement liées. Il n'existe pas de cycle présentant une addition oxydante sans qu'il n'y ait également d'élimination réductrice. Sans cela, le cycle ne redonnerait pas le catalyseur.**

### 3.4. INSERTION / ELIMINATION NON REDUCTRICE (OU DESINSERTION)

À la suite d'une insertion, un ligand insaturé A=B, déjà présent dans la sphère de coordination du métal, se retrouve entre le centre métallique et un autre ligand qui était positionné en *cis* du ligand A=B.

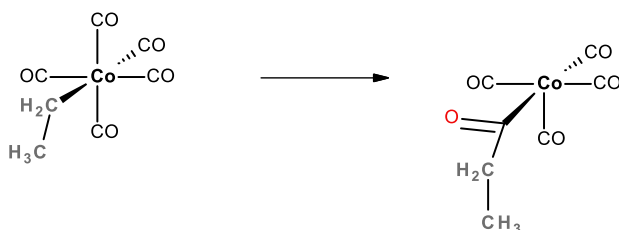
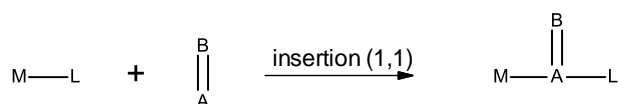


Certains auteurs utilisent les termes insertion et migration pour distinguer deux mécanismes différents pour cette étape. Cette subtilité n'est pas attendue dans le cadre d'un cours de CPG. Elle est présentée à titre informatif. Dans le doute, on peut évoquer une situation d' « insertion-migration ».

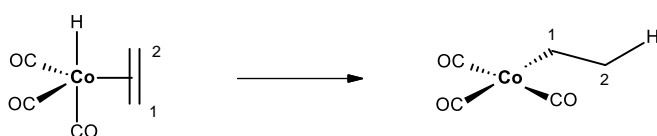
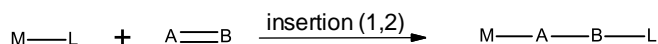


Selon la position du métal et du ligand sur les atomes du dérivé insaturé A=B, l'insertion est qualifiée de (1,1) ou (1,2).

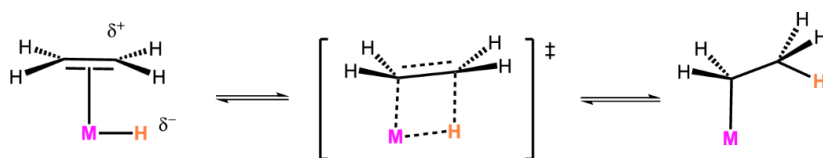
**Insertion (1,1) :** Fréquente avec le ligand monoxyde de carbone CO



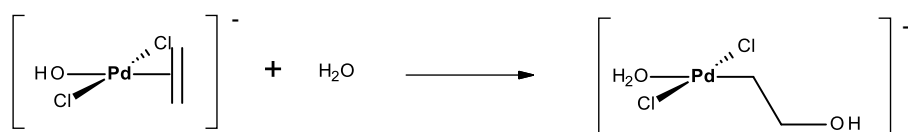
**Insertion (1,2) :** Fréquente avec un dérivé éthylénique comme ligand



Un exemple d'insertion (1,2) déjà mentionné dans le cadre du cours de chimie organique est celui de l'hydroboration d'un dérivé éthylénique.

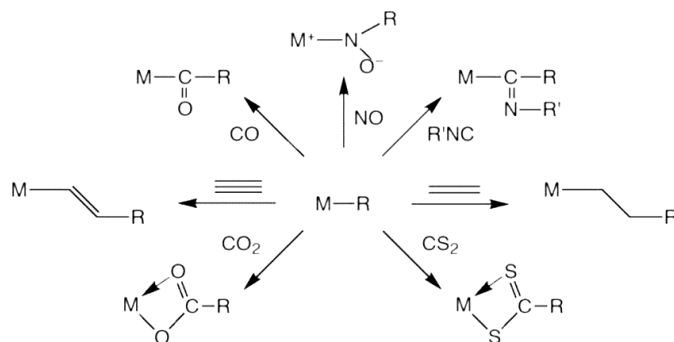


Il est fréquent que l'insertion s'accompagne de l'entrée d'un nouveau ligand dans la sphère de coordination du métal comme dans l'exemple suivant où l'insertion est associée à la complexation d'un ligand H<sub>2</sub>O :

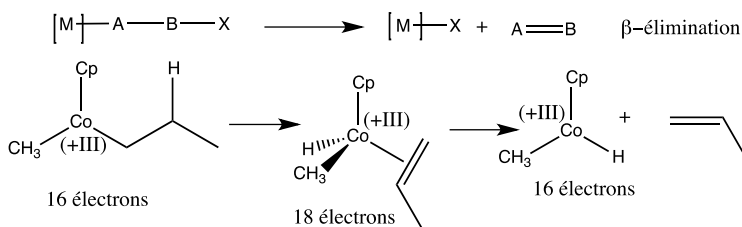




L'insertion est généralement l'étape au cours de laquelle la modification du substrat est opérée. Cela peut par exemple consister en la fonctionnalisation d'un dérivé éthylénique, l'allongement d'une chaîne carbonée, etc.



La désinsertion ou élimination non réductrice consiste en l'opération inverse. Elle libère de la sphère de coordination une entité chimique comportant une liaison multiple. Elle peut être rapprochée de la  $\beta$ -élimination abordée dans le cadre du cours de PCSI. Elle ne s'accompagne pas d'une variation du nombre d'oxydation du centre métallique.



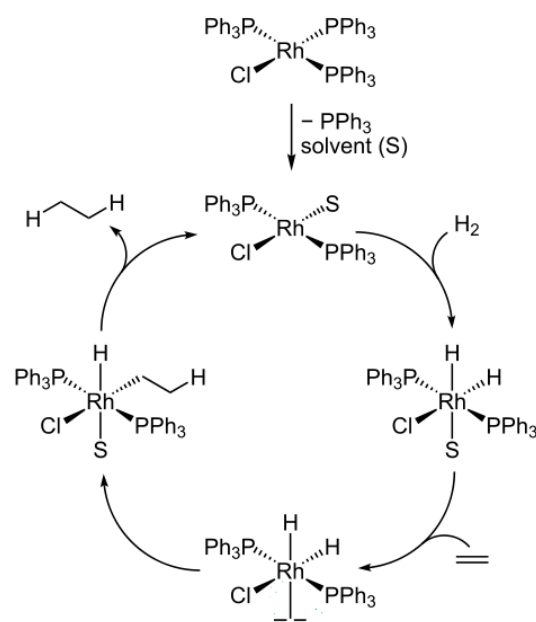
## 4. Étude de quelques cycles catalytiques

### 4.1. HYDROGENATION DES DERIVES ETHYLENIQUES

Le chimiste britannique Geoffrey Wilkinson a mis au point un catalyseur très soluble en milieu organique et efficace pour hydrogéner les liaisons doubles C=C. Il a obtenu le prix Nobel de chimie en 1973.



Reconnaître la nature des étapes élémentaires et déterminer les variations de NO du centre métallique.

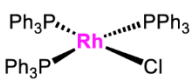
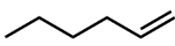

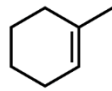

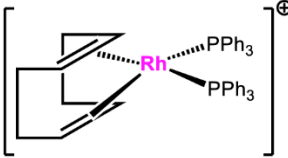
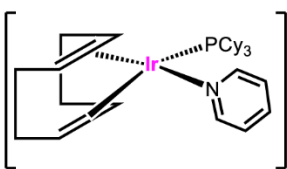


## Complément : Optimisation d'un catalyseur

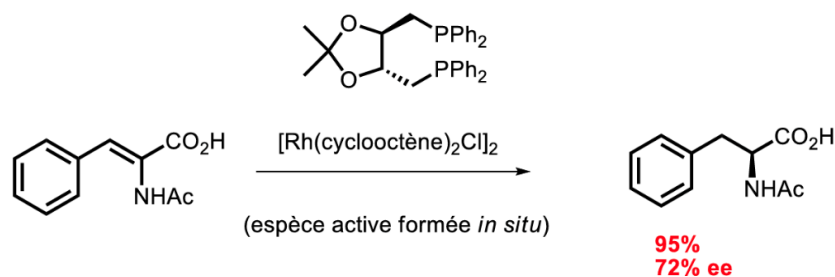
L'optimisation des catalyseurs d'hydrogénation a longtemps été une thématique de recherche de premier plan. Les axes de travail ont tout particulièrement visé à l'amélioration de l'activité catalytique (mesurée par la *turn over frequency* TOF), la régiosélectivité, la stéréosélectivité. Quelques exemples, tirés d'un cours de V. Gandon – Université Paris-Saclay, sont rassemblés ci-dessous.

### Optimisation de la TOF

#### Hydrogénation des alcènes :

		TOF (h <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )
Wilkinson					
		650	700	13	---
Schrock-Osborn					
		4000	10	---	---
Crabtree					
		6400	4500	3800	4000

**Stéréosélectivité** : l'hydrogénation peut être rendue stéréosélective par l'utilisation de ligands chiraux. À l'état de transition, les différents complexes activés sont des diastéréoisomères. Ils n'ont pas la même énergie, leurs formations se font à des vitesses différentes. Ci-dessous, un ligand mis au point par Henri Kagan.



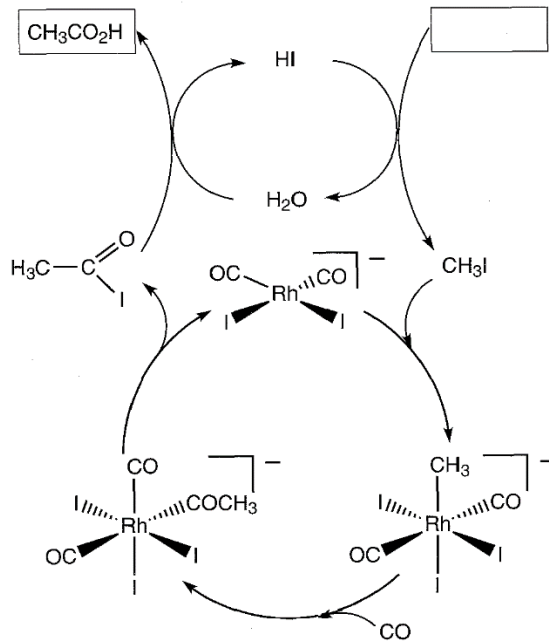
## 4.2. PROCÉDES DE CARBONYLATION DU METHANOL

Le terme « carbonylation » fait référence à des méthodes exploitant le monoxyde de carbone en vue de fonctionnaliser des chaînes carbonées et de les allonger. Avec l'hydrogénation, ces procédés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle.

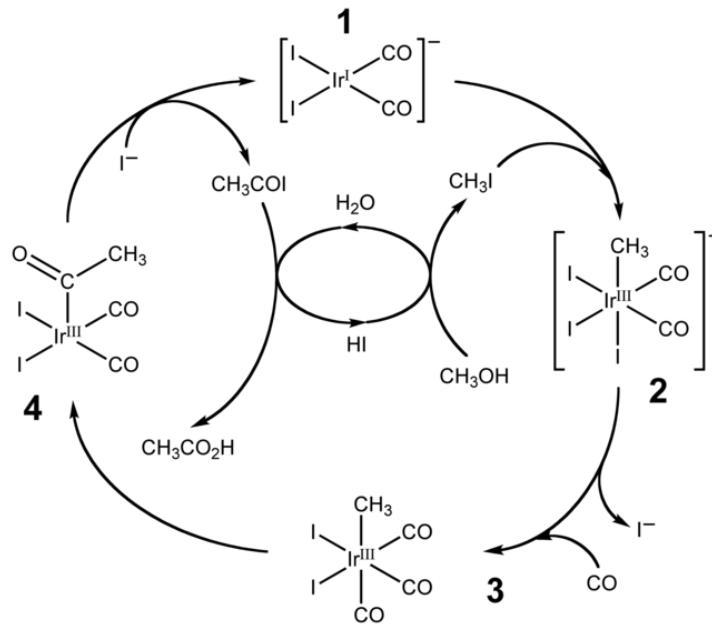
En particulier, la production d'acide éthanoïque s'avère essentielle. Cette espèce chimique est utilisée dans de nombreuses synthèses organique pour la réalisation d'acylations. Le procédé Monsanto majoritairement utilisé à partir des années 1960, laisse désormais la place au procédé Cativa mis au point par BP, plus efficace sur le plan économique et sur le plan écologique.



Reconnaître la nature des étapes élémentaires du procédé Monsanto.  
Déterminer les variations de NO du centre métallique.  
Établir l'équation de la réaction catalysée.



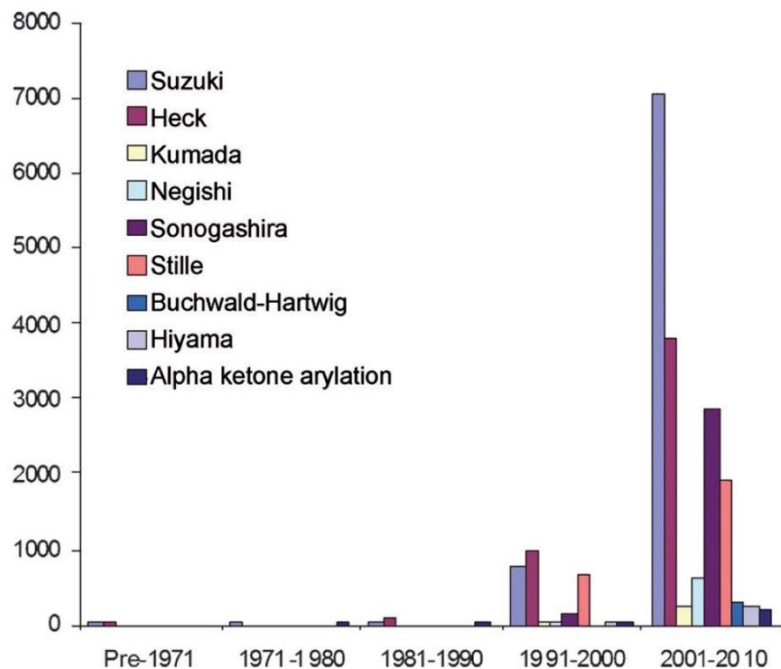
Reconnaître la nature des étapes élémentaires du procédé Cativa.



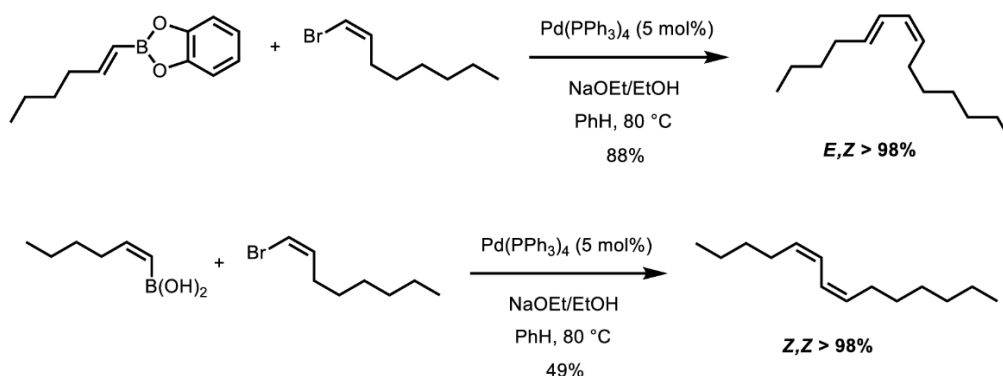
### 4.3. REACTIONS DE COUPLAGE

Une réaction de couplage permet la formation d'une liaison carbone-carbone à partir de réactifs qui ne réagiraient pas entre eux en l'absence du catalyseur.

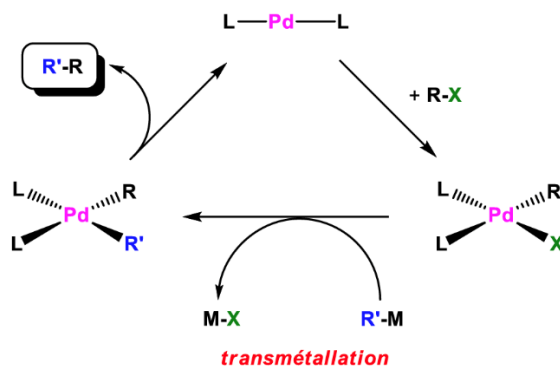
Le graphique ci-dessous montre l'évolution du nombre de citations (publications et brevets) pour les principales réactions de couplage en catalyse homogène : ce domaine de la chimie organique constitue bien un enjeu de premier plan.



Par exemple, le couplage de Suzuki permet, en choisissant convenablement les réactifs, la création de diènes conjugués avec un parfait contrôle de la stéréochimie des deux liaisons doubles.

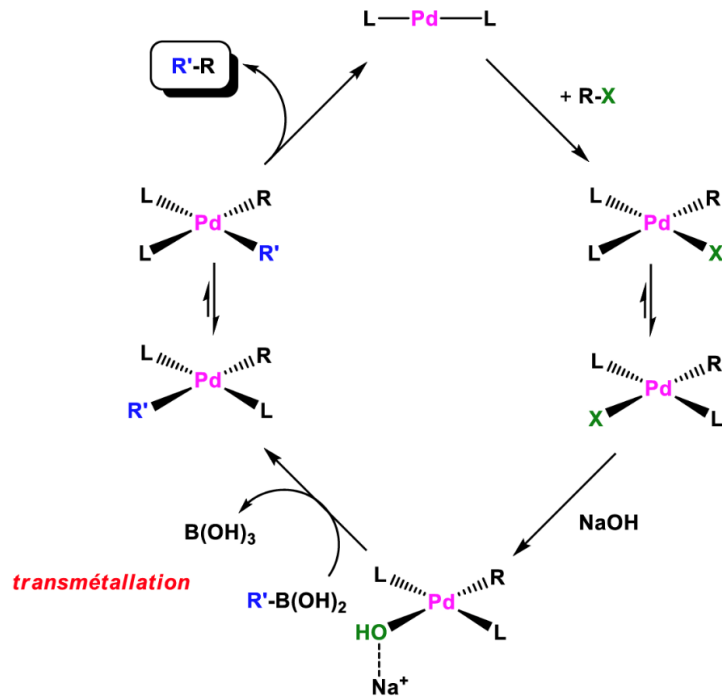


Le mécanisme réactionnel général des couplages est présenté ci-dessous :

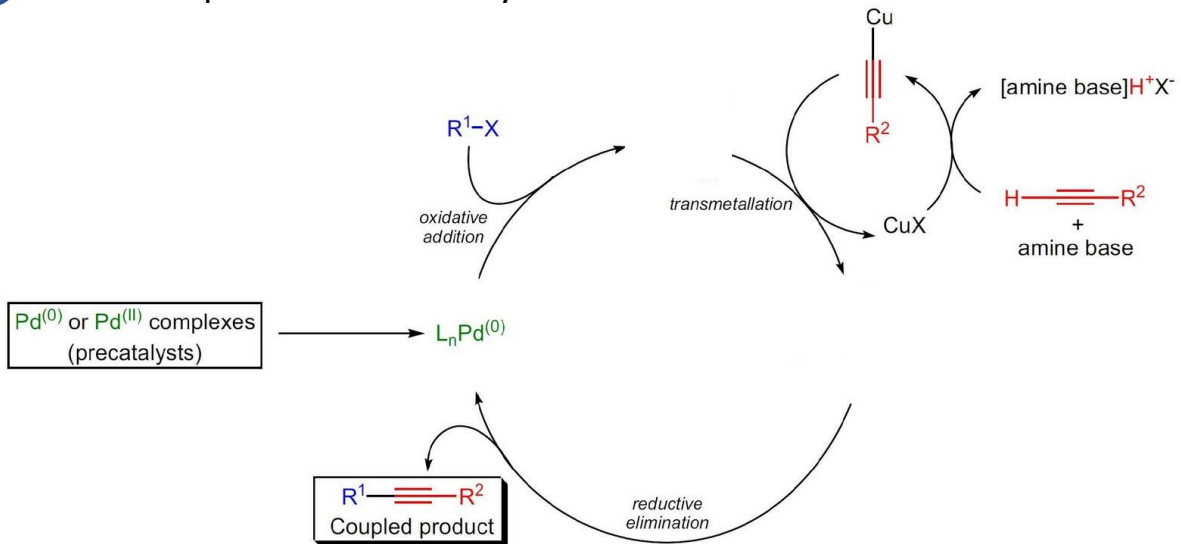




Identifier les étapes du mécanisme du couplage de Suzuki.  
Déterminer l'équation de la réaction catalysée.



Compléter le mécanisme du couplage de Sonogashira.  
Déterminer l'équation de la réaction catalysée.

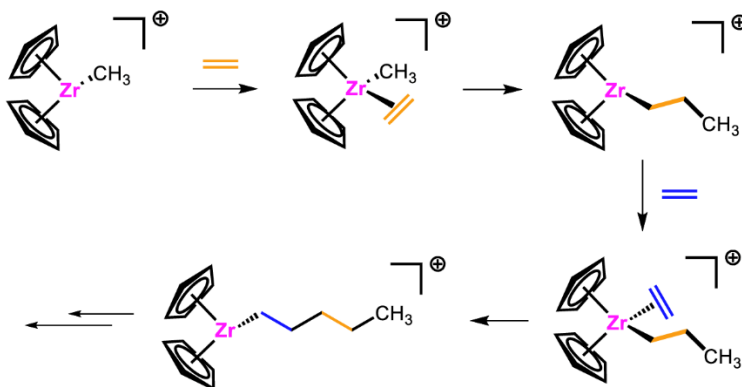


#### 4.4. CATALYSE DE POLYMERISATION

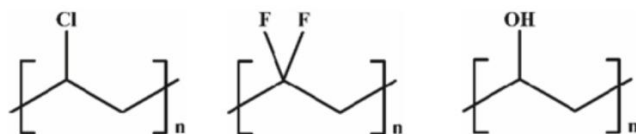
Les dérivés éthyléniques sont très utilisés pour l'élaboration de polymères (voir exemples déjà fournis dans le chapitre sur les énolates). Le domaine de polymère est également un champ d'application de la catalyse par les complexes de métaux de transition.

Le mécanisme réactionnel d'une polymérisation de l'éthène catalysée par un complexe du zirconium est reproduit ci-dessous.

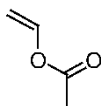
 **Identifier les étapes du processus catalytique.**  
**Représenter l'unité de répétition obtenue.**



 **Représenter les monomères à utiliser pour produire des polymères dont les unités de répétition sont :**



 **Représenter l'unité de répétition des macromolécules formées à partir du monomère ci-dessous.**



**Conclusion :** L'utilisation de catalyseurs performants sur le plan cinétique, mais également hautement sélectifs, est en enjeu central pour la chimie depuis les années 1990. Ces procédés permettent de :

- économiser de l'énergie en limitant le recours au chauffage pour accélérer des transformations,
- travailler dans des conditions plus douces et plus sûres (basse température et basse pression),
- utiliser moins d'espèces toxiques (le catalyseur étant régénéré, de faibles quantités sont nécessaires),
- limiter la quantité de déchets en identifiant des conditions minimisant la formation de co-produits.