CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE ET CATALYSE

AVEC EXERCICES CORRIGÉS

Didier ASTRUC

ISM - UMR CNRS 5255 - Université Bordeaux





17, avenue du Hoggar Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112 91944 Les Ulis Cedex A, France

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences est un centre de conseil, expertise et labellisation de l'enseignement supérieur français. Il expertise les projets scientifiques des auteurs dans une démarche à plusieurs niveaux (référés anonymes, comité de lecture interactif) qui permet la labellisation des meilleurs projets après leur optimisation. Les ouvrages labellisés dans une collection de Grenoble Sciences ou portant la mention Sélectionné par Grenoble Sciences (Selected by Grenoble Sciences) correspondent à :

- des projets clairement définis sans contrainte de mode ou de programme,
- des qualités scientifiques et pédagogiques certifiées par le mode de sélection (les membres du comité de lecture interactif sont cités au début de l'ouvrage),
- une qualité de réalisation assurée par le centre technique de Grenoble Sciences.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, professeur émérite à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

On peut mieux connaître Grenoble Sciences en visitant le site web : https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr

On peut également contacter directement Grenoble Sciences :

Tél (33) 4 76 51 46 95, e-mail: grenoble.sciences@ujf-grenoble.fr

Livres et pap-ebooks

Grenoble Sciences labellise des livres papier (en langue française et en langue anglaise) mais également des ouvrages utilisant d'autres supports. Dans ce contexte, situons le concept de **pap-ebook** qui se compose de deux éléments :

- un **livre papier** qui demeure l'objet central avec toutes les qualités que l'on connaît au livre papier
- un site web compagnon qui propose :
 - des éléments permettant de combler les lacunes du lecteur qui ne possèderait pas les prérequis nécessaires à une utilisation optimale de l'ouvrage,
 - des exercices pour s'entrainer,
 - des compléments pour approfondir un thème, trouver des liens sur internet...

Le livre du pap-ebook est autosuffisant et certains lecteurs n'utiliseront pas le site web compagnon. D'autres l'utiliserons et ce, chacun à sa manière. Un livre qui fait partie d'un pap-ebook porte en première de couverture un logo caractéristique et le lecteur trouvera des sites compagnons à l'adresse internet suivante :

https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/pap-ebooks

Grenoble Sciences reçoit le soutien du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et de la Région Rhône-Alpes.

Grenoble Sciences est rattaché à l'Université Joseph Fourier de Grenoble.

Chimie organométallique et Catalyse

Cet ouvrage, labellisé par Grenoble Sciences, est un des titres du secteur Sciences de la Matière de la Collection Grenoble Sciences (EDP Sciences), qui regroupe des projets originaux et de qualité. Cette collection est dirigée par Jean BORNAREL, professeur émérite à l'université Joseph Fourier, Grenoble 1.

Comité de lecture de l'ouvrage

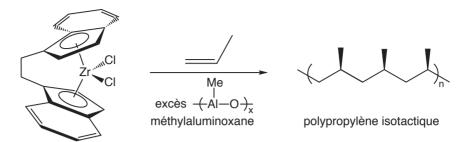
- Jean-Marie BASSET, directeur de recherches honoraire au CNRS, directeur de l'Institut de Catalyse, King Abdulah University of Science and Technology, Arabie Saoudite, membre de l'Académie des Sciences, membre de l'Académie Européenne des Sciences
- ◆ Yves CHAUVIN, directeur de recherches honoraire à l'Institut Français du Pétrole (IFP)
- ◆ Jean-René **HAMON**, directeur de recherches au CNRS, université de Rennes 1
- Henri KAGAN, professeur émérite à l'université Paris Sud, Orsay, membre de l'Académie des sciences et de l'Institut Universitaire de France
- Paul KNOCHEL, professeur à la Ludwig Maximilians Universität, München, membre de l'Académie des sciences
- Jean-Yves SAILLARD, professeur à l'université de Rennes 1, membre de l'Institut Universitaire de France
- Jean-Pierre SAUVAGE, directeur de recherches émérite au CNRS, université Louis Pasteur de Strasbourg, membre de l'Académie des sciences

Ont également fait partie du comité de lecture de la première édition *Chimie organo-métallique*: Robert **CORRIU** (professeur émérite à l'université de Montpellier 2), Bernard **MEUNIER** (directeur de recherches émérite au CNRS), Jean-François **NORMAND** (professeur émérite à l'université Paris 6) et Bernard **WAEGELL** (professeur émérite à l'université d'Aix-Marseille).

Cet ouvrage a été suivi par Laura CAPOLO pour la partie scientifique et par Sylvie BORDAGE pour sa réalisation pratique avec la contribution de Patrick DESSENNE et Farzad HOSSEÏNI. L'illustration de couverture est l'œuvre d'Alice GIRAUD, d'après des éléments fournis par l'auteur (dendrimère, mécanisme de métathèse des oléfines d'Yves CHAUVIN et catalyseurs de métathèse d'oléfines regiosélective Z de Robert H. GRUBBS et Richard R. SCHROCK).

Autres ouvrages labellisés sur des thèmes proches (chez le même éditeur):

Méthodes et techniques de la chimie organique (D. Astruc et al.) • Electrochimie (C. Lefrou, P. Fabry & J.C. Poignet) • Electrochimie des solides (C. Deportes et al.) • Electrochimie des solides, exercices corrigés avec rappels de cours (A. Hammou & S. Georges) • Chimie, le minimum à savoir (J. Le Coarer) • De l'atome à la réaction chimique (R. Barlet et al.) • Thermodynamique chimique (M. Ali Oturan & M. Robert) • Thermodynamique chimique, CD ROM (J.P. Damon & M. Vincens) • Chémogénomique (E. Maréchal, L. Lafanechère & S. Roy) • Radiopharmaceutiques, chimie des radiotraceurs et applications biologiques (M. Comet & M. Vidal) • Abrégé de biochimie appliquée (A. Marouf & G. Tremblin) • Glossaire de biochimie environnementale (J. Pelmont) • Description de la symétrie (J. Sivardière) • Symétrie et propriétés physiques (J. Sivardière) • Spectroscopie infra-rouge et Raman (R. Poilblanc & F. Crasnier) • Physique des diélectriques (J.C. Peuzin & D. Gignoux) • Supraconductivité (P. Mangin & R. Kahn) • Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (P. Bertrand) • La mécanique quantique, tomes 1 & 2 (V.M. Galitski et al.) • Introduction à la mécanique statistique (E. Belorisky & W. Gorecki) • En physique, pour comprendre (L. Viennot) • Naissance de la physique (M. Soutif) • L'air et l'eau (R. Moreau) • Magnétisme, tomes 1 & 2 (E. du Trémolet de la Lacheisserie) • Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur (J.P. Grivet) • Analyse statistique des données expérimentales (K. Protassov)



Complexe initiateur de la polymérisation isotactique du propylène - Brintzinger, 1985

TENDANCES ACTUELLES

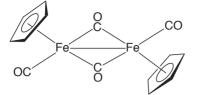
De nouveaux courants forts se dessinent. Les systèmes catalytiques sont progressivement rentrés dans le domaine de la chimie organique et, pour cela, ont du être suffisamment affinés. En particulier, de plus en plus d'applications sont recherchées en synthèse asymétrique à l'aide de ligands chiraux, la synthèse de produits optiquement actifs étant un défi permanent pour l'industrie pharmaceutique.

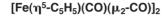
Dans ce dernier domaine, la découverte des effets non-linéaires en catalyse asymétrique par H. Kagan représente une percée remarquable.

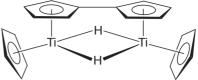
La chimie actuelle se doit de développer ses recherches dans et vers le respect de l'environnement. C'est pourquoi de nouveaux procédés impliquent maintenant de minimiser ou supprimer la pollution, la toxicité et autres dangers, et d'économiser l'énergie mise en œuvre (chauffage, nombre d'étapes, nombre d'atomes, réactions sans déchets notables). Cette approche est appelée "*Chimie verte*" et douze principes ont été émis résumant les contraintes à respecter (voir l'introduction à la catalyse). La catalyse a naturellement une place prépondérante dans cette approche. Les supports écologiques tels que les argiles et les solvants tels que l'eau et autres solvants aqueux sont privilégiés ainsi que d'autres milieux tels que les liquides ioniques, en particulier les sels d'imidazolium, utilisés pour la première fois par Y. Chauvin en catalyse, et le CO₂ supercritique permettant l'emploi de la chimie fluoreuse.

Le concept de "Chimie click", émis par Sharpless en 2001, va dans cette direction car il consiste à privilégier les réactions faciles, peu énergétiques et pouvant être conduites dans les solvants aqueux afin d'assembler deux fragments moléculaires. La réaction "click" la plus répandue permet de coupler les azotures facilement accessibles à partir des dérivés chlorés avec les alcynes terminaux sans produit secondaire, et la catalyse y est essentielle puisque Cu^I apporte entre autre la régiosélectivité à la formation de triazole (voir chap. 21).

La catalyse avait d'ailleurs été largement à l'honneur, avec quatre prix Nobel pendant la première décennie du XXI^e siècle, puisqu'après la catalyse asymétrique en 2001 (Sharpless, Noyori, Knowles), la métathèse en 2005 (Chauvin, Grubbs et





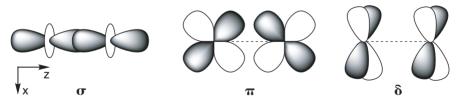


 $[Ti_2(\mu_2, \eta^{10}-C_{10}H_8)(\mu_2-H)_2]$

1. LA LIAISON MÉTAL-MÉTAL DANS LES COMPOSÉS BIMÉTALLIQUES

1.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE DES LIAISONS MÉTAL-MÉTAL

La liaison métal-métal $^{2.1}$ concerne le plus souvent deux métaux identiques et même deux groupements organométalliques ou inorganiques identiques. C'est ce cas "général" que nous allons décrire ici. Chacun des deux métaux dispose d'orbitales d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} et $d_{x^2-y^2}$ pour interagir avec son voisin. Suivant le nombre d'électrons de valence du métal disponibles dans ces orbitales, il en résultera une interaction de type axial (σ) et éventuellement deux interactions de type latéral (π et δ) représentées cidessous. Les orbitales d_{z^2} de chaque métal se recouvrent co-axialement pour former la liaison σ . Les orbitales d_{xz} de chaque métal peuvent se recouvrir latéralement pour donner une liaison π . Il en va de même pour les orbitales d_{yz} de chaque métal. Enfin les orbitales d_{xz} de chacun des deux métaux peuvent se recouvrir suivant un autre mode latéral pour donner lieu à une liaison δ et il en va théoriquement de même pour les orbitales $d_{x^2-y^2}$ de chaque métal (voir ci-dessous).



Ce dernier type de recouvrement correspondant à la liaison δ est nettement plus faible que les précédents et l'énergie de l'orbitale moléculaire correspondante est donc plus élevée que celles des orbitales correspondant aux recouvrements σ et π . Ceci signifie que cette orbitale δ , quoique de nature liante, est peuplée en dernier dans le diagramme d'orbitales moléculaires. Remarquons aussi qu'il existe en fait deux orbitales $\delta(d_{yz})$ et $d_{x^2-y^2}$ mais la deuxième, $d_{x^2-y^2}$, est généralement d'énergie trop élevée (car de nature antiliante métal-ligand) pour donner lieu à une interaction liante métal-métal efficace. Etant généralement impliquée dans les liaisons métal-ligand, elle ne peut de ce fait généralement participer à la liaison métal-métal.

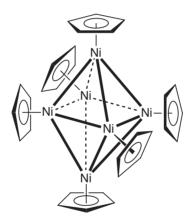
2. LES AGRÉGATS POLYMÉTALLIQUES OU "CLUSTERS"

2.1. DIFFÉRENTS TYPES DE CLUSTERS

Les principaux types ^{2.2,2.5} sont :

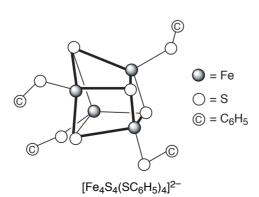
- ♦ Les clusters métaux carbonyles. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X jusqu'à des nucléarités de 30 à 40. Introduits par Chini ^{2,2}, ils existent à l'état neutre et de mono-, di- ou trianion qui peuvent se protoner pour donner des mono-, di-, ou trihydrures. Ce sont eux qui intéressent les chimistes organométalliciens en raison de la possibilité de remplacer quelques carbonyles par des ligands hydrocarbures insaturés. Wade les a comparés aux métallaboranes, ce qui lui a permis de proposer un nouveau décompte d'électrons cohérent. Les métallacarboranes, introduits par Hawthorne, sont dérivés de ces derniers.
- ♦ Les clusters métaux cyclopentadiényles (avec ou sans carbonyle).

Exemple:



♦ Les clusters à liaisons métal-soufre et métal-sulfure transporteurs d'électrons dans les systèmes biologiques (Fe, Mo, V) (voir chap. 18, §. 3) ainsi que les clusters biomimétiques et dérivés introduits par Holm.

Exemple:



2. LES RÉACTIONS DES ÉLECTROPHILES

2.1. Additions électrophiles

Les électrophiles peuvent s'additionner :

• soit sur une insaturation conjuguée avec un ligand (en β du métal) :

• soit en γ du métal :

• soit sur le métal (ce qui correspond à une addition oxydante spéciale (voir chap. 3, § 3):

2.2. Substitutions électrophiles

Elles ont lieu sur le ligand, éventuellement après ricochet sur le métal, ce dernier mécanisme conduisant à une stéréochimie *endo*. Selon le mécanisme, on aura donc une stéréochimie *endo* ou *exo*, alors que les additions nucléophiles sont, comme on l'a vu, toujours *exo* ^{4.11}.

Les substitutions électrophiles les plus répandues concernent la chimie ferrocénique, le ferrocène étant un aromatique particulièrement réactif du fait de sa richesse électronique. Par exemple, le ferrocène est acétylé 3.10^6 fois plus vite que le benzène. Le mécanisme implique l'attaque directe d'un cycle en *exo* avec des électrophiles "durs" tels que l'ion acylium CH₃CO+ et l'attaque du métal pour former un intermédiaire du fer (IV) avec "ricochet" sur un cycle en *endo* avec les électrophiles mous tels que HgII $^{4.12}$. Le mécanisme des réactions d'acylation est représenté ci-dessous.

4. Propriétés chimiques des métallocènes

4.1. LE FERROCÈNE ET SES DÉRIVÉS 11.12

Le ferrocène est une poudre cristalline orangée stable à l'air qui sublime à 184 °C sous 1 atm. Du fait de sa grande richesse électronique, le ferrocène donne lieu à un certain nombre de réactions électrophiles plus facilement et plus rapidement que le benzène, sauf avec les électrophiles trop oxydants comme H₂SO₄ ou HNO₃. Les réactions de formylation et de carboxylation conduisent à une seule substitution car le groupement introduit est très désactivant vis-à-vis du sandwich. Par contre, une métallation ou une acylation peut être suivie d'une seconde réaction identique sur le second cycle conduisant à un dérivé disubstitué en 1,1' (voir chap. 4).

Les acides de Lewis tels que AlCl₃ complexent un cycle ferrocénique, ce qui conduit à la coupure de la liaison Fe-Cp par chauffage. Le cycle coupé se protone *in situ* et devient un réactif électrophile pour le ferrocène. La réaction se répète une seconde fois *in situ* pour donner un pont cyclopentylène. Les isomères *syn* et *anti* dipontés se forment également au cours de la réaction et ont été séparés, ce qui donne des structures-cages, représentées en bas de la page suivante, dans lesquelles le fer est encapsulé par un ligand unique comprenant 4 cycles à 5 carbones.

INTRODUCTION À LA CATALYSE

Un catalyseur est un composé qui permet une réaction souvent inobservable en son absence. Ajouté en quantité très inférieure à la stœchiométrie (entre 10^{-6} et 10^{-1}), il est, en principe, retrouvé intact en fin de réaction. Il ne figure donc pas dans le bilan stœchiométrique (pour souligner cet aspect essentiel, on l'écrit sur la flèche de réaction) :

Modifiant le chemin réactionnel, c'est-à-dire la cinétique, le catalyseur ne joue pas sur la thermodynamique d'une réaction donnée. En particulier, il ne permet pas à une réaction thermodynamiquement impossible de se produire.

On distingue différents types de catalyse :

- ◆ catalyses acide et basique, rencontrées généralement en chimie organique ^{IV.1} (exemple : hydrolyse des esters), mais parfois aussi dans la catalyse par les métaux de transition (voir procédé *Monsanto*, chap. 15, § 1) ^{IV.2};
- ♦ électrocatalyse (catalyse par transfert d'électron ou d'atome en chaîne) : voir chap. 5, § 3 ^{IV.3} ;
- ♦ photocatalyse: cela peut être l'induction d'une réaction par la lumière ou par un photocatalyseur appelé photosensibilisateur. Dans ces deux cas, une quantité stœchiométrique de lumière est utilisée. Par exemple, dans la photocatalyse de coupure de l'eau, l'excitation en lumière visible d'un complexe catalyseur coloré tel que [Ru(bpy)₃]²⁺ permet de stocker l'énergie correspondant à la coupure de l'eau par réaction entre l'eau et l'état photo-excité du catalyseur ^{IV.4};
- ◆ catalyse rédox: (chap. 19 et 21) catalyse d'une réduction ou d'une oxydation. Peut être réalisée en phase homogène (chimie, photochimie, biologie) ou hétérogène (électrochimie) en utilisant un catalyseur rédox organique, inorganique ou organométallique. Le mécanisme peut procéder par sphère externe (médiation sans coordination) ou par sphère interne (catalyse avec coordination) IV.5,IV.6;
- ◆ catalyse homogène ^{IV.7}: (chap. 14-18 et 21) tout est soluble dans la phase liquide y compris le catalyseur, complexe moléculaire d'un métal de transition, lanthanide ou actinide. L'avantage est de pouvoir réaliser des études spectroscopiques et cinétiques conduisant le plus souvent à la connaissance du mécanisme. Cette démarche permet d'améliorer l'efficacité et la sélectivité du catalyseur. L'inconvénient est que le catalyseur est difficile à séparer en fin de réaction, ce qui pose des problèmes de coût s'il s'agit d'un métal cher, et surtout de pureté du produit organique formé.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE 15 Transformations des alcènes et des alcynes

1 - Polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta

L'insertion d'une oléfine (ou d'un alcyne) dans une liaison M-H ou M-alkyl d'un complexe ayant un NEV < 18 est favorable. Cette réaction constitue la base du mécanisme de polymérisation hétérogène des oléfines et alcynes à partir, par exemple, de TiCl₄ + un agent alkylant tel que Et₂AlCl.

Il existe des modèles solubles tel [LuCp*2CH3] pour lequel la polymérisation (longueur de chaîne) est contrôlée par la température (β-élimination) et la pression de H₂ (hydrogénolyse par métathèse de

Le propène peut être polymérisé en polypropylène isotactique (de façon stéréorégulière) à partir de dichloroansazirconocènes ayant un axe de symétrie C_2 + un très large excès de **M**éthyl \mathbf{A} lumin \mathbf{O} xane

2 - Métathèse

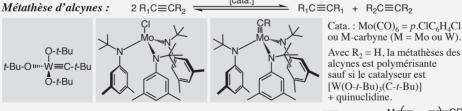
Métathèse des oléfines – Principaux types : métathèse croisée (CM), métathèse de fermeture de cycle (RCM), métathèse de polymérisation

par ouverture de cycle (ROMP), métathèse de polymérisation de diènes acycliques (ADMEP), métathèse d'énynes (EYM), métathèse croisée d'ouverture de cycle (ROCM). Toutes ces métathèses sont catalysées (initiées) suivant le mécanisme de Chauvin à l'aide des catalyseurs M=C de Grubbs ou de Schrock, même avec les oléfines fonctionnelles.

$$\begin{array}{c} \text{M=CR}_2 + \text{H}_2\text{C=C} \\ \text{M=CR}_2 + \text{H}_2\text{C=C} \\ \text{M=CR}_2 \\ \text{M=CR}_2 \\ \text{H}_2\text{C=C} \\ \text{M=CR}_2 \\ \text{$$

- (1) Catalyseurs de Schrock: M, Mo ou W; R et Ar sont des substituants encombrés
- (2) Catalyseurs de Grubbs : L = PCy₃ (1^{re} génération) et carbène N-hétérocyclique (2^e génération)

De nouveaux catalyseurs (Ru, Mo ou W) permettent de contrôler la stéréosélectivité E ou Z.



Métathèse de polymérisation par ouverture de cycle (ROMP) : n

3 - Dimérisation des oléfines (deux mécanismes)

- · Par l'intermédiaire d'un métallacyclopentane (résultant du couplage oxydant sur M) ou par double insertion dans une liaison M-H + β-élimination (ce second mécanisme est moins sélectif car il conduit aussi aux oligomères).
- 4 Isomérisation des oléfines (deux mécanismes)
- Par migration de la double liaison par insertion + β-élimination ou par activation C-H allylique,
- Par isomérisation E-Z par métathèse de l'alcène.

412 IV - CATALYSE

4. HYDROXYLATION PAR LES COMPLEXES MÉTAL-OXO

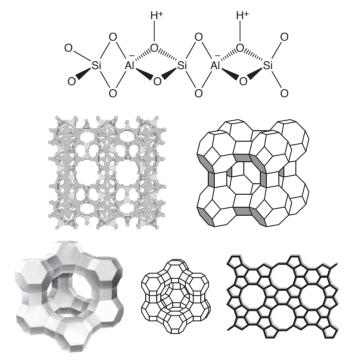
4.1. LES COMPLEXES MÉTAL-OXO EN CATALYSE D'OXYDATION

Les complexes à liaison M=O ont une réactivité très variable suivant la nature du métal de transition M. Les métaux de transition situés à gauche dans le tableau périodique sont très oxophiles et forment des complexes à liaison M=O, très polaire ou ionique M²⁺, O²⁻ et peu réactive : ils sont appelés **oxydes**. Par contre, les métaux de transition situés à droite forment des vraies liaisons M=O covalentes labiles : ils sont appelés complexes métal-oxo. Les complexes métal-oxo peuvent se former et se régénérer par transfert d'un atome d'oxygène sur un métal à l'aide d'un donneur d'atome d'oxygène tel que H₂O₂ ou à partir de O₂ par double addition oxydante de O₂ conduisant à une espèce métal-dioxo. Ils jouent un rôle essentiel en catalyse d'oxydation. Ils peuvent aussi, en tant qu'oxydants, arracher un électron à un substrat oxydable (par exemple dans le cas de [MnO₄]⁻ avec les aromatiques alkylés). Il existe de nombreux composés binaires mono- ou polymétalliques, c'est-à-dire ne contenant qu'un type de métal et les ligands oxo. Il existe aussi une multitude de complexes contenant un ou plusieurs ligands oxo en plus d'autres ligands (voir chap. 2 et 9). Les réactions d'oxydation dans lesquelles les complexes métal-oxo sont des catalyseurs actifs sont variées, comme l'indique le tableau non exhaustif ci-dessous :

Enfin, les hétéropolymétallates, présentés dans le chapitre 2, sont particulièrement actifs en catalyse d'oxydation ^{16.11} en raison de leurs propriétés rédox et acidobasiques très marquées. Ils ont été employés en particulier dans le procédé Wacker en remplacement du chlorure de cuivre corrosif.

2.6. CATALYSEURS ACIDO-BASIQUES : LES ZÉOLITHES

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins de formules $M_{x/n}(Al_xSi_{1-x})$ $O_2 \cdot y$ H_2O $(M = H^+, NH_4^+, Na^+, Fe^{2+}, La^{3+}...)$. Ce sont parmi les minerais les plus courants dans la nature, et ils ont été utilisés abondamment en catalyse hétérogène depuis 1970. Ils présentent de nombreux trous, canaux et cavités. Vu que les oxydes et zéolithes sont utilisés extensivement en catalyse hétérogène, il est essentiel de considérer leurs propriétés acido-basiques comme étant définies par leurs propriétés d'acide ou de base de Lewis et d'acide ou de base de Brønsted. Effectivement, ces oxydes ne jouent pas seulement un rôle de support, ils prennent également une part très active dans les processus d'activation.



Quelques représentations de structures zéolithiques

Les acides de Lewis acceptent une paire d'électrons de la part du substrat adsorbé alors que les bases de Lewis donnent une paire d'électrons au substrat adsorbé. Les acides de Brønsted transfèrent un proton au substrat adsorbé alors que les bases de Brønsted peuvent abstraire un proton du substrat adsorbé sur la surface. Les acidités de Lewis et de Brønsted croissent habituellement quand on accroit la charge de l'ion métallique. Par conséquent, Na₂O, CaO et Al₂O₃ sont basiques, alors que SiO₂, TiO₂ et les oxydes de fer sont acides. L'acidité des zéolithes dépend de leur rapport Si/Al. Les aluminosilicates sont anioniques et, étant donné que Al possède un électron de moins que Si, il a donc une affinité électronique supérieure et constitue le site de la charge négative. Il en résulte que le proton se lie à l'atome d'oxygène basique de l'ion tétraédrique AlO₄-. L'eau est enlevée par chauffage, ce qui conduit à la formation des ions coordinativement insaturés Al³⁺ qui sont des acides de Lewis forts ^{20.7}.

504 PART IV – CATALYSIS

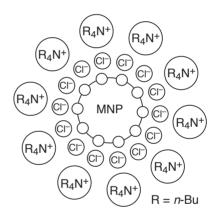
7. LES NANOPARTICULES EN CATALYSE : UN DOMAINE FRONTIÈRE ENTRE LA CATALYSE HOMOGÈNE ET LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE

7.1. Introduction

Dans le chapitre 2, les nanoparticules métalliques sont introduites et définies comme des agrégats (clusters) géants de taille nanométrique (> 1 nm) et des géométries précises résultant de l'assemblage des atomes. Dans l'idéal, leur taille et leur dispersité doivent pouvoir être contrôlées lors de leur synthèse. Ils peuvent être couverts de ligands, de stabilisants anioniques tels que les halogénures (voir le schéma ci-dessous, la surface métallique étant légèrement positive malgré le degré d'oxydation zéro de tous les atomes métalliques) ou les polyoxométallates... ou de stabilisants polymères variés (comportant des ligands faibles hétéroatomiques pour coordination avec la surface de la nanoparticule) qui définissent la solubilité de la nanoparticule dans les solvants organiques, l'eau ou les solvants fluoreux.

Stabilisation de nanoparticules métalliques (MNP) par des chlorures d'ammonium consécutivement à la réduction d'un sel d'un métal de transition

La synthèse peut aussi être conduite de façon similaire en présence d'un support oxyde imprégné du sel de métal de transition.



Alternativement, les ligands peuvent être des oxydes métalliques, des zéolithes... auquel cas ils sont insolubles et utilisés comme catalyseurs hétérogènes. Par conséquent, la comparaison des catalyseurs nanoparticulaires homogènes et hétérogènes s'impose 20.54-20.58. Comme indiqué au début de ce chapitre les nanoparticules métalliques sont partie prenante dans les catalyseurs hétérogènes classiques déjà discutés.

7.2. OXYDATION DE CO EN CO₂ PAR O₂ DANS LES CONDITIONS AMBIANTES ET À BASSE TEMPÉRATURE PAR LES NANOPARTICULES D'OR (AuNPS) SUR OXYDE

Bien que l'or aie la réputation d'être un métal inerte, Haruta a découvert, dans les années 1980 que les nanoparticules d'or (AuNPs) supportées sur oxyde métallique (meilleur oxyde : TiO₂) catalysent l'oxydation de CO par le dioxygène en CO₂ dans des conditions ambiantes ou à basse température (jusqu'à 200K) ^{20.57}. La réaction est

6.3. MÉTATHÈSE DES OLÉFINES ET DES ALCYNES À L'AIDE DES COMPLEXES MÉTAL-CARBÈNE ET MÉTAL-CARBYNE

Les complexes métal-carbène initient la métathèse des oléfines de façon croisée (cross metathesis, CM), cyclisante (ring closure metathesis, RCM) ou par ouverture de cycle et polymérisation (ring opening metathesis polymerization, ROMP), ainsi que la métathèse d'énynes (enyne metathesis, EYM). La métathèse des alcynes, initiées par les catalyseurs de Mortreux, Schrock et Fürstner, a également donné lieu à des applications en synthèse de composés d'importance biochimique (fermeture de grands cycles, en particulier les nombreux travaux de Fürstner) et de matériaux organiques (métathèse de polymérisation de di-ynes (acyclic diyne metathesis, ADMET, en particulier les travaux de Bunz) 15.1. Les métathèses des alcynes et des alcènes sont orthogonales (sauf pour les énynes), c'est-à-dire que, généralement, les catalyseurs de métathèse d'alcènes ne touchent pas les triples liaisons alcynes et les catalyseurs de métathèse des alcynes ne touchent pas les doubles liaisons des oléfines.

La réaction de métathèse qui a donné lieu au plus grand nombre d'applications en synthèse organique est la métathèse de fermeture de cycle à partir d'un précurseur comportant deux doubles liaisons C=C terminales, ce qui permet de déplacer la réaction vers la formation du produit cyclique par formation d'éthylène qui se dégage. En effet, les macrocycles ont souvent une grande importance pour leur bioactivité. Illustrons ce domaine très abondant par la synthèse du précurseur de l'inhibiteur de la protéase du virus de l'hépatite C (HCV) S3, noté BILN 2061 (CiluprevirTM). Malgré le manque de sélectivité E/Z fréquent pour la fermeture par métathèse de grands cycles avec les catalyseurs classiques (voir par exemple la formation de caténane, chap. 15, § 2.1), la formation du précurseur de BILN 2061 est obtenue avec la stéréosélectivité Z désirée à l'aide du catalyseur de Grela ^{21,48d}, et cette réaction a été montée en échelle industriellement jusqu'à 400 kg ^{21,48e}.

7. CATALYSE PAR L'OR(I) ET PAR L'OR(III) EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

En plus des catalyses d'oxydation par les nanoparticules d'Au⁰ supportées (voir chap. 20, § 7) ^{20.51,20.52}, la catalyse par les complexes de Au^I ou Au^{III} s'est considérablement développée ces dernières années ^{21.49a}, en particulier du fait que ces catalyseurs sont commerciaux ou d'accès très facile et utilisables à l'air ambiant et que les applications en synthèse organique sont riches et variées. Au^I est utilisé à l'état de complexe de phosphine cationique [AuPR₃]+X⁻ activé par abstraction, au moyen de Ag+X⁻ (X⁻ = TfO⁻, NTf₂⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻), du ligand chlorure dans le complexe [Au(PR₃)Cl] (équation ci-dessous). Souvent, [Au(PR₃)Cl] et Ag+X⁻ sont d'ailleurs utilisés en mélange catalytique. Au^{III} est aussi utilisé simplement sous forme de AuCl₃.

$$R_3P-Au^l-Cl + Ag^+X^- \xrightarrow{THF} [R_3P-Au^l]^+X^- + Ag^+Cl^-$$

20 °C

$$X^- = TfO^-, NTf_2^-, BF_4^-, F_6^-, SbF_6^-$$

Les catalyseurs Au^I et Au^{III} électrophiles activent en effet puissamment les doubles liaisons des alcènes, diènes, allènes... et des triples liaisons des alcynes vis-à-vis des additions nucléophiles simples ou doubles. Ce type d'activation est aussi rencontré avec d'autres métaux tels que Fe^{II}, Pd^{II} (voir par exemple § 2 et 3), Hg^{II}, Sn^{II}, Cd^{II}... mais l'or est très actif et très efficace catalytiquement.

Monoaddition intermoléculaire :

$$R = H + R' = O$$

$$H = R' = O$$

$$R' = O$$

$$H = Anti$$

Double addition intermoléculaire :

$$R = H + 2 R' = O$$

$$H = R' = O$$

$$R' = O$$

Monoaddition intramoléculaire :