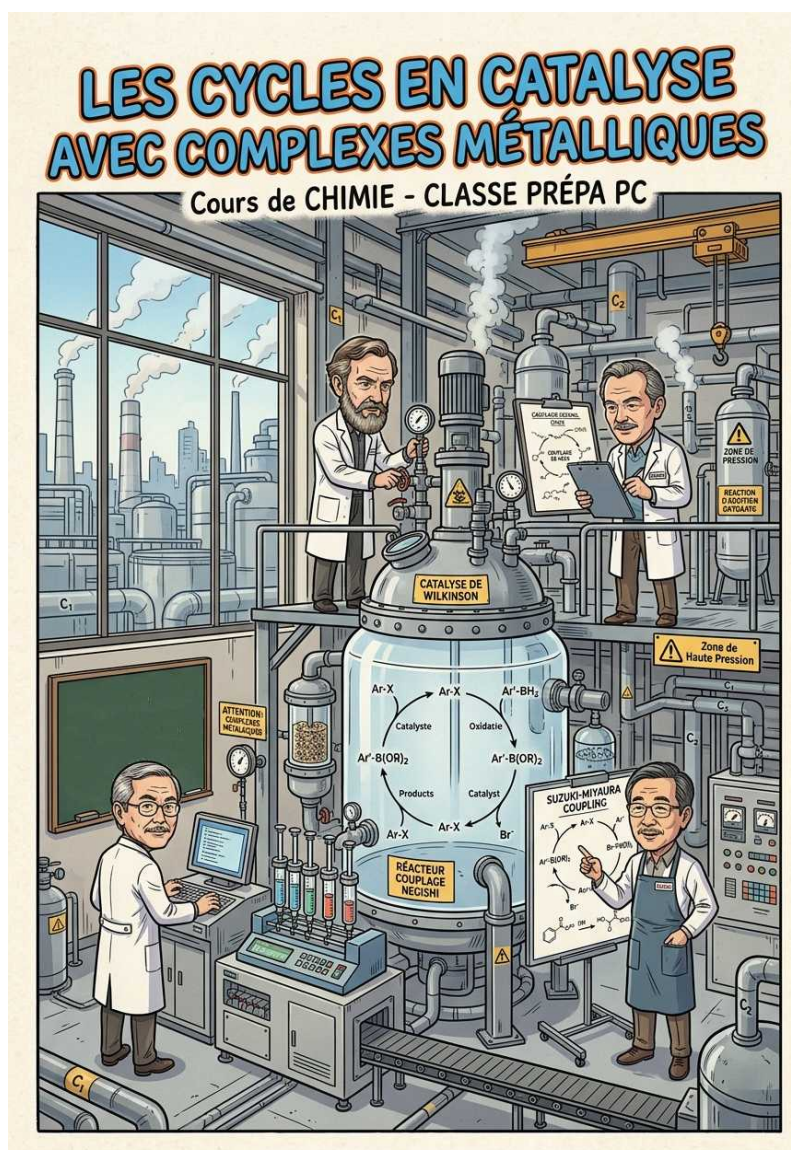


# Utilisation des complexes en catalyse

## Table des matières

- I. Catalyse et cycle catalytique
  - I.1. Nombre d'oxydation du métal
  - I.2. Nombre d'électrons de valence
  - I.3. Structure d'un cycle
- II. Processus élémentaires
  - II.1. Association et dissociation
  - II.2. Échange de ligands
  - II.3. Addition oxydante et élimination réductrice
  - II.4. Insertion et élimination non réductrice
- III. Analyses de cycles
  - III.1. Hydrogénation des alcènes en catalyse homogène
  - III.2. Hydroformylation / Procédé oxo
  - III.3. Procédé Wacker
  - III.4. L-DOPA
  - III.5. Polymérisation des alcènes : le procédé Ziegler-Natta



Aujourd'hui plus de 90% des produits de l'industrie chimique sont produits par voie catalytique. En effet, l'ajout d'un catalyseur, en faible quantité, permet d'accélérer une réaction chimique et parfois d'en augmenter la sélectivité.

En catalyse homogène, les ions métalliques sont exploités sous la forme de complexes. La propriété catalytique vient du fait qu'une molécule ne possède pas tout à fait la même structure électronique lorsqu'elle joue le rôle de ligand (cf STR 10). Certaines liaisons peuvent ainsi être affaiblies et rendues réactives. La catalyse homogène présente le défaut industriel majeur de compliquer la séparation des produits et du catalyseur (cette séparation est plus facile en catalyse hétérogène), mais son grand avantage est qu'il est possible de moduler les ligands, ce qui modifie la sélectivité.

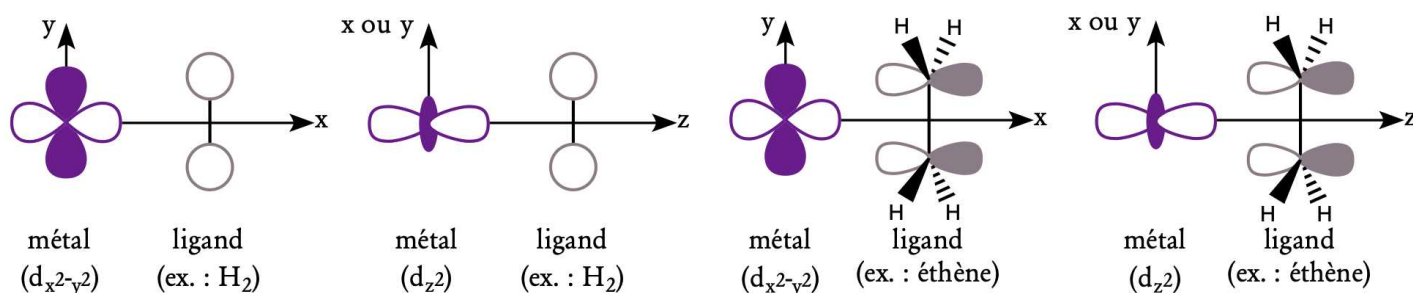
De nos jours, de nombreux métaux de transition sont valorisés pour leur activité catalytique. Par exemple, le procédé oxo, qui permet de synthétiser un aldehyde à partir de l'alcène correspondant, se fait en présence d'un catalyseur au rhodium. Le palladium, présent dans les pots catalytiques des voitures notamment, permet de transformer les oxydes d'azote, monoxydes de carbone et les hydrocarbures non brûlés en molécules moins toxiques pour l'environnement ( $N_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ ). Le palladium est aussi utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour la catalyse de la synthèse de la morphine.

Le développement de la catalyse par des métaux de transition a donné lieu à de nombreux prix Nobel au cours du XX<sup>e</sup> siècle (Ostwald en 1909; Sabatier en 1912) et jusqu'à nos jours. Ainsi la L-DOPA, utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson peut être synthétisée de manière énantiosélective (un énantiomère est formé majoritairement) par hydrogénation catalytique en présence d'un complexe comportant un ligand chiral (Knowles, Noyori et Sharpless en 2001; List et MacMillan en 2021).

## I. Catalyse Et Cycle Catalytique

Comme étudié dans le chapitre précédent, l'interaction métal-ligand entraîne une modification de la densité électronique. L'effet de base est le transfert d'une partie de la densité électronique présente sur le ligand, de manière à former une liaison ligand-métal. Ce phénomène de donation entraîne simultanément un affaiblissement de liaison à l'intérieur du ligand. La réactivité du ligand est alors modifiée.

Ainsi les interactions décrites dans la figure suivante entraînent l'affaiblissement de la liaison simple du dihydrogène, ou de la liaison double d'un alcène.



Certains ligands ont une réactivité très modifiée par l'interaction avec un ion métallique, ce qui est à l'origine des propriétés catalytiques des complexes.

Application 1 Comment varie la multiplicité de la liaison du dihydrogène ou de la liaison carbone-carbone de l'éthène lors de l'établissement d'une interaction avec un ion métallique ?

Pour décrire convenablement les modifications induites sur le métal, nous allons développer des outils qui nous permettront ensuite de prévoir la réactivité des complexes, le cœur du problème des cycles catalytiques.

Un premier élément descriptif d'un métal est le nombre de ligands qui entourent l'ion métallique central.

Comme nous le verrons par la suite, il sera indispensable dans chaque cycle catalytique d'avoir une étape qui fait entrer le réactif dans la sphère de coordination du métal.

Comme les complexes comportent en pratique au maximum six ligands, cela suppose qu'un des ligands parte, si le complexe de départ est octaédrique.

### I.1. Nombre D'oxydation Du Métal

Une fois résolu ce problème d'approche du réactif, il faut se demander si l'ion métallique permet la formation de liaison métal-ligand. En effet dans certains cas il va falloir que l'ion métallique fournisse des électrons, ce qui n'est pas toujours possible. La faculté de céder ou non des électrons peut être quantifiée à l'aide du nombre d'oxydation ou degré d'oxydation.

#### ♥ Nombre d'oxydation du métal

Le **nombre d'oxydation** est la **charge de l'ion lorsqu'on retire les ligands**, en attribuant les électrons des liaisons métal-ligand aux ligands. Le nombre d'oxydation du métal est donc égal à la charge globale du complexe moins la somme des charges des ligands.

Autrement dit, les ligands étant formés d'atomes plus électronégatifs que le métal, le degré d'oxydation du métal est la charge qu'il porte lorsque les liaisons métal-ligand sont rompues en attribuant les électrons aux ligands.

Si la charge du ligand est simple à trouver pour les ligands les plus classiques, il arrive de tomber sur des ligands plus exotiques. Dans ce cas, pour trouver leur charge, il faut représenter le complexe et attribuer le doublet de la liaison M-L au ligand.

Application 2 Quel est le nombre d'oxydation du métal dans les complexes suivants :

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$   $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$  ?

Un complexe ne pourra fournir des électrons que si l'ion métallique central est à un faible nombre d'oxydation. Ce critère sera important pour la catalyse : si le complexe doit subir une réaction qui augmente son degré d'oxydation, il ne pourra le faire que si son degré d'oxydation initial est faible.

## I.2. Nombre D'électrons De Valence

Le dernier outil descriptif pour un complexe est le nombre d'électrons de valence. Un complexe octaédrique possède au plus 18 électrons, du fait du remplissage des orbitales moléculaires liantes et non liantes. Placer plus de 18 électrons conduit sauf exceptions à peupler une orbitale antiliante, ce qui est défavorable.

### ♥ Nombre d'électrons de valence

Pour dénombrer les électrons, il faut sommer :

- le nombre d'électrons de valence apportés par l'ion métallique central au degré d'oxydation déterminé,
- le nombre de ligands multiplié par deux, chaque liaison métal-ligand mettant en jeu deux électrons (le programme se limite à cette situation).

Attention !

S'ils sont présents, les électrons 4s doivent être comptés dans le nombre d'électrons de valence du métal.

Application 3 Quel est le nombre d'électrons de valence des complexes suivants :

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  ? Données :  $Z(\text{Rh}) = 45$  ;  $Z(\text{Pd}) = 46$ .

Un complexe qui possède 18 électrons de valence ne pourra que très difficilement créer une liaison supplémentaire avec un ligand potentiel. Il devra au préalable se séparer d'un de ses ligands, de manière à diminuer son nombre d'électrons de valence, pour pouvoir accueillir un nouveau ligand.

Ce critère complète le précédent fondé sur le degré d'oxydation.

## I.3. Structure D'un Cycle

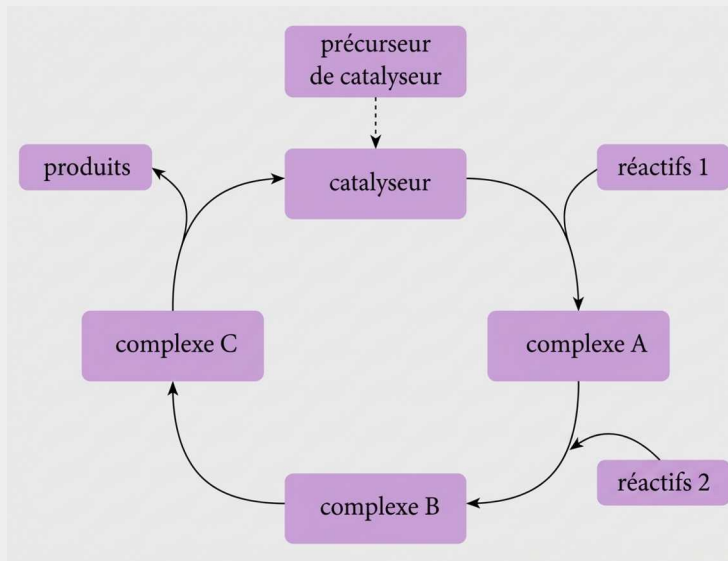
Pour traduire de manière succincte les transformations subies à la fois par le complexe dans son ensemble, et par les ligands, nous allons représenter par la suite des cycles catalytiques. Le caractère cyclique vient du fait que le catalyseur est une espèce régénérée en fin de réaction. Il peut donc réagir à nouveau, puis être régénéré, et ainsi de suite. Le cycle traduit donc **l'évolution du catalyseur**, le complexe de transition, **et non directement l'évolution des réactifs et des produits**.

Parfois ce n'est pas directement le catalyseur qui est introduit dans le milieu réactionnel, mais une autre espèce très proche qui va former le catalyseur. **Cette espèce est appelée précurseur de catalyseur**. La structure habituelle d'un cycle catalytique est représentée figure suivante (le nombre de complexes intermédiaires est variable d'un cycle à un autre).

Les complexes sont utilisés comme catalyseurs car ils accélèrent une réaction en mettant en contact les réactifs dans la sphère de coordination de l'entité centrale. Les réactifs constituent ainsi les ligands du complexe dont les propriétés électroniques sont modifiées par les phénomènes de donation et de rétrodonation.

## ♥ Le cycle catalytique

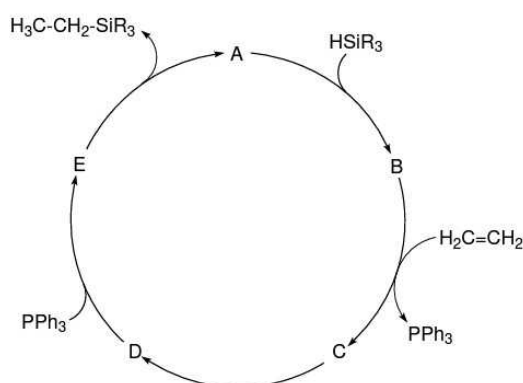
Un cycle catalytique est une **succession de réactions**, faisant intervenir un complexe en tant **qu'intermédiaire réactionnel**, afin de former le produit souhaité. La représentation cyclique met en évidence la **régénération du catalyseur**.



Application 4 Le précurseur de catalyseur est-il régénéré en fin de réaction ?

Il est possible d'obtenir l'équation bilan de la réaction catalysée à partir du cycle catalytique :

Pour trouver l'équation bilan de la réaction, il faut faire le bilan des entrées et sorties des composés organiques (ceux qui ne contiennent pas le métal de transition) dans le cycle principal et les éventuels cycles annexes.

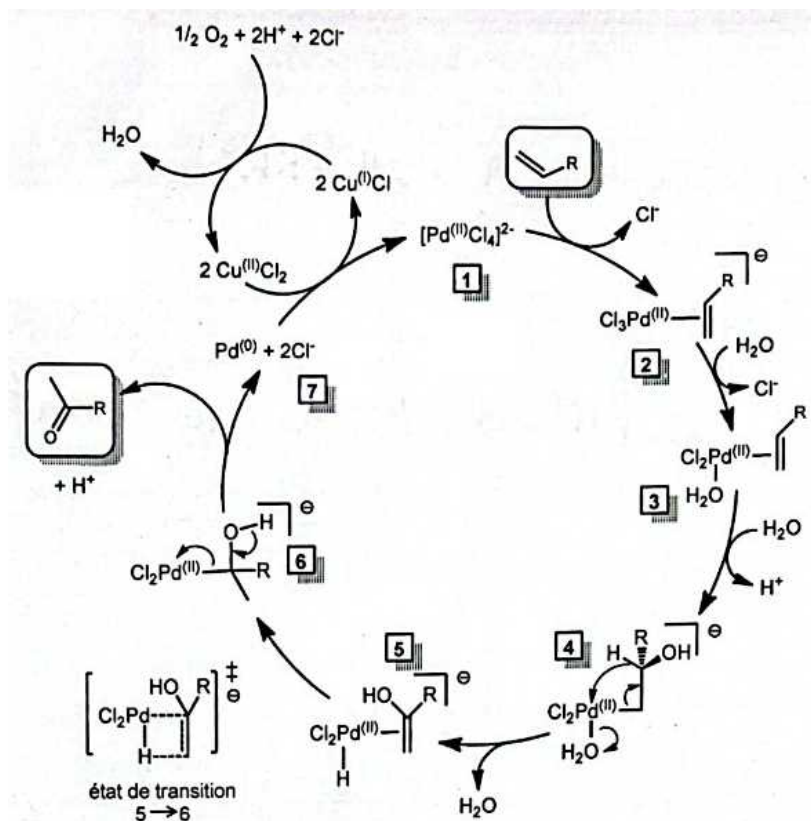


Pour le cycle ci-dessus, l'équation de réaction est :

### Application 5

Le cycle catalytique de l'oxydation de Wacker-Tsuji est représenté ci-dessous.

1. Quelle espèce est le catalyseur de l'oxydation de Wacker-Tsuji ?
2. Établir l'équation de la réaction à partir du cycle catalytique fourni.



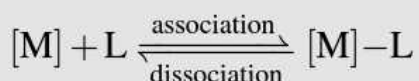
## II. Processus Élémentaires

Les cycles catalytiques mettant en jeu des complexes de métaux de transition peuvent faire intervenir un nombre variable de transformations, plus ou moins compliquées. Cependant, l'étude des cycles catalytiques a permis de montrer qu'en fait les transformations pouvaient se ramener à une succession de quelques processus élémentaires, que nous allons maintenant détailler.

### II.1. Association Et Dissociation

#### ♥ Association et dissociation

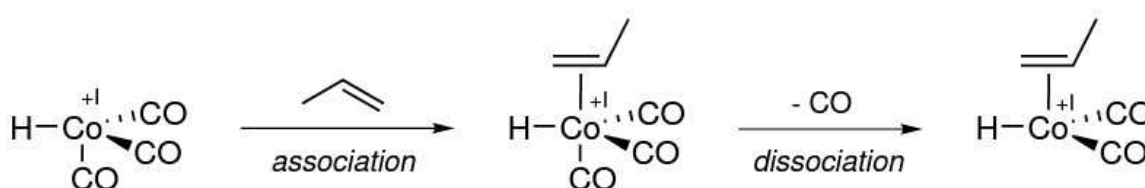
**L'association** (ou **complexation**) correspond à **l'ajout d'un ligand sur l'entité centrale** dont la sphère de coordination n'est pas saturée. La **dissociation** est la réaction inverse.



Un ligand est ajouté au métal donc le nombre total d'électrons de valence du complexe augmente de deux unités (les électrons apportés par le ligand) mais le nombre d'oxydation du métal ne varie pas au cours d'une association de ligand:

Au cours de l'association de ligand :  $\Delta N_{EV} =$  et  $\Delta no(M) =$  .

Au cours de la dissociation :  $\Delta N_{EV} =$  et  $\Delta no(M) =$  .



### II.2. Échange De Ligands

#### ♥ Echange de ligand

**L'échange de ligands** ou substitution de ligands est la plus simple des réactions envisageables. Il s'agit de **remplacer un ligand par un autre**.

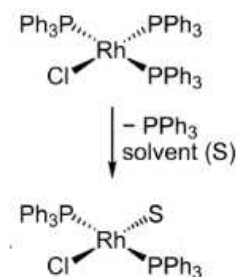
Au cours de cette transformation, le **nombre de liaisons métal-ligand ne varie pas**.

Le **degré d'oxydation** du métal  $\Delta no(M) =$  , et le **nombre d'électrons de valence**  $\Delta N_{EV} =$  .

Si le ligand porte une charge, la charge globale du complexe change.

Selon la configuration électronique dans le complexe, le mécanisme de la substitution peut être, à l'instar de la substitution nucléophile, associatif (complexation puis décomplexation, comme dans le mécanisme  $AN+E$ , voire concerté comme dans le  $S_N2$ ) ou dissociatif (décomplexation puis complexation comme dans le  $S_N1$ ).

Échange d'un ligand lors de l'activation du précurseur du catalyseur de Wilkinson



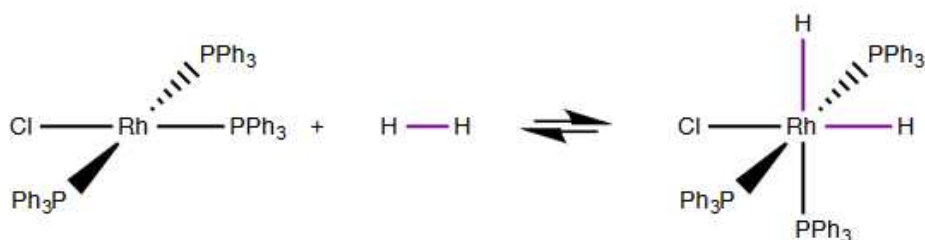
Dans certains cas, l'échange de ligand s'opère entre deux centres métalliques : tout se passe comme un ligand passait d'un centre métallique à un autre. On parle alors de transmétallation (terme non exigible dans le cadre du programme).

Transmétallation entre deux complexes, un de zirconium, l'autre de magnésium



### II.3. Addition Oxydante Et Élimination Réductrice

L'échange de ligands à lui seul ne permet pas d'expliquer la catalyse induite par les métaux de transition. Par exemple, le complexe de départ de la figure précédente est obtenu par la réaction d'équation indiquée figure suivante.



Nous pouvons observer qu'il y a une variation du nombre d'électrons impliqués dans les liaisons autour de l'ion métallique : les 2 électrons de la liaison hydrogène-hydrogène ne suffisent pas pour décrire les deux liaisons rhodium-hydrogène, soit 4 électrons. D'où viennent les deux électrons supplémentaires ?

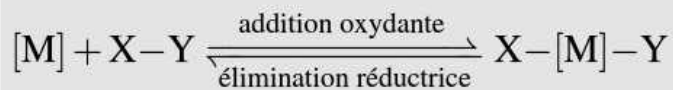
De l'ion métallique central ! La représentation peut être trompeuse puisqu'il n'est pas d'usage de représenter les doublets non liants sur les atomes métalliques. Cela vient certainement du fait que cette information est moins pertinente comme la règle de l'octet ne s'applique pas à ces éléments.

Pourtant le rhodium dans le réactif de la figure précédente est au degré d'oxydation +I, et possède donc 8 électrons de valence (la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion  $Rh^+$  est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^8$ ).

Application 6 Calculer le degré d'oxydation du rhodium dans le produit de la figure précédente.

## ♥ Addition oxydante et élimination réductrice

Au cours d'une **addition oxydante**, l'entité centrale du complexe **s'insère dans une liaison covalente**. L'**élimination réductrice** est la réaction inverse.



Au cours de l'addition oxydante :  $\Delta N_{EV} =$  et  $\Delta no(M) =$  .

Au cours de la dissociation :  $\Delta N_{EV} =$  et  $\Delta no(M) =$  .

Nous pouvons noter trois caractéristiques des réactions d'addition oxydante :

- 
- 
- 

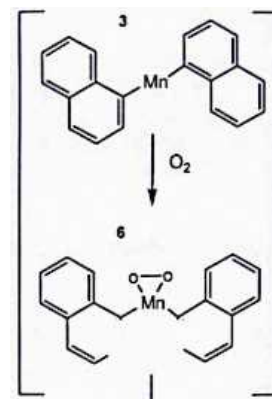
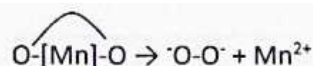
Les additions oxydantes sont favorisées lorsque le centre métallique présente un bas degré d'oxydation et moins de 18 électrons. À l'inverse, l'élimination réductrice est favorisée pour les complexes à fort no.

De nombreux composés X-X' peuvent donner lieu à des additions oxydantes ou être formés lors des éliminations réductrices :

- Le dihydrogène H-H
- Les alcanes R-H
- Les acides hydrohalogénés: H-X
- Les halogénoalcanes R-X
- Les peroxydes RO-OR'
- Les silanes Si-H...

Le ligand O<sub>2</sub> est un ligand neutre qui vient s'attacher au métal comme sur la figure contre.

Si on dissocie fictivement le complexe en attribuant les électrons au ligand, on obtient :

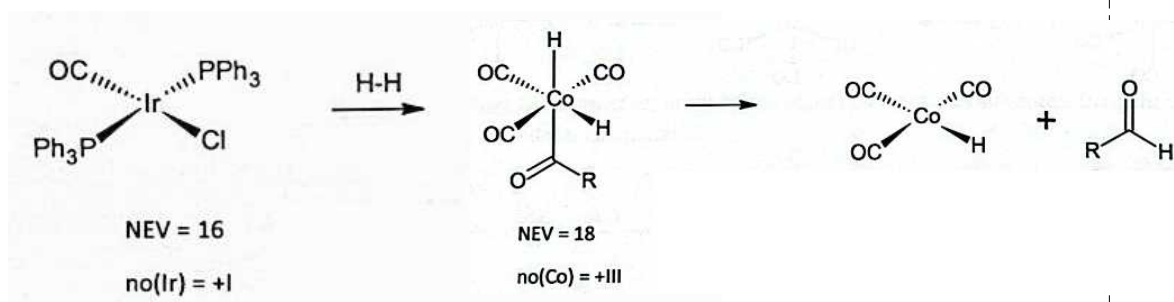


On remarque que le dioxygène apporte deux électrons au complexe (les deux électrons de la liaison O-O qui est rompue) et que le métal est oxydé avec un  $\Delta no(Mn) = +II$ .

L'addition d'un ligand O<sub>2</sub> est donc généralement une addition oxydante et son départ une élimination réductrice !

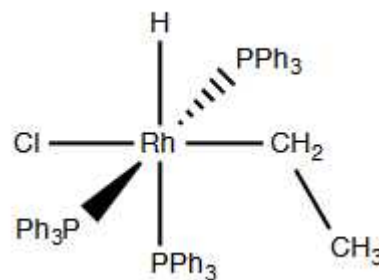
#### Application 7:

Nommer les réactions suivantes en justifiant à l'aide d'un calcul de la variation du NEV et du no du métal :



Le mécanisme des éliminations réductrices est souvent concerté (en une étape), ce qui impose certaines contraintes stéréochimiques : les deux ligands à éliminer doivent être en position relative cis, et non trans, les deux situations étant représentées pour les atomes d'hydrogène figure suivante.

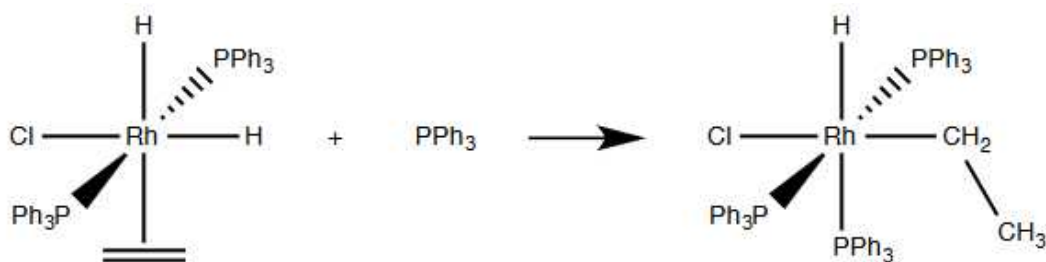
Application 8 Est-il possible de former un alcane par élimination réductrice sur le complexe suivant ?



#### II.4. Insertion Et Élimination Non Réductrice

L'addition oxydante et l'élimination réductrice mettent en jeu des transferts électroniques entre l'ion métallique central et les ligands. Cependant les complexes de métaux de transition sont utilisés en catalyse pour faire réagir ensemble deux molécules distinctes, la création de liaison métal-ligand n'étant alors pas un objectif en lui-même. L'ion métallique facilite cette réaction entre molécules, mais nous n'avons pour l'instant pas d'outil descriptif de la réaction entre deux ligands, qui est donc le chaînon manquant.

Le complexe représenté dans l'application précédente est un intermédiaire dans la réaction d'hydrogénation de l'éthène. Dans cette transformation, un atome d'hydrogène est ajouté sur chaque atome de carbone de l'éthène, la double liaison carbone-carbone étant rompue. Le complexe représenté est issu de la réaction entre un atome d'hydrogène et l'éthène coordonné, comme indiqué figure suivante.

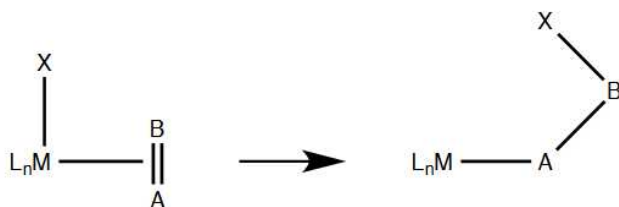


Nous pouvons observer deux changements dans cette transformation :

- le ligand éthène et un ligand hydrogène ont formé une chaîne éthyle,
- une molécule de triphénylphosphine est devenue ligand.

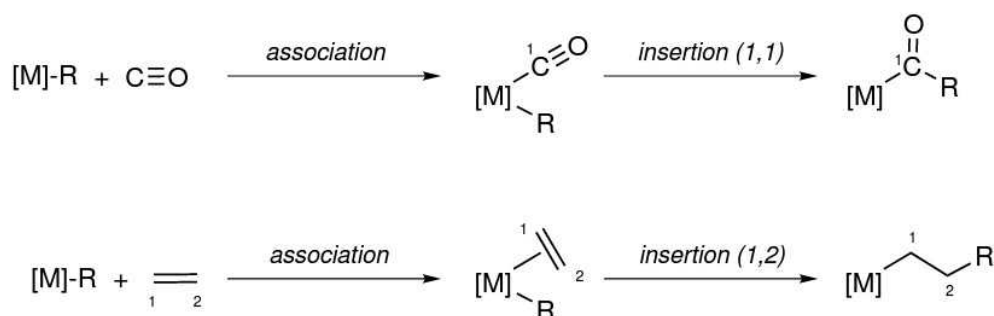
Nous allons nous focaliser sur la première réaction, la deuxième étant secondaire et logique d'après la première.

Dans la première partie de la transformation étudiée, la double liaison carbone-carbone est rompue, une liaison rhodium-hydrogène est rompue, une liaison carbone-hydrogène est formée et la liaison rhodium-éthène ne met en jeu qu'un seul atome de carbone au lieu de deux. **Ce processus est appelé insertion : l'éthène s'est inséré entre le rhodium et l'atome d'hydrogène.**



Cette étape diminue le nombre d'électrons de valence du complexe de deux unités, et diminue le nombre de ligands d'une unité. Pour stabiliser le produit, un autre ligand peut être ajouté. C'est ce qui explique la coordination d'une molécule de triphénylphosphine dans l'exemple.

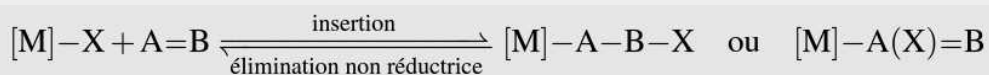
Il est précisé insertion (1,2) jusqu'à présent car d'autres insertions sont possibles. Le bilan de l'insertion (1,1), courante avec comme ligand le monoxyde de carbone, est représenté figure suivante. (1,1) et (1,2) se réfèrent donc aux positions relatives vis-à-vis du ligand A — B (A étant numéroté 1). De la même manière le sphère de coordination est souvent complétée par l'ajout d'un sixième ligand à la suite de l'insertion (1,1).



Pour les insertions (1,1) comme pour les insertions (1,2), il est nécessaire que les deux ligands soient en position cis l'un vis-à-vis de l'autre. Les réactions inverses, appelées désinsertions, sont possibles.

### ♥ Insertion et élimination non réductrice (ou désinsertion)

Lors d'une **insertion**, une **molécule insaturée** A=B s'insère dans une **liaison** (M)-X. L'**élimination** non réductrice est la réaction inverse.



On distingue deux types d'insertion : L'insertion 1,1 et l'insertion 1,2

Le ligand CO donne toujours lieu à des insertions 1,1 tandis que les alcènes donnent toujours lieu à des insertions 1,2.

Le processus comporte deux étapes:

- L'incorporation du ligand A=B dans la sphère de coordination du centre métallique (association de ligand ( $\Delta N_{EV} =$  ;  $\Delta n_o =$  ))
- La migration du groupement X du centre métallique vers le ligand insaturé A=B ( $\Delta N_{EV} =$  ;  $\Delta n_o =$  ). L'étape de migration laisse un site potentiel de coordination vacant qui est généralement rapidement occupé par un autre ligand.

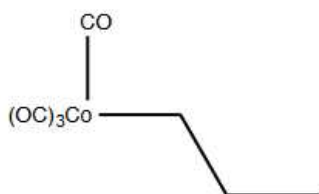
Au cours d'une insertion (et d'une élimination non réductrice):  $\Delta N_{EV} =$  et  $\Delta n_o (M) =$  .

L'insertion de CO ou d'un alcène est rendue possible par la modification de leur réactivité due à la complexation. En particulier, leur électrophilie est augmentée par donation  $\sigma$  et rétrodonation  $\pi$ .

| Ligand                    | libre                                                                                             | complexé                                                                                                        |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CO                        | $\begin{array}{c} \ominus \\   \\ \text{C} \equiv \text{O} \oplus \end{array}$ <i>nucléophile</i> | $\begin{array}{c} \ominus \oplus \\   \\ [\text{M}] - \text{C} \equiv \text{O} \end{array}$ <i>électrophile</i> |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | $\text{nucléophile} \begin{array}{c} \searrow \\ \parallel \\ \searrow \end{array}$               | $\text{électrophile} \begin{array}{c} \overrightarrow{\parallel} \\ \overrightarrow{\parallel} \end{array}$     |

#### Application 9

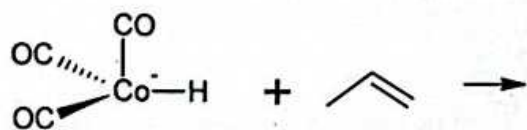
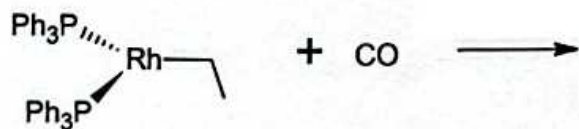
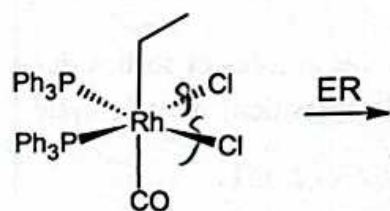
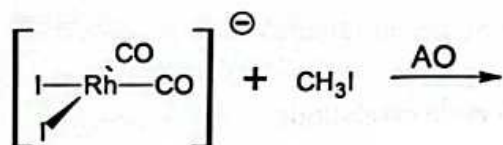
Quel est le produit obtenu par insertion (1,1) sur le complexe suivant ?



(la stabilisation du complexe final par l'ajout d'un nouveau ligand est omise)

#### Application 10

Donner les produits des étapes élémentaires suivantes. Dans chaque cas, préciser la variation du degré d'oxydation du métal.



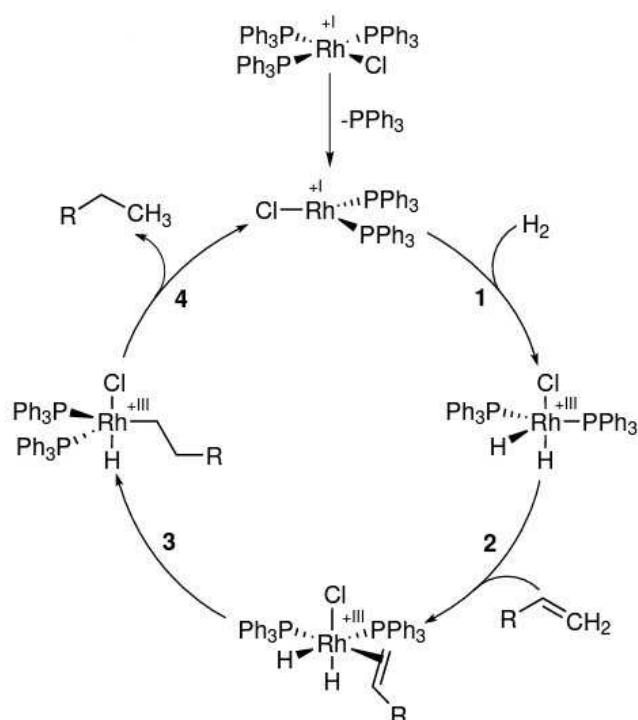
### III. Analyses De Cycles

#### III.1. Hydrogénation Des Alcènes En Catalyse Homogène

L'hydrogénation des alcènes est un procédé utilisé notamment en pétrochimie pour transformer des **alcènes en alcanes** (composés moins volatils). Le procédé a été mis au point à la fin du XIX siècle par Sabatier (prix Nobel de chimie 1912). Ce procédé utilise un catalyseur hétérogène : le nickel.

Le développement de l'hydrogénation des alcènes par **catalyse homogène** a été réalisé dans les années 1960 par Wilkinson (prix Nobel de chimie 1973) à l'aide d'un **catalyseur au rhodium** dont le précurseur est appelé « **catalyseur de Wilkinson** ».

#### Application 11



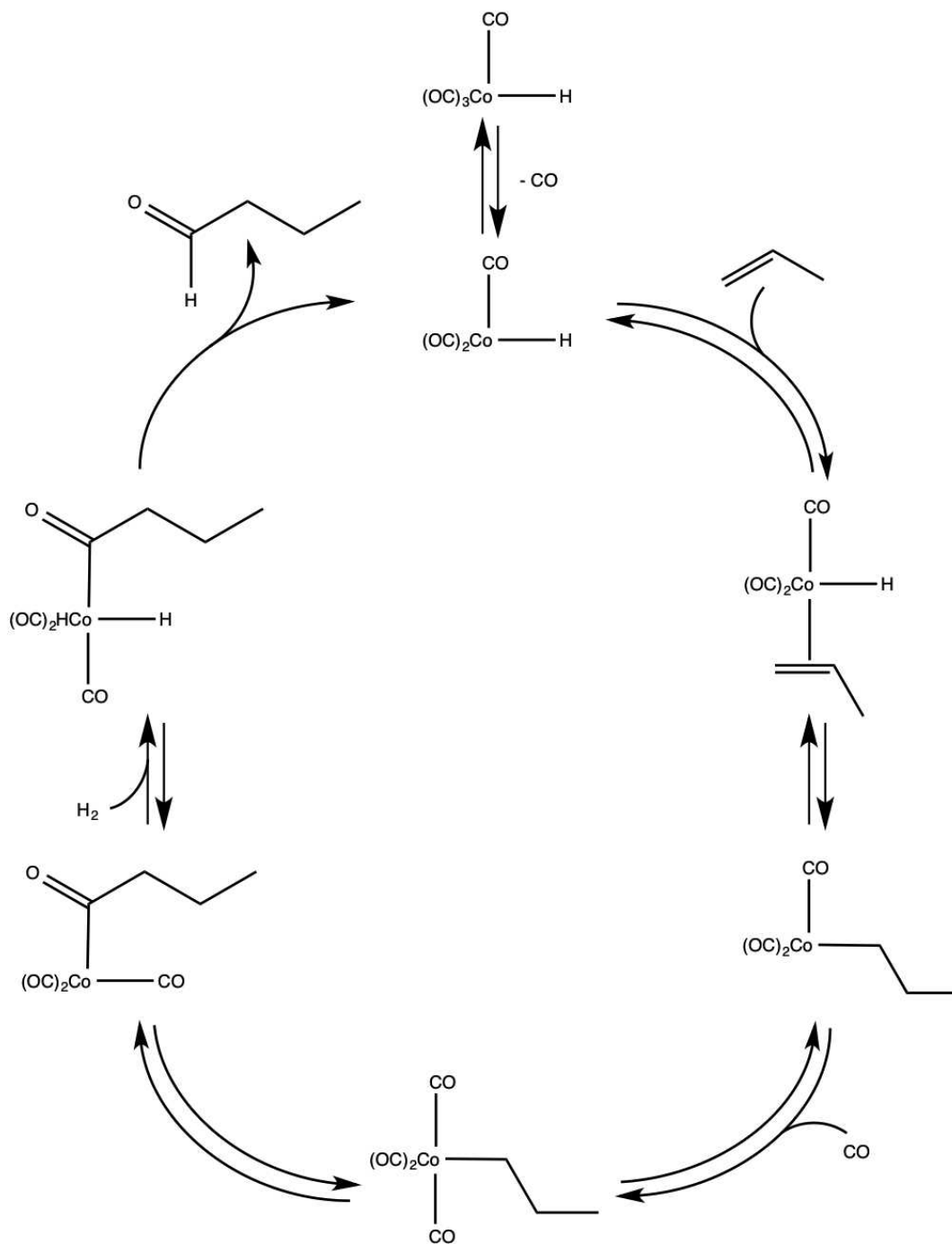
1. Identifier le catalyseur et le précurseur de catalyseur.
2. Pour chaque complexe, déterminer son nombre d'électrons de valence et le nombre d'oxydation du métal.
3. Nommer les différentes étapes élémentaires.
4. Quelle est l'équation bilan de la réaction ?

#### III.2. Hydroformylation / Procédé Oxo

Le deuxième cycle catalytique que nous allons étudier sert à former des aldéhydes à partir d'alcènes par une réaction appelée hydroformylation. Divers procédés existent dans l'industrie, nous allons nous limiter à la méthode historique, dite de Roelen, mettant en jeu le cobalt ( $Z = 27$ ).

L'avantage de ce procédé, outre le fait qu'il permet de former un aldéhyde à partir d'un alcène, produit de la pétrochimie, est sa sélectivité : l'aldéhyde de chaîne carbonée linéaire est majoritaire (jusqu'à 92 % avec certains procédés industriels sous 50 bars de  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ).

## Application 12

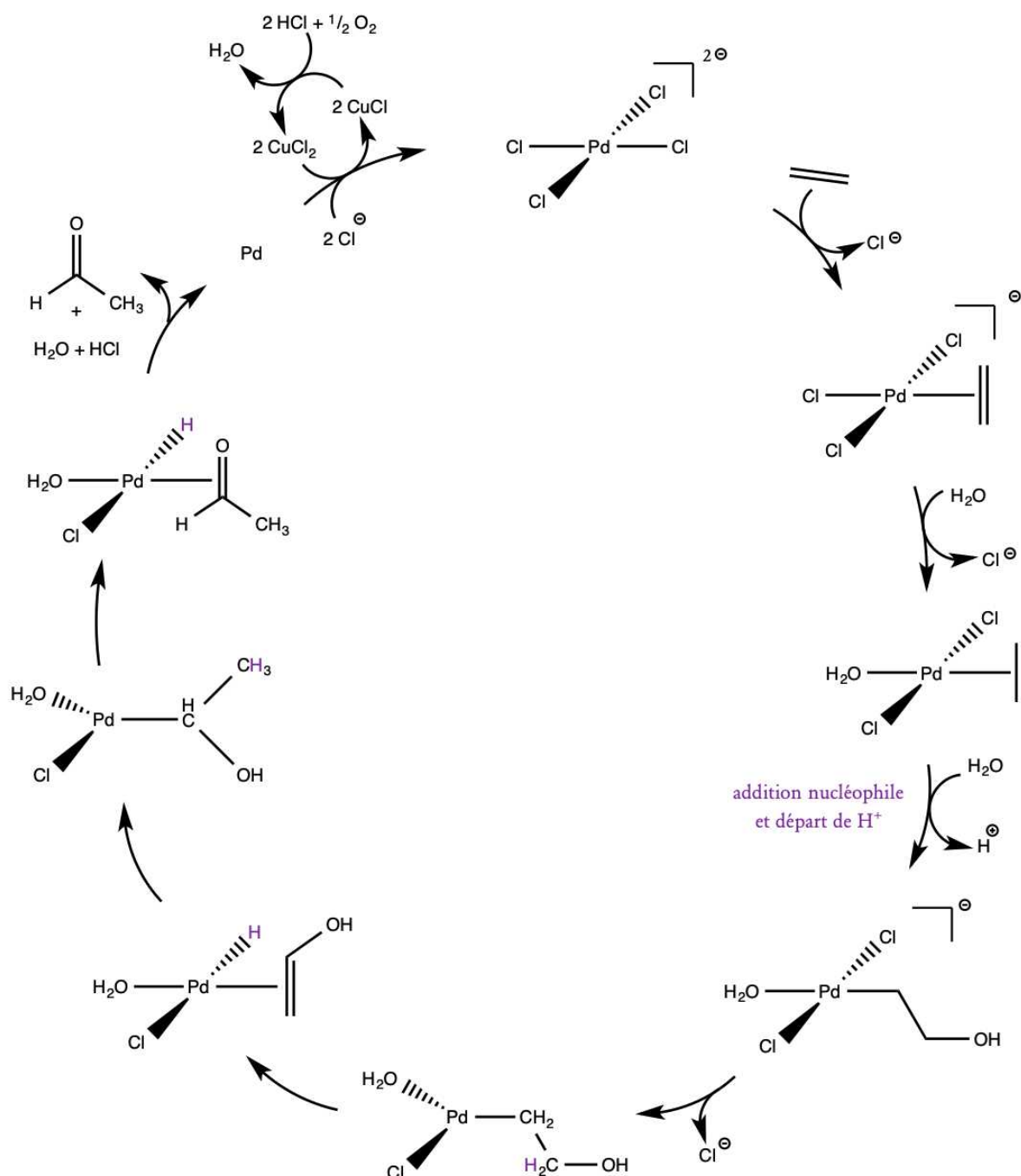


1. Identifier le catalyseur et le précurseur de catalyseur.
2. Pour chaque complexe, déterminer son nombre d'électrons de valence et le nombre d'oxydation du métal.
3. Nommer les différentes étapes élémentaires.
4. Quelle est l'équation bilan de la réaction ?

### III.3. Procédé Wacker

Le dernier cycle que nous allons aborder est plus compliqué, puisque le cycle catalytique est couplé à un cycle rédox. L'enjeu étant d'oxyder le palladium (0) ( $Z = 46$ ) pour reformer le catalyseur. Cette oxydation peut thermodynamiquement être effectuée par le dioxygène de l'air, mais est lente, d'où l'utilisation d'un médiateur à base de cuivre pour contourner cette limite cinétique. Le **procédé Wacker** permet de former de l'éthanal à partir de l'éthène, ce qui répond à un fort besoin industriel : plus de 4 millions de tonnes produites en 2000.

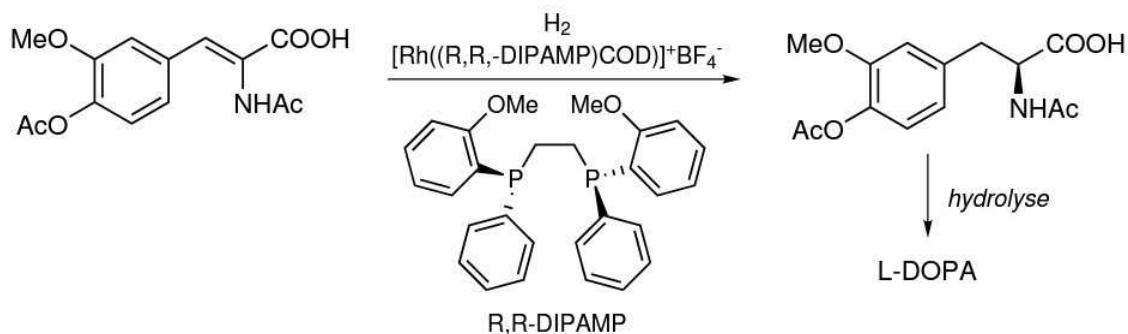
#### Application 13



1. Identifier le catalyseur et le précurseur de catalyseur.
2. Pour chaque complexe, déterminer son nombre d'électrons de valence et le nombre d'oxydation du métal.
3. Nommer les différentes étapes élémentaires.
4. Quelle est l'équation bilan de la réaction ?

### III.4. L-DOPA

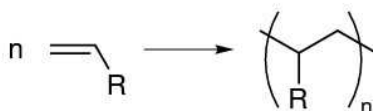
En 1968, Knowles développe l'**hydrogénation catalytique asymétrique** qui a permis la synthèse de la L-DOPA, un médicament contre la maladie de Parkinson.



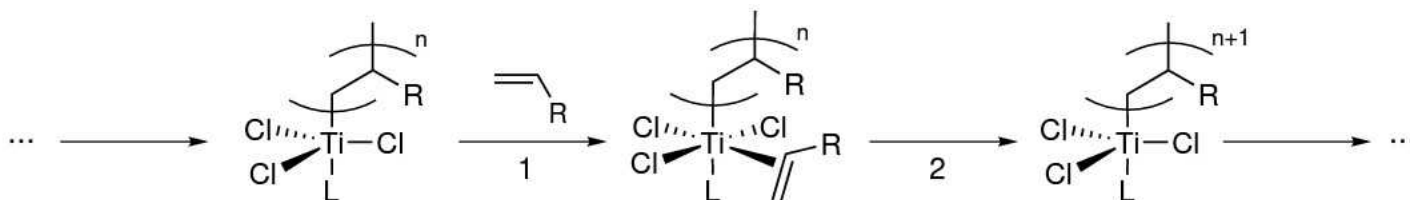
L'utilisation d'un ligand chiral favorise l'insertion sur une des faces de l'alcène.

### III.5. Polymérisation Des Alcènes : Le Procédé Ziegler-Natta

La **synthèse de macromolécules vinyliques** à partir d'alcènes a permis à Ziegler et Natta d'obtenir le prix Nobel en 1963.



Ci-dessous est présentée une étape d'élongation de la chaîne de la macromolécule, sans tenir compte des étapes d'initiation et de terminaison.



- *Étape 1* : **association** de l'alcène.
- *Étape 2* : **insertion** (1,2) de l'alcène dans la chaîne du polymère en croissance.

Les étapes 1 et 2 se répètent sur un complexe dont la chaîne du ligand est de plus en plus longue. Ce procédé appelé procédé Ziegler-Natta, est utilisé aujourd'hui pour la **synthèse du polyéthylène**.

