

Ch. 07

Introduction à la catalyse homogène en synthèse organique

INTRODUCTION

I. CATALYSE HOMOGENE ET CYCLES CATALYTIQUES

- I.1. CATALYSE, CATALYSE HOMOGENE (RAPPELS)
- I.2. ANALYSE D'UN CYCLE CATALYTIQUE

II. PROCESSUS ELEMENTAIRES DANS LA SPHERE DE COORDINATION D'UN METAL DE TRANSITION

- II.1. ECHANGE DE LIGANDS
- II.2. ADDITION OXYDANTE ET ELIMINATION REDUCTRICE
- II.3. INSERTION ET ELIMINATION NON REDUCTRICE
- II.4. AUTRES PROCESSUS ELEMENTAIRES (HP)

III. ETUDE DE CYCLES CATALYTIQUES CLASSIQUES

- III.1. HYDROGENATION CATALYTIQUE DES ALCENES
- III.2. COUPLAGE DE HECK
- III.3. PROCEDE MONSANTO
- III.4. RETOUR SUR LA REACTION DE METATHESE DES ALCENES

CONCEPTS-CLES

Catalyseur, précurseur de catalyseur, cycle catalytique, addition oxydante, élimination réductrice, insertion (1,1), insertion (1,2), β -élimination non réductrice, échange de ligands, hydrogénation catalytique.

COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- 071 : Etablir l'équation de réaction à partir d'un cycle catalytique donné [I]
- 072 : Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur [I]
- 073 : Déterminer la variation du nombre d'oxydation d'un métal au sein d'un complexe au cours d'une étape élémentaire d'un cycle donné [II]
- 074 : Reconnaître les étapes élémentaires d'un mécanisme donné [II]
- 075 : Donner le produit d'un acte élémentaire dont les réactifs sont précisés [II]
- 076 : Interpréter la modification de réactivité d'un alcène par des phénomènes électroniques mis en jeu lors de sa coordination [II,III]
- 077 : Reconnaître réactifs, produits, catalyseur et précurseur de catalyseur dans le ou les cycles catalytiques décrivant le mécanisme d'une métathèse d'alcènes [III]

INTRODUCTION : LA CATALYSE EN CHIFFRES

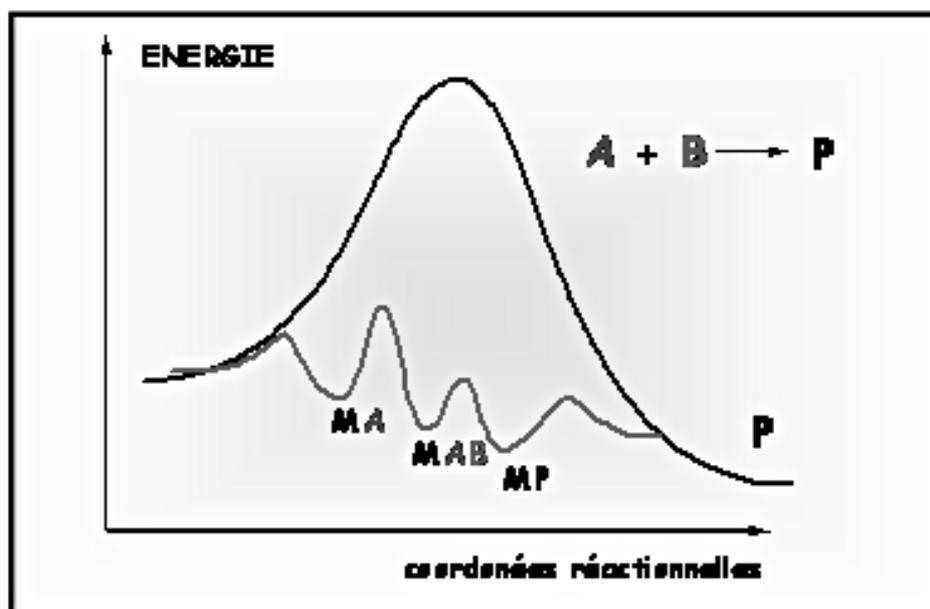
- Plus de 20 % de tous les articles manufacturés (tous domaines de production compris) ont subi au moins une transformation catalytique au cours de leur élaboration. On dépasse 65 % si on ne considère que les produits issus de l'industrie pétrochimique !
- Plus de 50 % du chiffre d'affaire de l'industrie chimique provient de la catalyse !
- Le catalyseur commande en valeur une production de 300 à 2000 fois plus importante que sa valeur propre !
- Le marché des catalyseurs hétérogènes avoisine 3 milliards de dollars/an. Pour la catalyse homogène, c'est un peu moins mais en progression constante.
- Exemples de procédés catalytiques :
 - procédé « oxo » (production de butanal à partir de propène + CO + H₂) : 10 Mt/an ;
 - polymérisation des alcènes : 80 Mt/an ;
 - production de l'acide acétique : 2,5 Mt/an...

I. CATALYSE HOMOGENE ET CYCLES CATALYTIQUES

I.1. CATALYSE, CATALYSE HOMOGENE (RAPPELS)

Une réaction est catalysée lorsqu'une espèce, appelée **catalyseur**, **ne participant pas au bilan global** de la transformation, **permet d'augmenter la vitesse de réaction** : il intervient dans la loi de vitesse globale mais pas dans l'équation de réaction. Souvent, seule une faible quantité de catalyseur (« **quantité catalytique** »), sous-stœchiométrique, est nécessaire à l'accélération de la transformation.

Au niveau microscopique, ceci correspond au fait que la transformation est décomposée en davantage d'actes élémentaires d'énergies d'activations plus faibles :



On retiendra le **principe** énoncé par **PAUL SABATIER**, chimiste français, initiateur de la catalyse en chimie organique et prix NOBEL de Chimie 1912. Le catalyseur doit interagir avec les réactants :

- ni trop fortement, au risque de tomber dans un état stable non réactif (puits de potentiel) ;
- ni trop faiblement, au risque de ne pas suffisamment activer les réactants pour qu'ils réagissent entre eux.

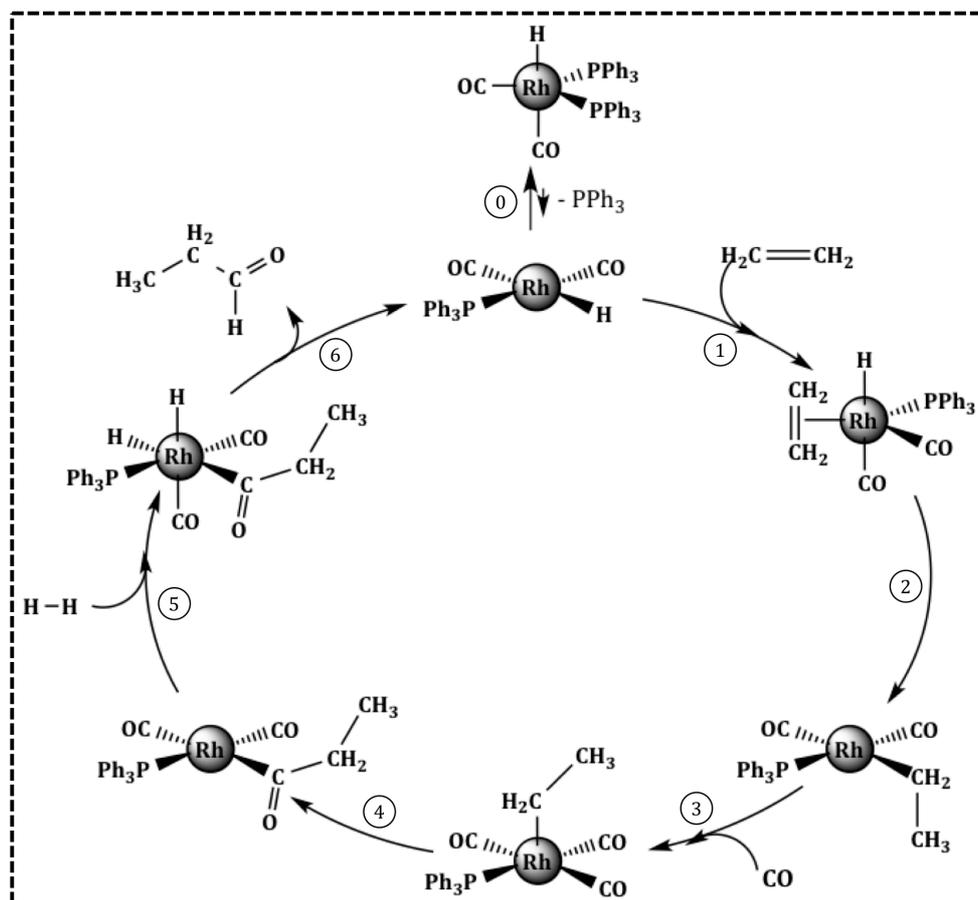
Enfin, une **catalyse** est **homogène** lorsque le catalyseur et les réactants se trouvent dans la même phase (souvent liquide). *A contrario*, on parle de **catalyse hétérogène**.

I.2. ANALYSE D'UN CYCLE CATALYTIQUE

Cycle catalytique :

Un cycle catalytique représente la **succession de processus élémentaires que subit le catalyseur** lors de la transformation à laquelle il participe. Cette succession d'actes élémentaires forme bien un cycle : le catalyseur doit être, à l'issue de cette séquence réactionnelle, régénéré à l'identique.

+ Exemple de cycle catalytique : hydroformylation d'un alcène



Structure d'un cycle catalytique :

Le précurseur du catalyseur se différencie du catalyseur en cela qu'il n'est pas systématiquement recyclé en fin de cycle catalytique, et qu'il est souvent plus stable que le catalyseur (il s'agit de sa forme « stockable »). Dans certains cas néanmoins, le catalyseur s'identifie au précurseur du catalyseur.

+ **Etablissement de l'équation de la réaction** : on fait le bilan des espèces entrantes et sortantes du cycle catalytique.

Sur l'exemple de l'hydroformylation : - espèces entrantes :

- espèces sortantes :

Bilan :

II. PROCESSUS ELEMENTAIRES DANS LA SPHERE DE COORDINATION D'UN METAL DE TRANSITION

Examinons désormais le détail des différentes étapes du cycle catalytique, du **point de vue du métal de transition** constituant le catalyseur. On peut distinguer différents types d'actes élémentaires.

II.1. ECHANGE DE LIGANDS

Ce terme regroupe trois types de réactions très classiques dans un cycle catalytique :

Echange de ligands :

Dissociation de ligand

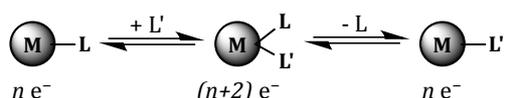
Association de ligand

Substitution de ligand :

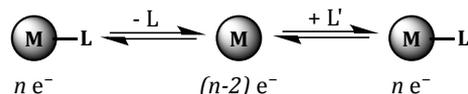
Lors de ces processus élémentaires, **le degré d'oxydation du métal ne varie pas**.

+ Mécanismes limites pour la substitution de ligands :

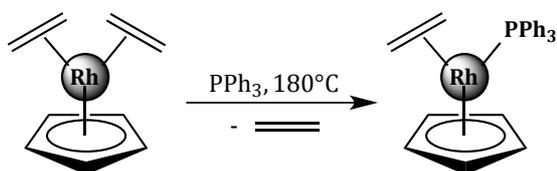
➤ *Mécanisme associatif* : pour les complexes « pauvres » en électrons (≤ 16 électrons de valence)



➤ *Mécanisme dissociatif* : pour les complexes « riches » en électrons (≥ 18 électrons de valence)



+ Exercice de cours : Justifier par deux arguments que cette substitution de ligands a un mécanisme dissociatif.

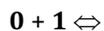


PPh ₃ (eq)	1	6
v (h ⁻¹)	0,60	0,62

■ + Exemples sur le cycle catalytique de l'hydroformylation de l'éthylène :

Dissociation de ligand :

Association de ligand :



♠ L'étape 5 n'est pas une association de ligand :

♠ L'étape 6 n'est pas une dissociation de ligand :

II.2. ADDITION OXYDANTE ET ELIMINATION REDUCTRICE

+ Retour sur la réaction de synthèse d'un organomagnésien mixte : $\text{H}_3\text{C}-\text{X} + \text{Mg}^{(0)} \rightarrow$

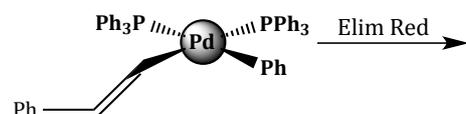
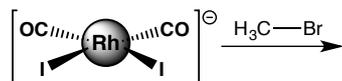
-

-

■ Addition oxydante et élimination réductrice :

Acte élémentaire	Variation du degré d'oxydation	Variation de la coordinence
Addition oxydante		
Elimination réductrice		

■ + Exemples et remarques :



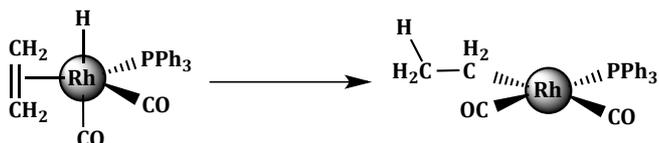
■ + Cycle catalytique de l'hydroformylation de l'éthylène :

Etape 5 :

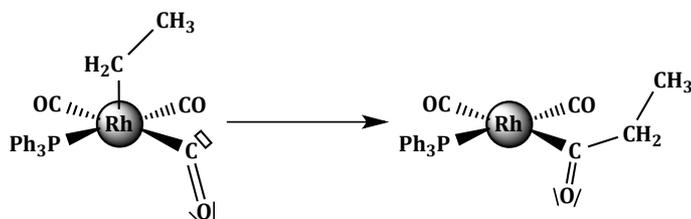
Etape 6 :

II.3. INSERTION ET ELIMINATION NON REDUCTRICE

+ Examen de l'étape n°2 du cycle catalytique de l'hydroformylation de l'éthylène :



+ Examen de l'étape n°4 du cycle catalytique de l'hydroformylation de l'éthylène :



Insertions et désinsertions (« éliminations non réductrices ») :

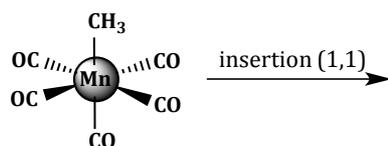
Insertion (1,2) et β -élimination

Insertion (1,1) et α -élimination

Acte élémentaire	Variation du degré d'oxydation	Variation de la coordinence
Insertion (1,2) ou (1,1)		
α-élimination ou β-élimination		

+ Exemples :

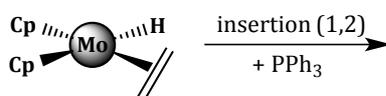
- a) **Le ligand carbonyle CO est souvent impliqué dans les insertions (1,1)** : il dispose sur son atome de carbone d'un doublet non-liant ET d'une lacune. Les ligands impliqués dans ce processus élémentaire doivent être voisins :



DO du métal :

Nombre d'électrons de valence :

- b) **Les ligands éthyléniques sont les plus fréquents dans les insertions (1,2)**. La coordination au métal affaiblit la liaison carbone-carbone, comme cela a été vu au chapitre Q4.



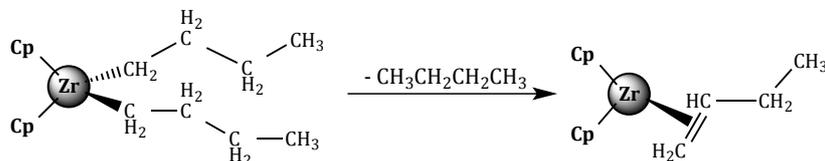
DO du métal :

NB : les réactions d'insertion sont souvent accompagnées d'une association de ligand, permettant d'éviter que le complexe obtenu ne soit trop pauvre en électrons.

- c) **Les réactions d' α -élimination sont rares dans les cycles catalytiques** et ne seront pas étudiées ; en revanche, les **β -éliminations sont très fréquentes** :

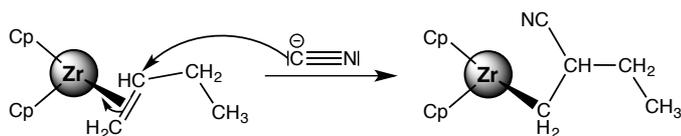


Exercice maison : Montrer que le processus élémentaire suivant (métathèse σ), qui a réellement lieu en un seul acte élémentaire, pourrait aussi être interprété comme la succession d'une réaction de β -élimination et d'une élimination réductrice (le ligand cyclopentadiényle Cp est un ligand spectateur).



II.4. AUTRES PROCESSUS ELEMENTAIRES

+ Addition nucléophile sur un ligand :



La coordination de l'alcène affaiblit la liaison C=C (ch. Q4), il devient électrophile.

+ Transmétallation : échange de ligands entre deux métaux d'électronégativités différentes (moteur de la réaction)



III. ETUDE DE CYCLES CATALYTIQUES

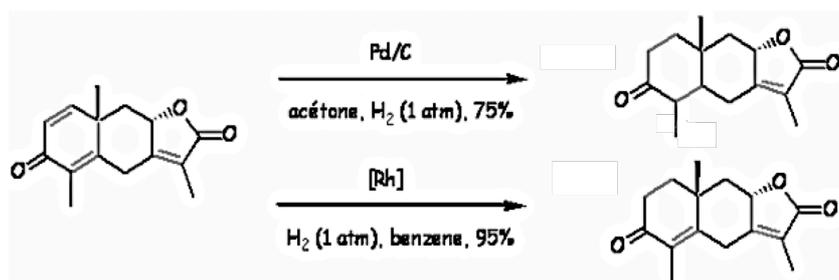
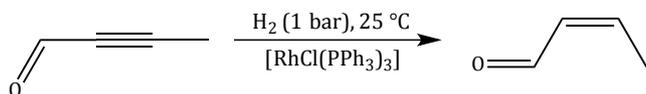
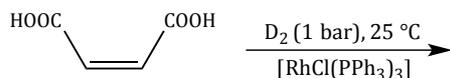
III.1. CATALYSE HOMOGENE D'HYDROGENATION DES ALCENES

Catalyse homogène d'hydrogénation des alcènes :

La réaction de *syn*-hydrogénation des alcènes peut être effectuée dans des conditions de catalyse homogène :

Cette réaction est souvent très sélective et s'effectue dans des **conditions plus douces qu'en catalyse hétérogène**. Un pré-catalyseur historique parmi d'autres pour cette réaction est le pré-catalyseur de WILKINSON : $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, à base de Rh (+I).

Exemples :

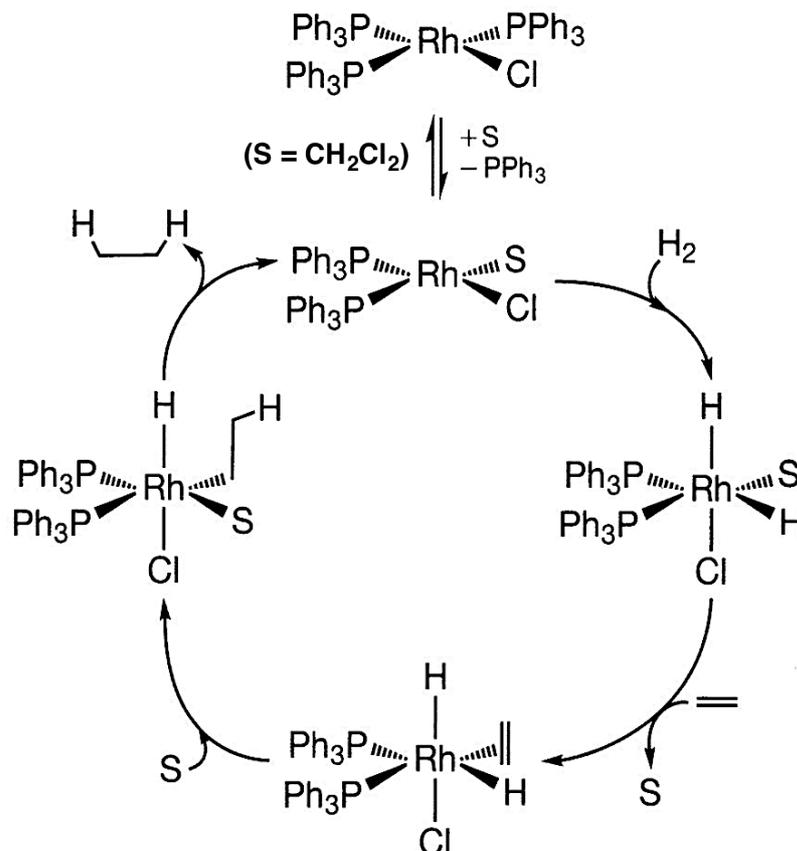


+ **Etude du cycle catalytique :**

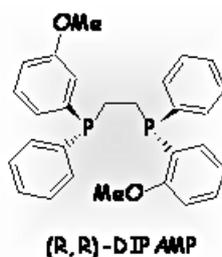
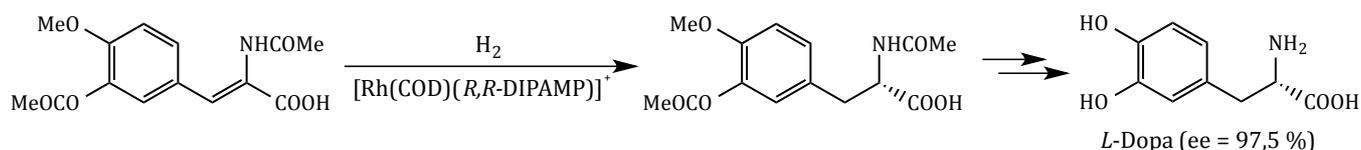
- Equation de la réaction :

- Identifier le catalyseur et la nature des différents processus élémentaires du cycle.

- Y a-t-il une modification du degré d'oxydation du métal lors de chacun des processus élémentaires ?



+ **Hydrogénation asymétrique :** l'utilisation de ligands chiraux permet de rendre la réaction **énantiosélective** (William KNOWLES et Ryoji NOYORI reçurent le prix Nobel de Chimie en 2001 pour ces réactions). Cette réaction est employée par l'industrie pharmaceutique pour produire des molécules actives énantio-pures comme la *L*-Dopa, premier médicament anti-Parkinson (1975) :



III.2. COUPLAGE DE HECK

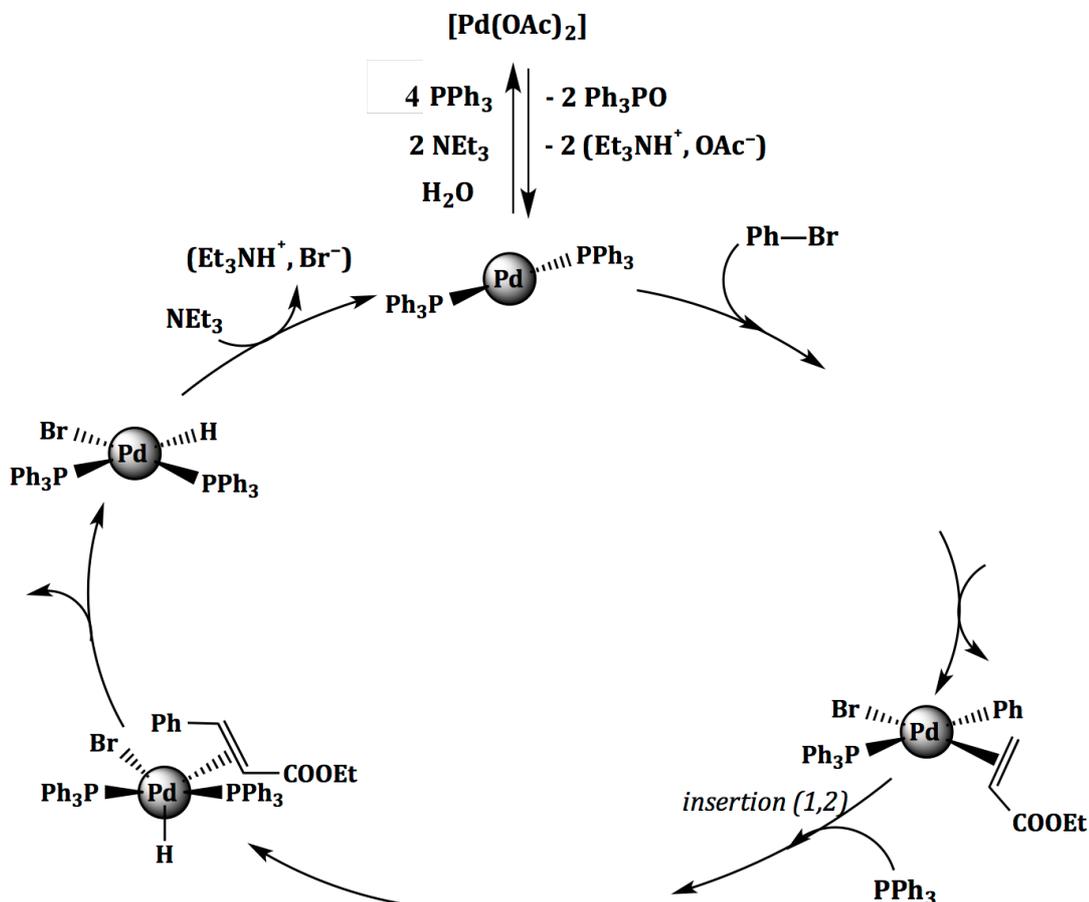
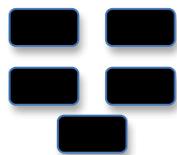
La réaction de Heck est une réaction de couplage croisé carbone-carbone catalysée à l'aide de complexes de palladium. On se référera au TP 04, où cette réaction est mise en œuvre.

Exercice de cours :

1/ Qui est le précurseur du catalyseur ? le catalyseur ?

2/ Identifier la nature des intermédiaires catalytiques, des réactants et des produits. Quelle est la nature des différents processus élémentaires ? Indiquer le degré d'oxydation du palladium à chaque étape.

3/ Quelle est l'équation de la réaction de HECK présentée ?

**III.3. PROCEDE MONSANTO**Exercice de cours :

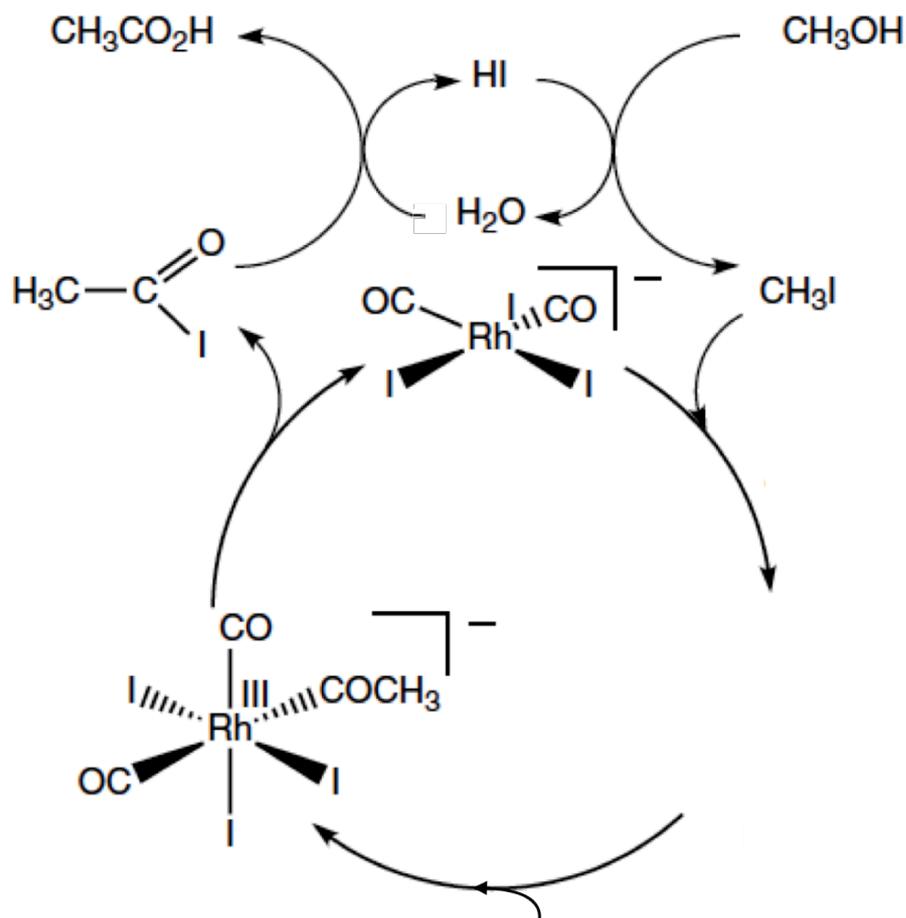
1/ Repérer les deux cycles catalytiques dans le mécanisme suivant. Identifier les catalyseurs correspondants

2/ Dans le cycle de catalyse organique, donner un nom à chacune des deux étapes.

3/ Identifier les éléments manquants du cycle de catalyse organométallique, et nommer chacun des processus élémentaires mis en jeu.

4/ Donner l'équation des transformations effectuées par chacun des cycles catalytiques. Quelle est l'équation globale de ce procédé de carbonylation du méthanol ?

5/ Quel est l'objectif de l'emploi d'un catalyseur organique complémentaire ?



III.4. RETOUR SUR LA REACTION DE METATHÈSE DES ALCÈNES

On s'intéresse au cycle catalytique permettant d'expliquer une réaction de métathèse cyclisante catalysée par le Grubbs I. Identifier réactifs, produits, catalyseur et précurseur de catalyseur. Comment le catalyseur est-il généré ?

