

LC9 : Utilisation de complexes organométalliques en chimie organique

Element imposé

Activation de liaisons

Introduction pédagogique

Niveau L2

Prérequis :

- Complexes NEV, DO, CO, règle des 18 electrons, géométrie (L2)
- Chimie des alcènes (L2)
- Oxydoréduction (L1)
- Electronégativité (L1)
- Thermodynamique (L2)

Difficultés :

- Compter le nombre d'électrons
- Savoir distinguer les différentes réactions du cycle catalytique

Biblio :

- Astruc
- Steinborn
- Fosset PC/PC*
- Drouin
- Rabasso (2)
- Techniques de l'ingénieur AF6, SO4 V1 Yves Jeannin

Activités liées

- TD : Cycles de Heck, de l'hydroformulation
- Réaction de Suzuki

Cours juste avant : Complexe

Introduction

1 Construction d'un cycle catalytique

1.1 Cycle catalytique

Projection du cycle du catalyseur de Wilkinson Catalyseur régénéré Précatalyseur Complexe métallique doit être réactif

1.2 Réactions sans changement du degré d'oxydation

Insertion : réaction au cours de laquelle un ligand insaturé $A=B$ s'insère dans une liaison Métal-ligand
2 étapes : complexation (association) Cis-migration (1,1) $LnMX + A=B \rightarrow LnM(X)(A=B)(avec X sur M) \rightarrow LnM(X)(A=B)(avec X sur A)(1,2)$

projection de migration

Désinsertion : Réaction inverse de l'insertion Insertion (1,1) : alpha elimination Insertion (1,2) : Beta elimination

Substitution de ligand : $LnML + L' = LnM-L' + L$

Exemple : $[Ni(Cd)_4] + PR_3 = [Ni(PR_3)(CO)_3] + CO$

1.3 Réaction avec changement de DO

Addition oxydante (AO) : réaction au cours de laquelle il y a augmentation de la coordinance du métal (addition) et augmentation du degré d'oxydation (oxydation) du métal

Elimination réductrice (ER) : réaction inverse de AO Diminution CO, diminution DO $LnM + X-Y$ donne $LnM(X)Y$

Projection catalyseur de Wilkinson NEV (avant AO) : 16 électrons

NEV (après AO) : 18 électrons

Mécanisme AO : SN_2 , A 3 centres concertés

Plusieurs stéréoisomères possibles 1 seul obtenu, les ligands additionnés sont en position trans l'un de l'autre

Méthode pour savoir lequel on a : RMN (31P), IR 300 cm^{-1} Ir-Cl, diffraction des rayons X

Revient sur le cycle de Wilkinson avec les différentes étapes (nom etc)

2 Application à l'activation de liaison C-H

2.1 Problème de la stabilité des alcanes

alcanes relativement inertes $nC(s) + (n+1) H_2(g) = C_nH_{2n+2}(g) \Delta_r G \Delta_r H < 0 \Delta_r S < 0$

Energie de dissociation : $D_{C-H} > D_{C-C}$ donc rupture C-C favorisée

2.2 Solution sans changement de DO

Procédé Catalytica : Bilan Projection Procédé Procédé Waker Projection Procédé

2.3 Solution avec changement de DO

Projection Procédé de technique de l'ingénieur

3 Conclusion

4 Question

- Justifier le choix de se focaliser sur la catalyse? Niveau L3, une des utilisations majeurs et suffit
- Utilisation de complexe organométallique en quantité stoechiométrique? Y en a très peu car pas rentable économiquement et écologiquement.
- Pourquoi cycle de Heck et hydroformylation en TD?

- Hydroformylation interessante en TP ? Bof, toxique (CO, H₂) sous pression et en autoclave donc non.
- Qui est le pré-catalyseur dans le cycle de Wilkinson ?
- Quand on achete le catalyseur est ce qu'on achete le pré-catalyseur ou le catalyseur ? Pré-cata mais si il est dans son solvant sera sous forme cata
- Interet de passer d'un ligand L à un autre ?
- Est ce que le cycle peut se passer de la même manière avec la phosphine ? Oui mais beaucoup plus lente (expérimental) (insertion plus lente parce qu'on a pas du solvant a profusion)
- Discuter de la sélectivité de l'attaque par rapport à du Pd/C ?
- Comment on verifie la sélectivité de l'addition experimentalement ? Avec un composé chiral (alcène chiral) et marquage au deutérium
- Substitution de ligand étape elementaire ou non ? Non sauf si SN₂.
- Différence oxydoréduction tel qu'on l'entend en chimie orga et ici ?
- Lien nombre d'électron et étape (addition ox etc) ? Pour addition ox, doit être peut encombré, beaucoup d'électrons de valence, degré d'oxydation faible
- Pour le catalyseur de Wilkinson, similarité avec les catalyseurs donnés ? blabla puis sers aussi à montrer qu'il y a pas que Wilkinson ?
- tu connais des complexes qui sont particulièrement utile pour hydrogenation avec Ir ? Catalyseur de Krati(?)
- Mécanisme pour addition oxydante ? SN₂ dessiné
- Mécanisme à trois centres, dessiner l'état de transition ? donne cis
- Forcément trans pour l'addition ? Non donne trans quand nucléophile et cis quand trois centres.
- C'est quoi une activation C-H ? Mécanisme (étape) et une grande famille de réaction dont une étape est la C-H. Doit pas être un mécanisme acido-basique. Clivage liaison C-H avec un métal de transition.
- Dans quelle famille de réaction du classerait l'activation C-H ? Inclue l'étape d'avant et la fonctionnalisation de la structure.
- Trois grandes familles de mécanisme qui permettent cette activation C-H ? Addition oxydante, substitution electrophile, métathèse des liaisons sigma
- c'est quoi une métathèse ? Des liaisons covalentes qui sont rompues et en donne d'autre.
- Autres cas que la métathèse des alcènes ?
- Valeur complementaire de ces valeurs (energie de dissociation, energie libre de Gibbs) ? pK_a
- Reexpliquer à un élève qui a du mal comment on compte les electrons ? Reperer si les ligands sont L ou X, et degré d'oxydation du métal
- Quels sont les points qu'il faut mémoriser ? Distinguer celles qui font varier le degré d'oxydation ou non, savoir décrire un cycle catalytique
- TP adapté en terme de sécurité et de cout ? Oui
- Pas en porte-à-faux avec ta leçon sur la catalyse homogène ?
- Quel cour par la suite ? Clos le chapitre complexe
- Quel autre plan ?
- Plan très magistral, quelle autre approche pédagogique pour faire passer le message ? Classe inversée
- Est ce qu'une classe inversée aurait été pertinente ? Oui
- Activation de C-H sans utilisé de complexe organométallique ? Milieu superacide
- Evaluation ? Evaluation sur chimie organique
- Est ce que sur Wilkinson on a une activation de fonction ? Oui
- Pourquoi se concentrer sur l'activation de fonction C-H ?
- Pourquoi focus sur le changement de DO ? parce qu'à des conséquence sur le mécanisme, que les élèves auront tendance à dire direct "c'est une addition oxydante" car la seul qui a addition dans le nom.

5 Retour

Faire la diff entre homogène et hétérogène Préciser qu'on se concentre sur la catalyse Insertion 11 et 12 manque de détails Autres activations ? Des petits halogènes Suzuki un peu hors sujet

FIGURE 1