

# Cours 13 : CATALYSE HETEROGENE ET HOMOGENE

## Table des matières

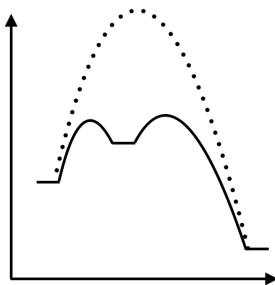
<b>1 Principe de la catalyse</b>	<b>2</b>
1.1 Présentation . . . . .	2
Catalyseur : . . . . .	2
Principe de la catalyse : . . . . .	2
1.2 Exemple de l'hydrogénation . . . . .	2
Nécessité d'une catalyse : . . . . .	2
1.3 Catalyse homogène et hétérogène : . . . . .	2
Définition : . . . . .	2
Avantages et inconvénients : . . . . .	2
<b>2 Hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène :</b>	<b>3</b>
Résultats expérimentaux : . . . . .	3
Stéréochimie : . . . . .	3
Conditions de réactions - Chimiosélectivité : . . . . .	3
Mécanisme de la réaction : . . . . .	3
<b>3 Catalyse homogène :</b>	<b>4</b>
3.1 Description d'un mécanisme en catalyse homogène : . . . . .	4
Cycle catalytique : . . . . .	4
Ligand X : . . . . .	4
Ligand L : . . . . .	5
Echange de ligand : . . . . .	5
Insertion : . . . . .	5
Addition Oxydante : . . . . .	5
Elimination Réductrice : . . . . .	5
Règle des 18 électrons : . . . . .	6
3.2 Bilan dans le cas de l'hydrogénation catalytique des alcènes : . . . . .	6
Bilan : . . . . .	6
Stéréochimie : . . . . .	6
Chimiosélectivité : . . . . .	6
<b>4 Interprétation orbitale de l'addition oxydante :</b>	<b>7</b>
4.1 Cas de H <sub>2</sub> . . . . .	7
4.2 Cas des alcènes . . . . .	7
<b>5 Métathèse</b>	<b>8</b>
Bilan : . . . . .	8
Définition : . . . . .	8
Mécanisme : . . . . .	8
Force motrice de la réaction : . . . . .	8
Note historique : . . . . .	8

# 1 Principe de la catalyse

## 1.1 Présentation

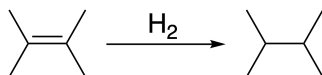
**Catalyseur :** Un catalyseur est une substance qui **augmente la vitesse d'une réaction chimique**, il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et **n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan** de cette réaction.

**Principe de la catalyse :**



## 1.2 Exemple de l'hydrogénation

**Bilan :**



Le procédé d'hydrogénation des alcènes intervient dans le traitement des graisses végétales dites "insaturées" et dans la valorisation des coupes issues de la pétrochimie.

**Définition :** L'hydrogénation désigne une réaction chimique qui consiste à ajouter une molécule de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), généralement gazeux, à un autre composé.

**Nécessité d'une catalyse :** La liaison dihydrogène est une liaison très forte en énergie en comparaison aux autres liaisons. De plus cette liaison est apolaire et difficilement polarisable. Pour réaliser l'addition de dihydrogène sur un alcène une catalyse est donc nécessaire.

Liaison	H-H	C-C	C=C
Energie de liaison (kJ/mol)	435	347	615

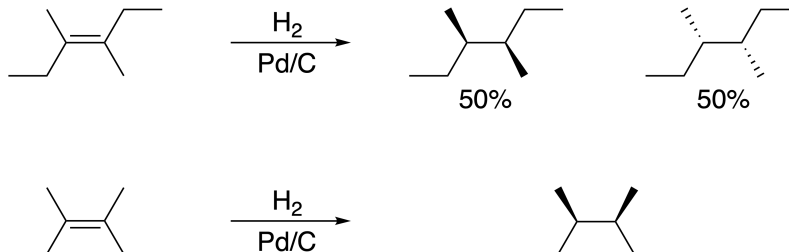
## 1.3 Catalyse homogène et hétérogène :

**Définition :** Le qualificatif 'homogène' ou 'hétérogène' du catalyseur fait référence à la phase dans laquelle il se trouve. Si le catalyseur est soluble dans la solution où se passe la réaction on parle de catalyse homogène, dans le cas où il constitue une autre phase on parle de catalyse 'hétérogène'.

**Avantages et inconvénients :** Catalyse homogène permet généralement d'obtenir des réactions plus performantes en termes de sélectivité et d'efficacité. Cependant il est nécessaire de séparer le catalyseur du produit en fin de réaction ce qui s'avère contraignant pour des procédés industriels.

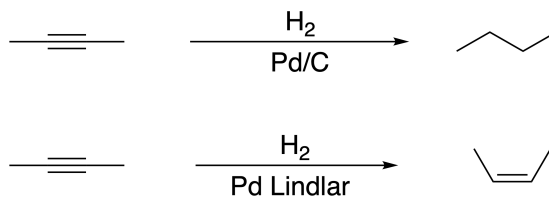
## 2 Hydrogénation des alcènes en catalyse hétérogène :

Résultats expérimentaux :



**Stéréochimie :** L'addition de dihydrogène sur la double liaison C=C est une *syn* addition. Les deux hydrogènes sont ajoutés du même côté du plan de l'alcène. Cette réaction est donc **stéréospécifique**.

**Conditions de réactions - Chimiosélectivité :** Différents catalyseurs hétérogènes sont utilisés, parmi eux, les plus courants sont le **Palladium sur Charbon (Pd/C)**, un dérivé du palladium sur charbon **Pd(OH)<sub>2</sub>/C** ou le **Nickel de Raney**. Un palladium de 'empoisonné' peut être utilisé dans le cas où l'on souhaite hydrogéner partiellement les alcynes, c'est le **palladium de Lindlar**.



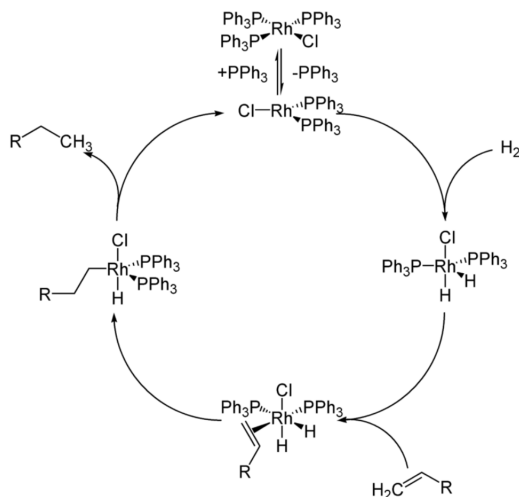
Mécanisme de la réaction :

### 3 Catalyse homogène :

#### 3.1 Description d'un mécanisme en catalyse homogène :

Les composés utilisés pour la catalyse homogène sont des complexes des métaux de transition qui permettent de réaliser des processus d'oxydo-réduction de groupes fonctionnels spécifiques.

**Cycle catalytique :**



**Exercice 1 :** Ecrire l'équation bilan correspondant à ce cycle catalytique. On identifiera les réactifs puis les produits.

**Exercice 2 :** Donner le degré d'oxydation du centre métallique pour chaque intermédiaire.

**Ligand X :** Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands X sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal.

### 3.1 Description d'un mécanisme en catalyse homogène :

**Ligand L :** Molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire de **deux électrons**, généralement une paire libre portée par l'un de leurs atomes, mais aussi via une liaison  $\pi$  ou  $\sigma$ .

**Exercice 3 :** Identifier le catalyseur et le précurseur du catalyseur.

**Exercice 4 :** Identifier les étapes d'insertion, addition oxydante, élimination réductrice, échange de ligand présente dans le cycle catalytique présenté :

**Echange de ligand :** Etape au cours de laquelle un ligand laisse sa place à un autre ligand dans la sphère de coordination du métal.

**Insertion :** Etape au cours de laquelle un ligand insaturé  $A=B$  s'insère au sein d'une liaison métal ligand existante.

**Addition Oxydante :** Etape au cours de laquelle une entité  $A-B$  se scinde en deux et se fixe au centre métallique par deux liaisons métal-ligand :  $M-A$  et  $M-B$ .

Le métal augmente alors son degré d'oxydation de deux unités.

**Elimination Réductrice :** Etape au cours de laquelle deux ligands  $A$  et  $B$  se séparent du métal pour se lier entre eux et former l'entité  $A-B$ . D'un point de vue formel, c'est l'inverse d'une addition oxydante.

Le métal diminue alors son degré d'oxydation de deux unités.

**Exercice 5 :** Dénombrer les électrons sur le centre métallique au cours de la réaction.

### 3.2 Bilan dans le cas de l'hydrogénation catalytique des alcènes :

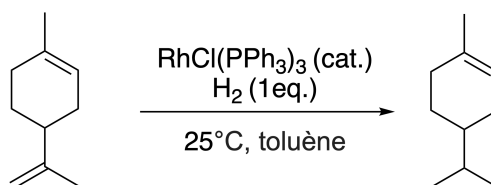
**Règle des 18 électrons :** En raison du caractère défavorable lié au peuplement d'orbitales anti-liantes, il est rare d'observer un complexe octaédrique avec plus de 18 électrons de valence. Par conséquent, un centre métallique possédant déjà 18 électrons ne peut se lier à un nouveau ligand sans se séparer d'un ligand déjà présent dans sa sphère de coordination.

**Remarque :** Cette règle est l'analogie de la règle de l'octet et possède aussi de nombreuses exceptions.

**Remarque 2 :** Cette règle s'interprète en termes de réactivité. Si l'on forme un intermédiaire à 20 électrons, celui-ci sera très réactif : on peut anticiper une étape de décooordination ou une étape d'élimination réductrice permettant de revenir à 18 électrons. Au contraire un intermédiaire à 16 électrons cherchera à se lier à un nouveau ligand ou à réaliser une addition oxydante pour revenir à 18 électrons.

### 3.2 Bilan dans le cas de l'hydrogénation catalytique des alcènes :

**Bilan :**



Le  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  est appelé catalyseur de Wilkinson, celui-ci à obtenu le prix Nobel de chimie en 1973 pour ses travaux. La double liaison la plus dégagée est réduite la plus rapidement.

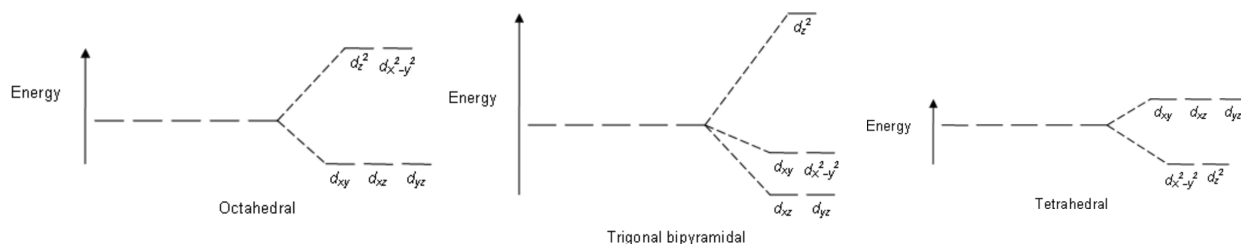
**Stéréochimie :** La réaction a généralement lieu sur des alcènes tri-substitués, dans ce cas il y a formation d'un nouveau centre stéréogène au maximum. Il s'agit donc de la production spécifique d'un énantiomère plutôt qu'un autre. Si le réactif est achiral, on obtient un mélange racémique. Dans le cas contraire la proportion de diastéréoisomères obtenue est déterminée par l'expérience.

**Chimiosélectivité :** La double liaison la plus dégagée est réduite la plus rapidement. La réaction est sous **contrôle stérique** du fait de l'encombrement au niveau du centre métallique qui est le centre réactif.

## 4 Interprétation orbitalaire de l'addition oxydante :

### 4.1 Cas de $H_2$

Il faut étudier les orbitales du centre métallique avant addition oxydante au moment de l'approche du réactif. A priori dans le cas de  $H_2$  on a une géométrie de type octaédrique. On prendra donc le diagramme d'orbitale de gauche.



Il faut ensuite calculer le nombre d'électrons présents sur le centre métallique pour pouvoir remplir le diagramme.

**Exercice :** remplir le diagramme et dessiner les orbitales frontalières à considérer.

Il faut ensuite regarder quelles sont les orbitales frontalières du metal qui peuvent interagir avec le fragment  $H_2$  en prenant en compte la symétrie des deux fragments.

Il est cohérent que ce soit une interaction à deux électrons, les électrons provenant du métal puisque l'on réalise une addition oxydante, les électrons sont "donné" par le métal pour la liaison M-H qui est polarisée vers l'hydrogène, nommé dans ce cas hydruure.

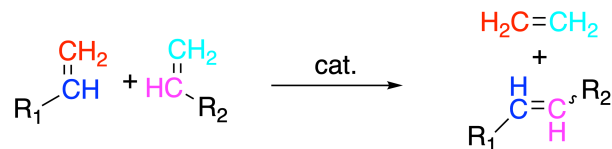
### 4.2 Cas des alcènes

On applique la même méthode que pour  $H_2$  :

1. Identifier la géométrie du complexe avant réaction
2. Identifier son degré d'oxydation et remplir le diagramme électronique adéquat
3. Identifier les orbitales frontalières des deux fragments
4. Identifier les orbitales frontalières de même symétrie et en déduire les possibles interactions orbitaires
5. Conclure

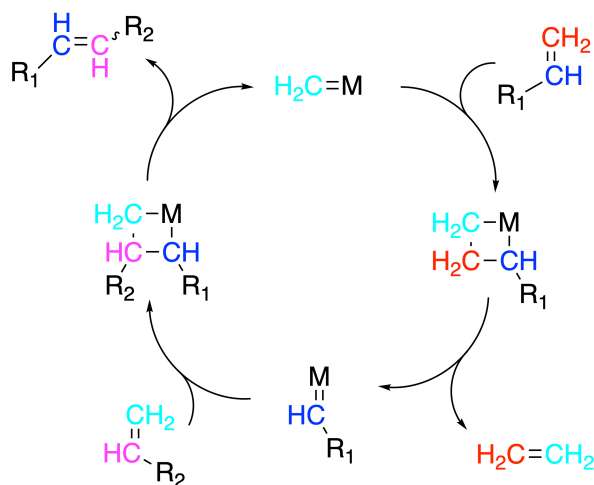
## 5 Métathèse

Bilan :



**Définition :** La métathèse est une réaction chimique se traduisant par l'échange d'un ou plusieurs atomes entre espèces chimiques structurellement apparentées, conduisant sur le plan formel à des composés chimiques dans lesquels les liaisons des différents types sont en même nombre et de même nature, que dans les réactifs.

**Mécanisme :**



**Force motrice de la réaction :** Dégagement d'éthène gazeux. Permet de déplacer les équilibres et d'éviter d'avoir un mélange d'alcènes en produit.

**Note historique :** La découverte de la réaction de métathèse a donné lieu à un prix Nobel en 2005 et est très utilisée en synthèse organique notamment pour la synthèse de molécules cycliques complexes.

Schéma de principe pour la formation de macrocycles via une réaction de métathèse.

