

LC 20 - Catalyse en Synthèse orga

Niveau L2

Prerequis

- * Orbitales moléculaires
- * Règles Chalk - Dewar - Diels-Alder
- * Hydrogénation des alcènes
- * Catalyse
- * Electrophile / nucléophile
- * hydrolyse ester
- * Aldolisation
- * cycles catalytiques

Bibliographie

- * Duran
- * Choquet

Introduction Pédagogique

- * Ce cours se place au niveau L2 car on aura besoin que les élèves aient du recul sur la chimie puisqu'on va mêler plusieurs notions
- * Il vient après un cours sur la catalyse en général, les élèves sont donc familiers avec toutes les notions qui s'y approchent
- * Le but étant ~~introduire~~ de faire un lien entre la cinétique et la chimie organique, le cours suivant serait un cours sur la sélectivité en chimie grâce à la catalyse
- * On va donc ce cours reprendre des réactions qu'ils connaissent et leur expliquer comment on les catalyse
- * On aura besoin qu'ils connaissent les réactions d'hydrogénation, d'hydrolyse des esters et d'aldolisation croisée
- * On a fait le choix d'expliquer la catalyse en partie avec les orbitales moléculaires, on suppose que les élèves sont familiers avec aussi qu'avec le modèle de Chatt-Dewar-Duncanson et les cycles catalytiques
- * On a choisi de faire un cours pédagogique car on reprend des choses connues par les élèves pour aller vers des choses plus compliquées, le but étant de réutiliser des choses connues pour que la compréhension des notions soit la plus simple possible
- * On n'abordera pas les différences entre les types de catalyse ici, on le fera plus tard, on se contentera d'explorer les aspects mécanistiques
- * À la fin on fera une ouverture sur la chimie verte qu'on développera en détail de DCE et sur la sélectivité qu'on verra au prochain cours
- * On essaiera aussi d'aborder un point de vu industriel car il est important pour les élèves d'avoir les deux
- * On a fait aussi le choix de ne pas entrer dans les grandeurs caractéristiques des catalyseurs (TON, TOF), qui ont déjà été vues en cinétique

* Difficulté : pluridisciplinarité, étude cycle
Contrôle cinétique / thermique

↳ on regarde une réaction eq $\Rightarrow$ chge juste vitesse

* TD étude cycles type montante en industrie ou de catalyse en
orga type nucléophile (DNAP)

* TP : Esterification avec différents catalyseurs

↳ Suzuki

* Etude Doe sur chimie verte

Introduction

- * Dans un cours de cinet. Q vous avez défini un catalyseur comme une espèce présente dans un milieu, qui change la cinet. Q d'une réaction, sans changer la thermodynamique ni participer au bilan
- * Le catalyseur permet de passer par un autre chemin réactionnel avec une énergie d'activation moins grande $\Rightarrow$ accélération (prop)
- * Si on regarde la consommation de catalyseur en chimie est très importante (proj)
- * Théoriquement on comprend bien ce qu'est un catalyseur, mais on va voir comment on peut s'en servir en synthèse organ.

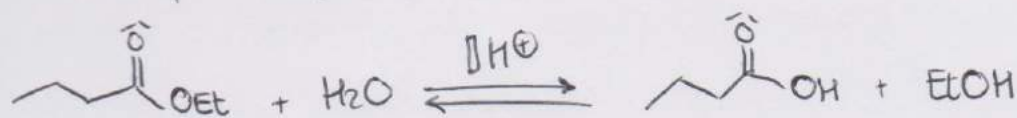
Objectif : Comprendre comment intervient le catalyseur dans certaines réactions

Transition : On va commencer par des réactions que vous connaissiez bien, catalysées par des acides

I - Catalyse Acide

* Les premières catalyses utilisées en synthèse organique ont été des catalyses acides, ce sont souvent les plus simples à analyser

* Prenons par exemple la réaction d'hydrolyse d'un ester



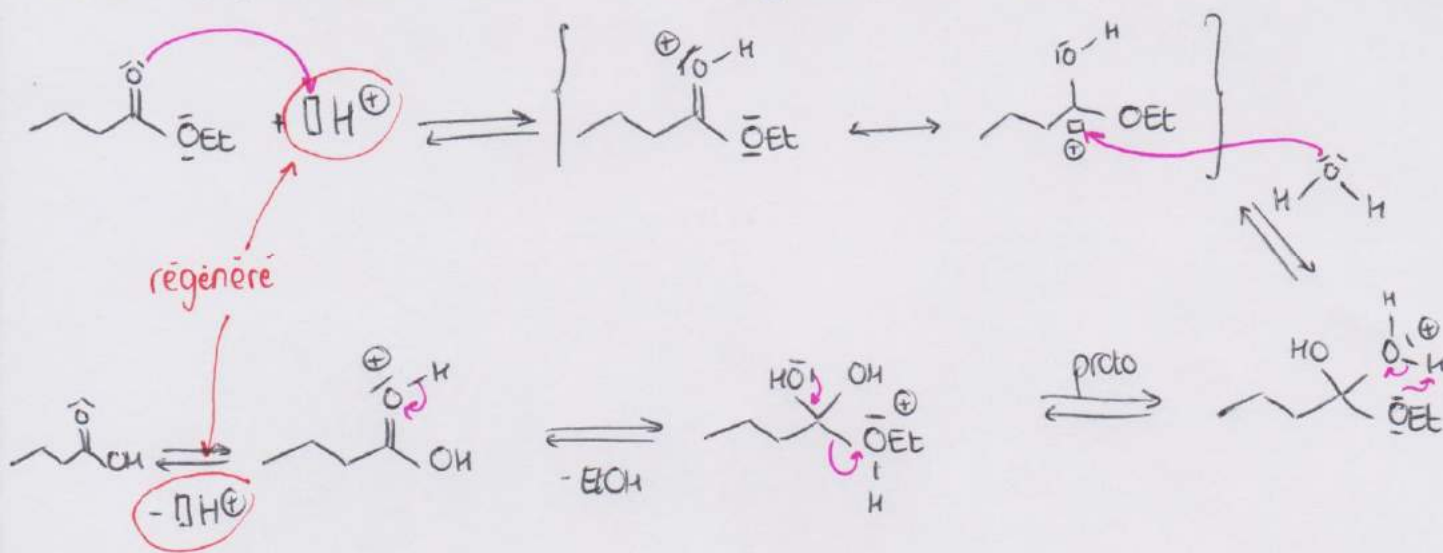
* La réaction est équilibrée, et comme on l'a rappelé en introduction, la catalyse ne change pas la thermodynamique de la réaction, mais uniquement la vitesse

* Classiquement pour cette réaction on utilise l'acide perchlorosulfonique (PSA) car il est organique donc soluble en phase organique, et il est solide, donc pratique à manipuler

* Mais pourquoi un acide catalyse la réaction ?

↳ Ecrivons le mécanisme

On augmente l'électrophilie du C



* On voit déjà que l'ion H^+ ne participe pas au bilan, il est régénéré $\Rightarrow$ catalyseur

* Il accélère la réaction car le carbone obtenu est plus électrophile, on peut le voir avec les formes mésonères

* On peut aussi regarder les niveaux de la BV et vérifier qu'il est $\oplus$ bas (projo)

↳ en effet la réaction se passe sous contrôle cinétique orbitalaire

Transition : Les acides permettent de catalyser certaines réactions, mais

le type de catalyse majoritairement utilisée en synthèse organique est la catalyse par les métaux de transition



II - Catalyse ~~organom~~ par les métaux de transition

A - Catalyse homogène

- * On va se servir de complexes de métaux de transition car ils peuvent se coordonner aux réactifs et se décoordonner en changeant de degrés d'oxydation
- * Ils permettent d'accélérer les réactions car en se coordonnant aux réactifs, ils le mettent en présence dans la sphère de coordination

↳ proche $\Rightarrow$ $\oplus$ de chances de réagir

↳ la coordination avec le métal change les propriétés de la molécule et la rend $\oplus$ réactive

* Prenons l'exemple d'une réaction que vous connaissiez déjà : l'hydrogénation des alcènes, avec le catalyseur de Wilkinson (**projo**)

* Comme le catalyseur est régénéré lors de la réaction, le plus simple pour écrire un mécanisme c'est de le faire sous forme de cycle

- On a bien coordination des deux réactifs puis réaction

* Mais comment expliquer qu'on ait une réaction plus rapide ?

↳ il faut regarder les interactions au niveau des orbitales, par la coordination d'un alcène on utilise le Modèle de Chatt-Dewar-Duncanson

↳ **projo** : quand on coordonne un alcène, on voit qu'on a donation d'électron depuis l'Orb π liante vers le métal $\Rightarrow$ affaiblissement liaison $C=C$

↳ Retrodonc^e métal vers Orb π^* Anti liante $\Rightarrow$ affaiblissement $C=C$

↳ **projo** : avec H_2 c'est la même chose

$\Rightarrow$ les deux liaisons sont affaiblies $\Rightarrow$ réagissent $\oplus$ vite $\Rightarrow$ catalyse

Transition : Au laboratoire cette méthode fonctionne bien, mais industriellement

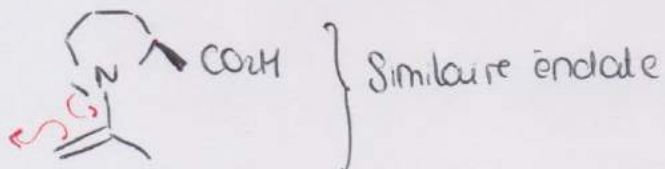
ce n'est pas ce genre de catalyseurs qu'on utilise (**projo**)

B - Catalyse hétérogène ~~(projo)~~

- * En industrie le but est de produire le plus de produit au moindre coût, et dans la méthode vu précédemment ce qu'on n'a pas mentionné c'est qu'il y a des étapes de traitement ultime pour éliminer le catalyseur
 - * Ces étapes coûtent de l'argent, des solvants et font perdre du rendement
 - * En industrie on va plutôt faire de la catalyse hétérogène car il suffit de filtrer à la fin pour séparer le catalyseur solide du composé
 - * On peut se demander comment ça fonctionne en catalyse hétérogène
 - D'abord il faut que les réactifs s'adsorbent sur le métal
 - Puis ils réagissent
 - Ils repartent
- } projo
- * On peut regarder comment se passe la réaction dans ce cas (hydrogénation)
 - ↳ projo
 - ↳ on a toujours coordination, même phénomène aux orbitales
 - * Dans un prochain cours on verra plus en détail la catalyse hétérogène, on abordera ses subtilités, avantages et inconvénients
- Transition : On va s'arrêter ici pour les métaux de transition, mais on va voir qu'on peut aussi avoir d'autres types de catalyseurs

III - L'organocatalyse

- * Il existe encore beaucoup de moyen de faire de la catalyse, mais ici on va aborder la catalyse par des produits organiques
- * Si on utilise au lieu de la catalyse c'est aussi pour réduire l'impact sur l'environnement dans le cadre de la chimie verte
- * Catalyseur permet de moins chauffer et d'avoir des réactions moins longues
- * Mais les métaux sont toxiques et mauvais pour l'environnement
- * On peut utiliser des produits naturels pour catalyser des réactions, et qui n'auront aucune toxicité
 - ↳ On peut utiliser des acides aminés (naturels) pour rendre une cétone ~~electrophile~~ nucléophile
 - ↳ catalyse l'aldolisation croisée (projet)
 - ↳ les acides aminés forment des imines, le carbone est plus ~~electrophile~~ nucléophile



- * Acides aminés sont très facilement recyclables, ils sont produits et consommés par l'environnement
- * Note: on obtient même des produits énantiopurs

Conclusion

- * On a vu que les catalyseurs étaient très utilisés en chimie organique, que ce soit au labo ou dans l'industrie
 - ↳ accélèrent des réactions
 - ↳ permettent de respecter l'environnement
- * On verra plus tard la spécificité de chaque catalyse
- * On verra d'autres types de catalyse plus en détail
- * Avec l'organocatalyse, on a vu qu'on pouvait avoir de la sélectivité, c'est ce qu'on verra au prochain cours, comment on peut se servir de la catalyse pour obtenir un produit plutôt qu'un autre
 - ↳ projo (Drouin p 264. 3 et 6)