

## ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPLEXES

### Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Cycles catalytiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>étapes d'association et de dissociation, d'addition oxydante et d'élimination réductrice, d'insertion et d'élimination ;</li> <li>catalyseurs et précurseurs de catalyseur.</li> </ul> <p>Hydrogénation en catalyse homogène. Polymérisation des alcènes par coordination.</p>	<p>Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique.</p> <p>Reconnaître la nature d'une étape dans un cycle catalytique.</p> <p>Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés.</p> <p>Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis.</p> <p>Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné.</p> <p>Déterminer la structure de l'alcène permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.</p>

#### Pré-requis :

▷ Complexes métalliques en solution aqueuse (SOLAQ1).

#### Aux concours ces dernières années :

 *À l'écrit* : Souvent, au milieu d'un sujet de chimie organique.

\* 2024 : CCINP, Centrale.

\* 2022 : e3a, CCINP, Centrale-Supélec et X-ENS.

\* 2023 : ENS Lyon et Mines-Ponts.

 *À l'oral* : parfois, mais moins souvent.

### Plan du cours

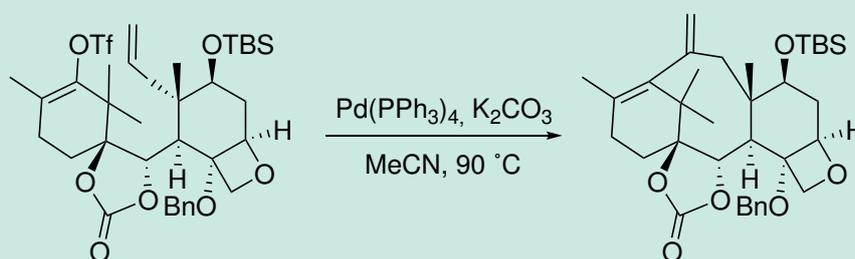
<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>I. Cycles catalytiques</b>	<b>3</b>
I.1 Présentation des cycles catalytiques . . . . .	3
I.2 Actes élémentaires d'un cycle . . . . .	6
<b>II. Applications</b>	<b>14</b>
II.1 Hydrogénation des alcènes . . . . .	14
II.2 Polymérisation des alcènes . . . . .	16
<b>Synthèse</b>	<b>19</b>

## Introduction

Lorsque les complexes ont été présentés, leurs applications ont été évoqués notamment celles en chimie organique. En effet, l'utilisation des complexes dits organométalliques (où il existe une liaison métal-carbone) a révolutionné la synthèse organique de par la capacité de réaliser des assemblages interdits par les règles classiques mais aussi par la haute sélectivité engendrée. C'est cette « nouvelle » chimie organique que nous étudions dans ce chapitre. Les prix NOBEL associés à ce développement ont été nombreux : ZIEGLER et NATTA en 1963, WILKINSON en 1973, GRUBBS, SCHROK et CHAUVIN en 2005.

### Application 1 : observations

Observer l'exemple suivant.



Le groupement  $-OTf$  signifie  $-O-SO_2-CF_3$ .

- Identifier les liaisons créées et rompues.
- Indiquer à quelle catégorie cette réaction pourrait sembler appartenir. Pourquoi n'est-ce pas le cas en réalité?
- Commenter les réactifs et conditions opératoires utilisées.

.....

.....

.....

.....

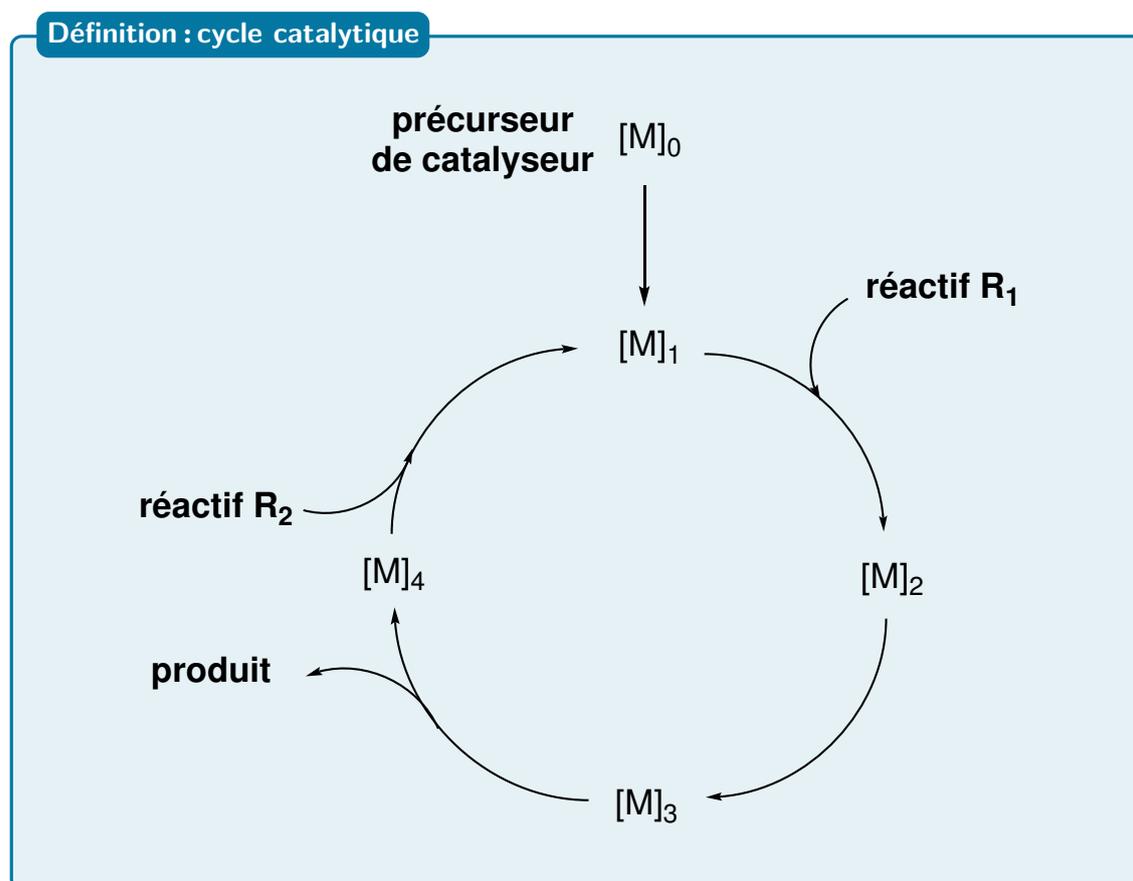
.....

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier les mécanismes en jeu pour ce type de réaction. Dans tout le chapitre, il s'agit de se placer « du point de vue » du catalyseur. C'est-à-dire que notre référentiel n'est plus le substrat subissant la réaction à proprement parler mais le catalyseur, qui, dans le présent chapitre est un complexe métallique (*cf.* chapitre SOLAQ1).

# I. Cycles catalytiques

## I.1 Présentation des cycles catalytiques

Un cycle catalytique est une succession de réactions appelées **processus élémentaires**, faisant intervenir des complexes des métaux de transition comme **intermédiaires réactionnels** et permettant la transformation de réactifs en produits avec régénération de l'espèce catalytique (d'où le nom de cycle).



Le complexe catalytique peut être généré *in situ* à partir d'un **précurseur de catalyseur**. Ce précurseur n'a *a priori* pas de propriétés catalytiques intéressantes. Il n'est **pas régénéré**.

Au cours du processus, les réactifs viennent complexer l'entité du bloc *d* (« métal »). Ainsi, l'efficacité catalytique des complexes réside dans :

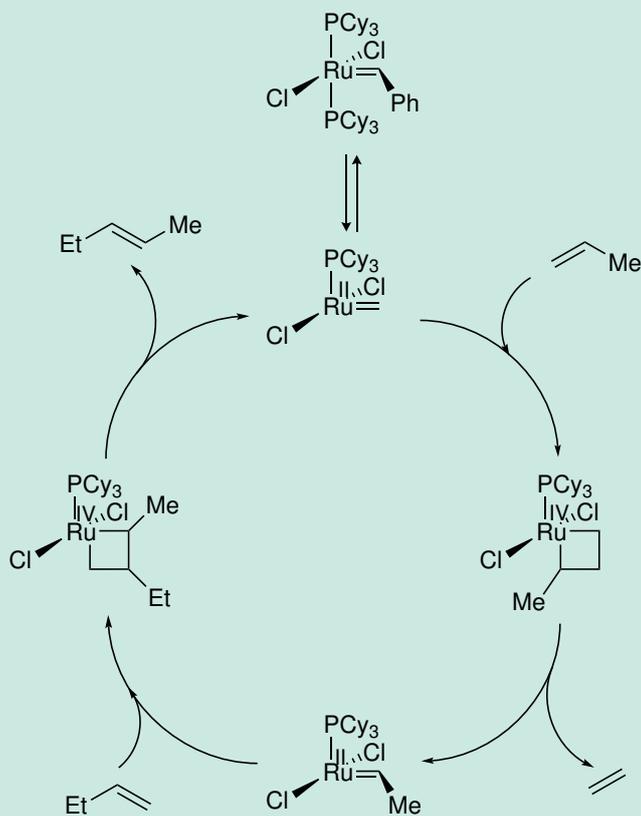
- le rapprochement des réactifs qui se retrouvent dans la sphère de coordination du complexe. En effet, la vitesse de la réaction vaut  $v = k [R_1] [R_2]$  et  $R_1$  et  $R_2$  sont grandes au sein de la sphère de coordination;
- la modification des propriétés électroniques des réactifs sous l'effet des transferts d'électrons avec le métal (donation  $\sigma$ , donation  $\pi$ , rétro-donation  $\pi$ ).

### I.1.a Équation de réaction

L'équation de la réaction est obtenue en considérant uniquement les **réactifs** (les **entrées du cycle**) et les **produits** (les **sorties du cycle**).

#### ✍ Application 2 : bilan de réaction

Voici un cycle catalytique :



- ▣ Identifier le précurseur de catalyseur et le catalyseur.
- ▣ Déterminer l'équation de la réaction.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

### I.1.b Nombre d'oxydation

Au cours de la réaction, le catalyseur est amené la plupart du temps à changer de nombre d'oxydation. C'est la raison pour laquelle il faut savoir calculer ces nombres. Les étapes qui suivent dans le cours n'en seront que facilitées.

#### Méthode 1 : calculer le nombre d'oxydation de l'entité centrale d'un complexe

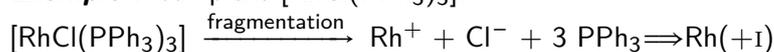
Pour calculer le nombre d'oxydation de l'entité centrale dans un complexe, il faut **fragmenter chacune des liaisons** qui relie le métal à ses ligands, en **attribuant au ligand le doublet d'électrons** engagé dans la liaison.

Le ligand peut alors partir de l'entité en étant :

- **chargé négativement** (exemples :  $Cl^-$ ,  $CH_3^-$ ,  $H^-$ ), auquel cas le métal se voit attribuer une **charge positive** ;
- **neutre** (exemples :  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2C=CH-CH_3$ ), auquel cas le métal **ne voit pas sa charge modifiée** (ces ligands n'ont aucune influence sur le nombre d'oxydation du métal).

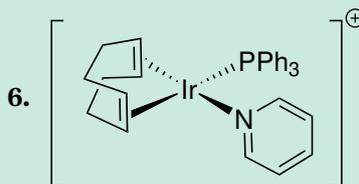
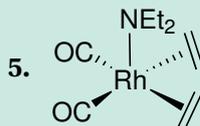
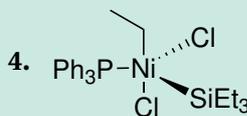
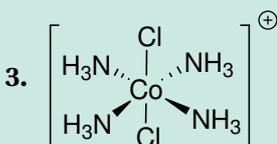
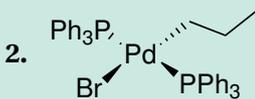
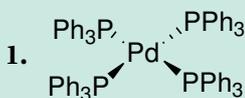
Le nombre d'oxydation de l'entité centrale est alors égal à sa **charge une fois la fragmentation réalisée**. Attention, il ne faut pas oublier de tenir compte de la **charge formelle globale** de l'entité avant fragmentation si elle en a une.

**Exemple :** complexe  $[RhCl(PPh_3)_3]$ .



#### Application 3 : nombres d'oxydation

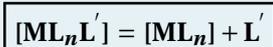
Calculer le nombre d'oxydation de l'entité centrale dans les complexes suivants :





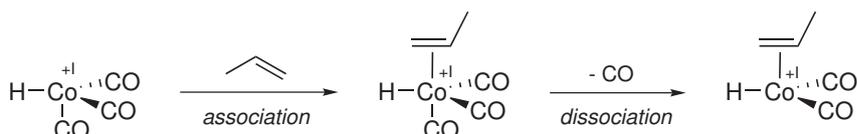
### Définition : dissociation de ligand

La **dissociation** correspond au **retrait** d'un ligand de l'entité centrale.



C'est la **réaction inverse** de l'association.

### Exemple :



### Application 4 : variation du nombre d'oxydation lors d'une a/d

➤ Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt pour chacun des trois complexes de l'exemple précédent. Commenter.

.....

.....

.....

.....

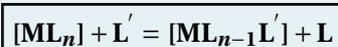
### Propriété : variation du nombre d'oxydation

Lors d'une **association** ou d'une **dissociation**, il n'y a **pas de changement du nombre d'oxydation** de l'entité centrale.

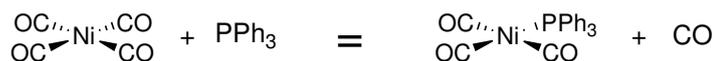
## 1.2.b Échange de ligand

### Définition : échange de ligand

L'**échange** (ou **substitution**) de ligand correspond au **remplacement** d'un ligand par un autre ligand.



**Exemple :**



#### ✍ Application 5 : variation du nombre d'oxydation lors d'un EL

➤ Déterminer le nombre d'oxydation du nickel pour chacun des deux complexes de l'exemple précédent. Commenter.

.....

.....

.....

.....

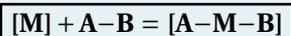
#### Propriété : variation du nombre d'oxydation

Lors d'un **échange de ligand**, il n'y a **pas de changement du nombre d'oxydation** de l'entité centrale.

### 1.2.c Addition oxydante

#### Définition : addition oxydante

Au cours d'une **addition oxydante**, l'entité centrale du complexe s'insère dans une liaison covalente.

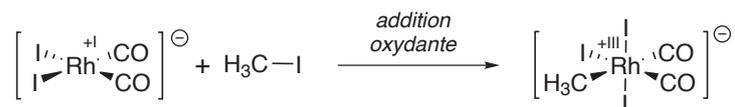


C'est en général au cours de cette étape que les réactifs se coordinent à l'entité centrale.

Les liaisons A-B principalement concernées sont :

- le dihydrogène H<sub>2</sub> ;
- les liaisons X<sub>2</sub> avec X=Cl, Br, I ;
- les liaisons C-X notamment Ph-X classiquement ;
- les liaisons C-H (on parle alors de « CH activation », ce qui est un enjeu du moment en chimie de coordination).

**Exemple :**



#### Application 6 : variation du nombre d'oxydation lors d'une AO

▣ Déterminer le nombre d'oxydation du rhodium pour chacun des deux complexes de l'exemple précédent. Commenter.

.....

.....

.....

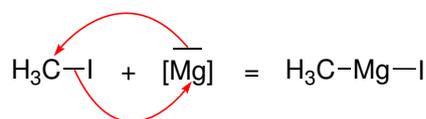
.....

#### Propriété : variation du nombre d'oxydation

Au cours d'une **addition oxydante**, le nombre d'oxydation de l'entité centrale **augmente de deux unités**.

Lors d'une addition oxydante, deux nouvelles liaisons M-L se forment. Comme ces liaisons sont plutôt polarisées sur les ligands, l'addition oxydante correspond à un **transfert de deux électrons** du métal vers le ligand.

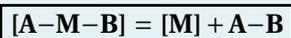
**Exemple :** une addition oxydante déjà rencontrée l'an dernier.



### I.2.d Élimination réductrice

#### Définition : élimination réductrice

Au cours d'une **élimination réductrice**, une liaison covalente se forme entre deux ligands qui se désinsèrent de la sphère de coordination du complexe.



C'est la réaction **inverse** de l'addition oxydante.

Lors d'une élimination réductrice, le métal récupère des électrons initialement localisés sur les ligands.

**Exemple :**



#### Application 7 : variation du nombre d'oxydation lors d'une ER

➤ Déterminer le nombre d'oxydation du rhodium pour chacun des deux complexes de l'exemple précédent. Commenter.

.....

.....

.....

.....

#### Propriété : variation du nombre d'oxydation

Au cours d'une **élimination réductrice**, le nombre d'oxydation de l'entité centrale **diminue de deux unités**.

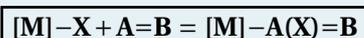
## I.2.e Insertion d'un ligand

### Définition : insertion non réductrice

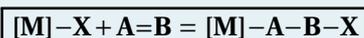
Au cours d'une **insertion**, une molécule insaturée  $A=B$  s'insère dans une liaison  $[M]-X$ .

Il existe deux types d'insertion :

- insertion 1,1 :

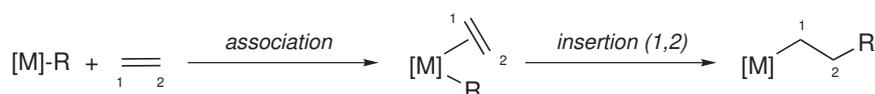
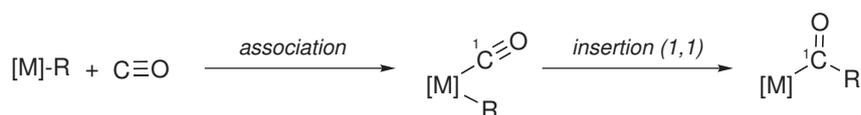


- insertion 1,2 :



Cette étape ne concerne que les **ligands insaturés** : carbonyle (**monoxyde de carbone** CO) et les ligands **alcènes**.

### Exemples :



### Propriété : variation du nombre d'oxydation

Au cours d'une **insertion**, le **nombre d'oxydation** de l'entité centrale **ne varie pas**.

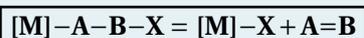
La réactivité du ligand est alors fortement modifiée (et c'est bien le but!). En effet, la donation  $\sigma$  du ligand vers le métal contribue à augmenter l'électrophilie du ligand. C'est également le cas de la rétro-donation  $\pi$  du métal vers une OM antiliante du ligand.

ligand	libre	complexé
CO	$\begin{array}{c} \ominus \\   \\ C \equiv O \\   \\ \oplus \end{array}$ <i>nucléophile</i>	$[M]-\begin{array}{c} \ominus \\   \\ C \equiv O \\   \\ \oplus \end{array}$ <i>électrophile</i>
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{nucléophile} \\ \searrow \quad \swarrow \\    \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{électrophile} \\ \overleftarrow{\quad} \quad \overrightarrow{\quad} \\ [M]-   \end{array}$

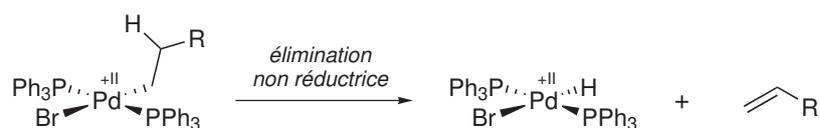
## I.2.f Élimination non réductrice d'un ligand

### Définition : élimination non réductrice

Au cours d'une **élimination non réductrice**, une **molécule insaturée** est créée deux atomes au sein de la sphère de coordination.



**Exemple :**



### Propriété : variation du nombre d'oxydation

Au cours d'une **élimination non réductrice**, le **nombre d'oxydation** de l'entité centrale **ne varie pas**.

### Erreur classique

Ne pas confondre **élimination** (no constant) et **élimination réductrice** (no diminue de 2)!

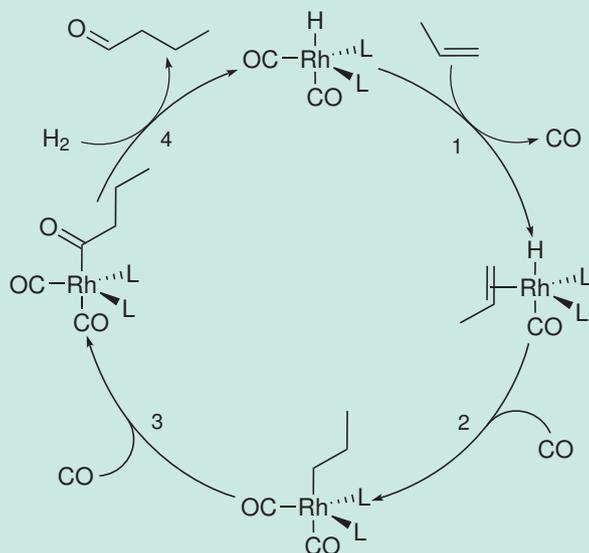
## I.2.g Bilan

Bon, on est d'accord, cela commence à faire beaucoup de choses à retenir. Résumons :

$\Delta no$	processus élémentaire (nom de code)	
+II	addition oxydante (AO)	
0	insertion (Ins) élimination non réductrice (ENR) association (A)	dissociation (D) échange de ligands (EL)
-II	élimination réductrice (ER)	

### Application 8 : hydroformylation

L'hydroformylation permet de synthétiser un aldéhyde à partir d'un alcène grâce à un complexe métallique. Ce procédé, aussi appelé procédé oxo, est utilisé pour la synthèse industrielle du butanal. On étudie le cycle catalytique de la réaction.



1. Donner l'équation bilan de la réaction.
2. Identifier les étapes 1, 2 et 3 du cycle. Si nécessaire, les étapes peuvent être décomposées en deux sous-étapes.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

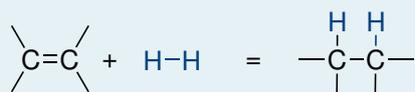
.....

## II. Applications

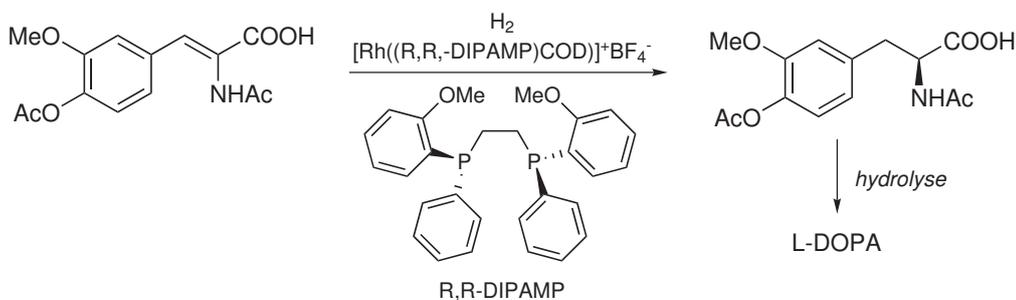
### II.1 Hydrogénation des alcènes

L'**hydrogénation des alcènes** est un procédé utilisé notamment en **pétrochimie** pour transformer des alcènes en alcanes. Le développement de l'hydrogénation des alcènes par catalyse homogène est plutôt récente : elle date des **années 1960** et WILKINSON a été récompensé d'un prix NOBEL pour ses travaux.

#### Bilan de réaction : hydrogénation des alcènes (rappel)



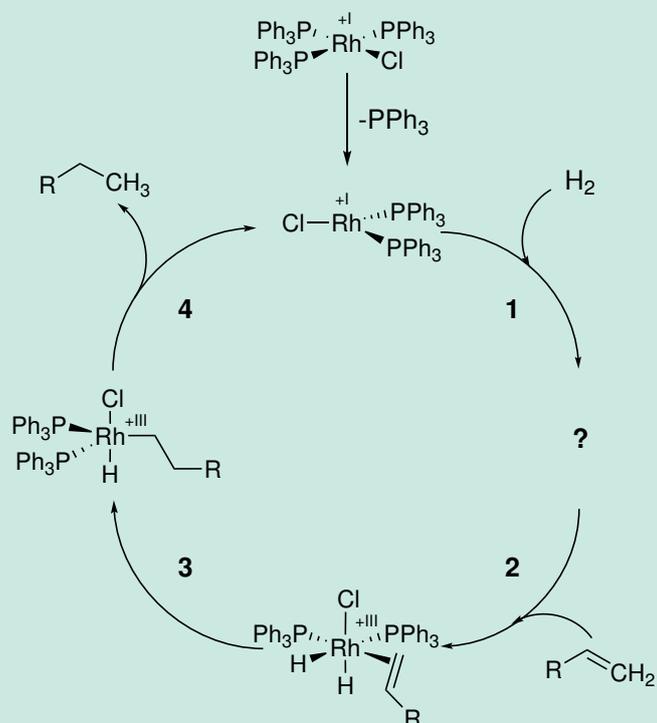
#### Exemple :



Dans l'exemple précédent, un ligand chiral est utilisé afin de favoriser l'insertion sur une des faces de l'alcène, ce qui permet d'obtenir une hydrogénation asymétrique.

**Application 9 : hydrogénation de Wilkinson (grand classique)**

Le cycle associé à l'hydrogénation des alcènes en catalyse homogène est donné ci-dessous.



1. Identifier le précurseur ainsi que le catalyseur.
2. Écrire l'équation de la réaction.
3. Identifier le complexe manquant dans ce cycle.
4. Identifier la nature de chaque étape de ce cycle.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## II.2 Polymérisation des alcènes

Un des exemples d'utilisation de catalyseur organométallique présentant des applications industrielles majeures est le catalyseur de ZIEGLER-NATTA dans le cadre de la **polymérisation des alcènes**.

### Bilan de réaction : polymérisation des alcènes

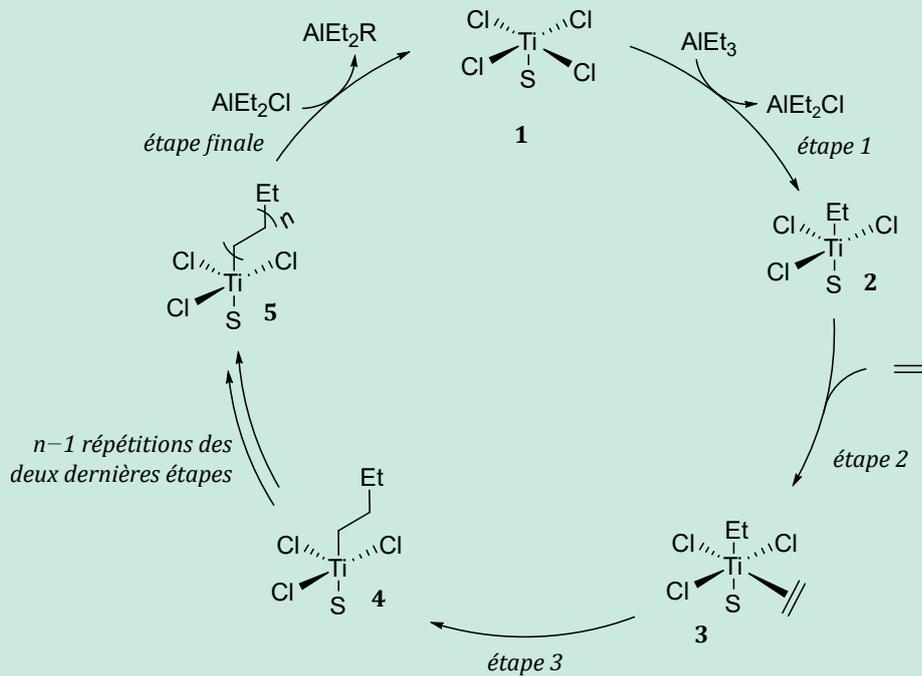
La **polymérisation des alcènes** par le procédé ZIEGLER-NATTA permet d'obtenir des **polymères vinyliques** à partir d'**alcènes terminaux** :



Les complexes utilisés pour cette catalyse sont à base de titane et d'aluminium.

**Application 10 : procédé Ziegler-Natta (grand classique)**

Le cycle catalytique du procédé ZIEGLER-NATTA est représenté ci-après.



1. Donner le nom des étapes 1, 2 et 3 du cycle.
2. Donner l'équation de la réaction.
3. Expliciter le groupement R du  $\text{AlEt}_2\text{R}$ .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

# SYNTHÈSE

## Les « savoirs »

- ☞ Définir un cycle catalytique en donnant le schéma général.
- ☞ Association de ligand : définition et variation du nombre d'oxydation.
- ☞ Dissociation de ligand : définition et variation du nombre d'oxydation.
- ☞ Échange de ligand : définition et variation du nombre d'oxydation.
- ☞ Addition oxydante : définition et variation du nombre d'oxydation.
- ☞ Élimination réductrice : définition et variation du nombre d'oxydation.
- ☞ Insertion : définition et variation du nombre d'oxydation.
- ☞ Élimination non réductrice : définition et variation du nombre d'oxydation.
- ☞ Bilan de l'hydrogénation catalytique des alcènes (rappel).
- ☞ Bilan de la polymérisation des alcènes.

## Les « savoir-faire »

- ⚡ Pour un cycle donné : calcul du nombre d'oxydation des complexes dans chaque étape, nom de chacune des étapes, écriture de l'équation de réaction.
- ⚡ Hydrogénation catalytique des alcènes par WILKINSON (cycle fourni) : calcul du nombre d'oxydation, écriture de l'équation de réaction, nature de chaque étape.
- ⚡ Polymérisation des alcènes par ZIEGLER et NATTA : calcul du nombre d'oxydation, écriture de l'équation de réaction, nature de chaque étape.