

Cycles catalytiques

* Les cycles catalytiques sont un moyen de représenter ce qui se passe au niveau microscopique

• Les métaux servent de catalyseur, comme ils ne sont pas consommés ils réagissent plusieurs fois

↳ ils sont reformés \Rightarrow cycles

• On peut définir TON et TOF (cf = "Catalyse")

* Pour construire les cycles catalytiques, on peut faire des études:

• Spectroscopie (UV-vis, DRX)

• Electrochimie (Voltampérométrie)

• Marquage isotopique

• Théorie.

* Un nombre limité de réactions permet de décrire presque tout les cycles catalytiques

↳ On va regarder l'hydrogénation: (cf = "cycle catalytique hydrogénation")

* Dissociation / Coordination (Etape 1)

• Quand on coordonne ou décoordine un ligand du complexe

• Le plus souvent par des ligands L ou Z (liaison avec X \ominus forte)

\Rightarrow permet d'augmenter la réactivité du complexe

↳ ici $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ est pré-catalyseur, $[Rh(PPh_3)_2Cl]$ catalyseur

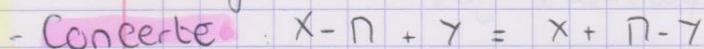
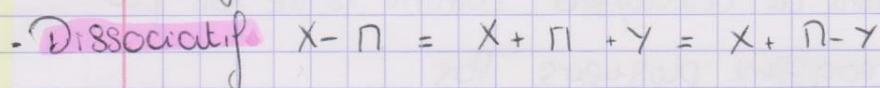
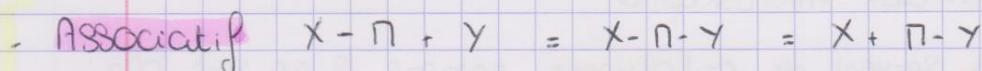
⚠ Le solvant peut jouer le rôle de ligand

↳ il peut tuer le catalyseur.

* Echange / Substitution de ligands (Etape 3)

• La réaction est similaire à la substitution en chimie organique

↳ 3 mécanismes possibles



• On peut faire une étude cinétique par différencier les mécanismes

↳ Si l'échange se fait avec une molécule de ligand c'est plus compliqué

• On peut regarder le volume d'activation[‡] (cf "Théorie état transition")

$$\Delta V^\ddagger = - \frac{\partial}{\partial P} (RT \ln(k)) \Big|_{T:n}$$

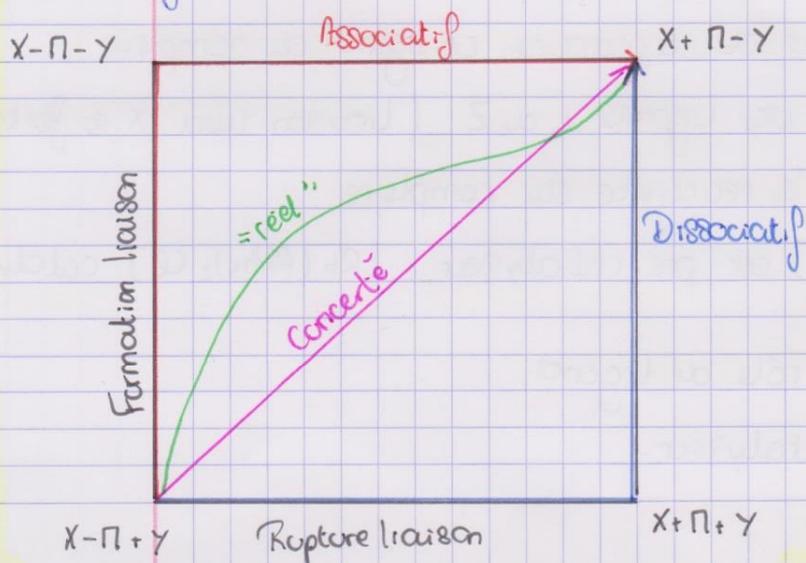
- $\Delta V^\ddagger > 0$: ET a \ominus volume que réactif \Rightarrow dissociatif

- $\Delta V^\ddagger < 0$: ET a \ominus " " \Rightarrow associatif

- $\Delta V^\ddagger \approx 0$: ET à même " " \Rightarrow concerté

• On peut regarder les diagrammes de More O' Ferrell

↳ cf



Les 3 mécanismes
sont des mécanismes
limites.

• Il peut être difficile de savoir quel ligand va partir en premier

↳ c'est le ligand le plus labile, cela dépend

- de la nature du ligand et du métal

- de l'effet trans (cf = "Synthèse de complexes")

• En regardant la structure électronique du métal on a des indications

sur le mécanisme possible

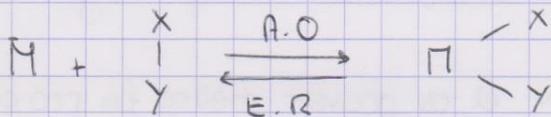
↳ $d^0 - d^2$: OA vides \Rightarrow "électrophile" \Rightarrow associatif

↳ $d^2 - d^{10}$: OA pleins \Rightarrow OA eg vides \Rightarrow dissociatif

↳ $d^3 - d^6$: moins réactifs \Rightarrow changement de n.o.

\Rightarrow L'échange de ligand permet de rendre un complexe plus réactif.

* Addition Oxydante / Elimination réductrice (Étape 2 et 5)



• Le degré d'oxydation change de ± 2

• Le NEV change de ± 2

} Ajout de 2 ligands X

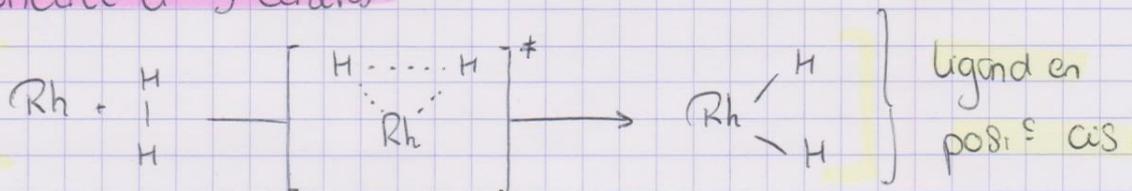
• Pour faire une addition oxydante il faut

- complexe avec peu d'électrons de valence, avec faible coordination

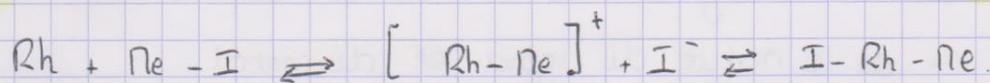
- des électrons d non liants, et un n.o. faible par pouvoir oxyder

• Il y a plusieurs mécanismes possibles.

- Concerté à 3 centres

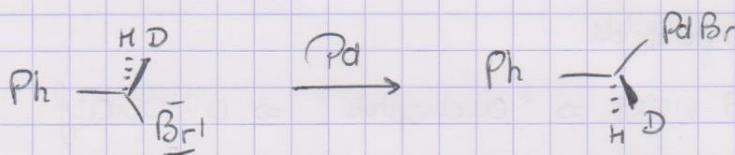


- IoniQ, analogue à S_N1

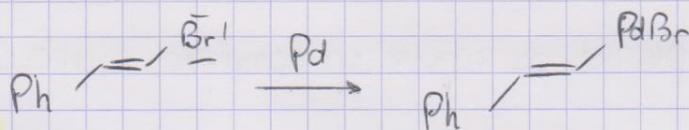


• On peut aussi regarder la stéréochimie de l'addition

- Sur un carbone sp^3 on a inversion de configuration



- Sur un carbone sp^2 on garde la configuration



↳ cela peut servir dans certains mécanismes (cf "Itoji - Trost")

⇒ Le but de l'addition oxydante est de pouvoir mettre les réactifs dans la sphère de coordination du ligand pour qu'ils puissent réagir ⊕ facilement (ici cf H_2)

• L'élimination réductrice est le mécanisme inverse

↳ on a généralement en mécanisme concerté

⚠ Les ligands doivent être en position cis.

⇒ Le but est de libérer les produits une fois qu'ils ont réagi.

* Insertion (Etape 4)

- C'est l'insertion d'un petit groupement entre un métal et son ligand (cf = Insertion CO)
- Les deux ligands doivent être en position cis

⇒ Elle permet de "coupler" deux ligands entre eux

- La réaction inverse est une β -élimination
 - ↳ Elle peut être voulue au positif
 - ↳ cf isomérisation dans le cas de l'hydrogénation

* Il y a encore d'autres réactions possibles

- Transmétallation (Suzuki)
- Couplage Redox (Metathèse)
- Réaction sur ligand (Tsuji-Trost)

* Quand on a un cycle catalytique, on peut déduire en fonction des réactifs qui entrent et qui sortent du cycle l'équation bilan de la réaction.

* Ils nous permettent de mieux comprendre ce qu'il se passe dans le milieu.