

LC6 : Détermination de structure

Element imposé : Activation de liaison

Niveau : L2

Prérequis :

- Complexes : NEV, DO, CO, règle des 18 électrons, géométrie (L2) Juste après dans le cours
- Chimie des alcènes (L2)
- Oxydoréduction (L1)
- Electronégativité (L1)
- Thermodynamique

Difficultés :

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

Séquence pédagogique

- TD : cycle de Heck, de l'hydroformylation
- TP réaction de Suzuki

Objecifs :

Biblio Astruc, Steinborn, Fosset PC/PC*, Drouin, Rabasso II, TI AF6500 V1

Contents

1 Construction d'un cycle catalytique	2
1.1 Cycle catalytique	2
1.2 Réactions sans changement de DO	2
1.3 Réactions avec changement de DO	3
2 Application à l'activation de liaison C-H	3
2.1 Problème dans la stabilité des alcanes	3
2.2 Solution sans changement de DO	3
2.3 Solution avec changement de DO	3

Introduction

On a vu les complexes au cours dernier, ici on regarde comment les utiliser en chimie organique. On s'intéresse majoritairement à la catalyse homogène.

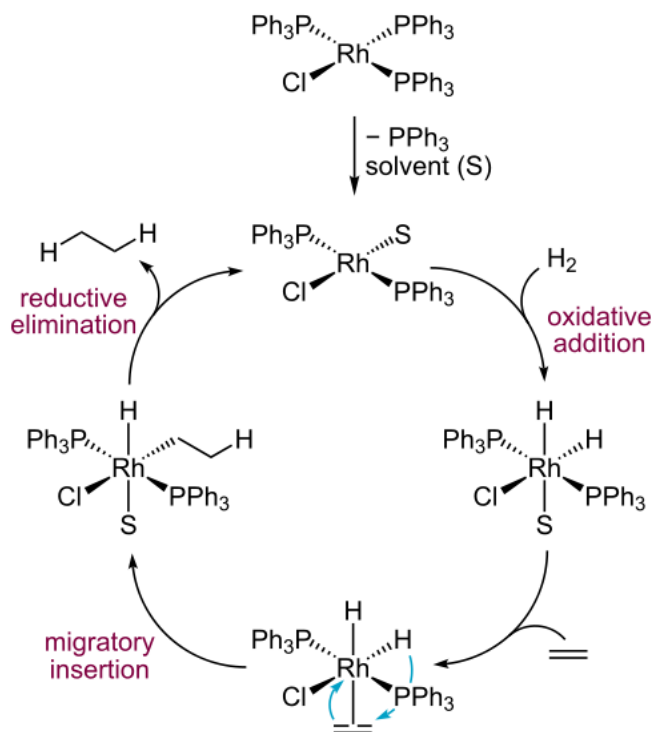


Figure 1: Cycle catalytique de l'hydrogénation (wiki)

1 Construction d'un cycle catalytique

1.1 Cycle catalytique

Fil rouge : catalyseur de Wilkinson pour l'hydrogénation des alcènes.

On observe différentes choses dans ce cycle :

- Le catalyseur est régénéré à chaque cycle.
- Un espèce est en dehors du cycle : c'est le précatalyseur
- On note que le complexe métallique doit être réactif donc on a variation du DO et du Ne au cours du cycle.

1.2 Réactions sans changement du DO

On a l'**insertion** : une réaction au cours de laquelle un ligand insaturé A=B s'insère dans une liaison métal-ligand.

Ce mécanisme se fait en deux étapes : la complexation (association) puis la cis-migration. elle peut être (1,1) ou (1,2).

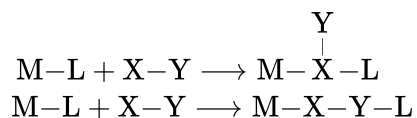
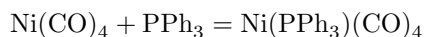


Figure 2: Mécanismes d'insertion (1,1) et (1,2)

On a également la **désinsertion** qui est la réaction inverse de l'insertion.

Mais également la **Substitution de ligand** $\text{L-M-L} + \text{L} \cdot = \text{L-M-L} \cdot + \text{L}$

Exemple :



1.3 Réactions avec changement de DO

Addition Oxydante Réaction au cours de laquelle il y a augmentation de la coordination du métal (addition) et augmentation du degré d'oxydation (oxydation) du métal.

élimination réductrice (ER) Réduction de AO, diminution CO diminution de DO.

On revient sur le complexe de Wilkinson.

Dans le mécanisme de l'AO, on voit que c'est une SN2, mécanisme à trois centres concertés et plusieurs géométries possibles mais une seule obtenue : les ligands obtenus sont en position trans l'un et l'autre.

2 Application à l'activation de liaison C-H

2.1 Problème dans la stabilité des alcanes

Les alcanes sont des espèces relativement inertes : $n\text{C}_s + (n-1)\text{H}_{2(g)} = \text{C}_n\text{H}_{2n+2(g)}$

Comparons les $\Delta_r G^0$

On se rend compte que $D_{C-H} > D_{C-C}$ donc la rupture de C-C est favorisée.

2.2 Solution sans changement de DO

On prend ici le procédé Catalytica : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{Pd(II)}} \text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

Astruc p425

2.3 Solution avec changement de DO

La réaction ici se base sur une AO de la liaison C-H : carbonylation Astruc p427

Conclusion

On a alors appris à tracer des cycles et reconnaître les différentes étapes et on a vu que les alcanes étaient très stables et que l'on pouvait mettre à profit les propriétés des complexes pour les activer et procéder à des fonctionnalisations d'alcanes.

Questions

- Pourquoi seulement catalyse ? En chimie organique pour des étudiants de licence, première utilisation de complexes organo métalliques. Exemples de complexes qui sont en prop stoechiométriques ?
- Procédé d'hydroformylation ? Passer d'un alcène à un aldéhyde ?
- catalyseur type Wilkinson avec Ir actif en hydrogénation : Cratier
- Parler des mécanismes à trois centres et SN2. Autres mécanismes possibles ?
- qu'est-ce qu'une métathèse ?
- comptabilisation du nombre d'électrons ? Formalisme de Green
- Pré-catalyseur ? Si on ne peut pas échanger avec un ligand du solvant, la réaction est plus lente