

LG n°32 : Catalyse par les complexes des métaux de transition : caractères généraux, exemples. (L).

Prérequis :

- Catalyse homogène et hétérogène
- Théorie du champ cristallin
- Oxydo-réduction
- Interactions orbitales

Bibliographie :

- Astruc
- Huheey
- Shriver
- Clayden
- Mathey Sevin (pas mal)

Introduction : définition de la catalyse, Rôle du catalyseur, avantages et inconvénients de la catalyse. Définition d'un métal de transition et redonner la définition d'un complexe. turnover.

I Les métaux de transition et leur intérêt en catalyse

1 Géométrie, formalisme de Green et décomptes électroniques

Décompte d'électrons pour le catalyseur de Wilkinson, procédé oxo et Monsanto *Astruc p 354,384,386*
Calcul de nombre de valence, de coordinence de degré d'oxydation, groupe de symétrie.

○ On va voir que ces paramètres sont essentiels pour décrire quelques modes de coordination et les étapes de base des mécanismes de catalyse

2 Règle des 18 électrons

Complexes plan carrés importants car 16 et 18 électrons possible, intérêt du Cobalt, du platine *Astruc p 94* Les ligands viennent compléter ou leur départ crée un site acide de Lewis.

○

3 Interactions métal ligand

Représentation de la théorie du champ de ligand, un bloc pour le métal, un bloc pour le ligand. Mode de coordination de H₂ *Astruc p 193*, CO *Astruc p 155*, Shriver *p 544*, Alcène *Shriver p 561*

○ Le métal affaiblit les liaisons, il peut donc rendre réactives des liaisons qui d'habitude sont inertes, mais ce n'est pas son seul rôle; il rapproche les réactifs grâce à sa sphère de coordination qui peut ensuite réagir, on va donc voir les étapes principales

II Étapes élémentaires

1 Substitution de ligand

évolution du nombre de coordination, du degré d'oxydation. Problème de la labilité des groupements *Astruc p172* : Rôle du ligand. Ligand ancillaire. *Astruc p123*

2 Addition oxydante, élimination réductrice

évolution du nombre de coordination, du degré d'oxydation, étapes de départ et de fin du mécanisme en général

○ En général, après ces étapes de formation d'un complexe, une réaction à lieu dans la sphère de coordination.

3 Insertion,élimination

Astruc p 139 Insertion 1,2 (hydrure) et 1,1 (carbonyle) β -élimination *Astruc p144,377*

III Applications

1 Synthèse industrielle de l'acide acétique : le procédé Monsanto

Astruc p 385 Scacchi p 336 écriture du cycle catalytique, décompte électronique etc..

2 La métathèse

carbènes *Astruc p 200* métathèse *Astruc p 370* P.N. 2005 Intérêt en synthèse etc..

3 Le couplage de Heck

Astruc p 447 Originalité : fini par β -élimination et pas par une élimination réductrice. *Clayden p1320* pour plus de détails.

Conclusion : Catalyse enzymatique, sélectivité ligands chiraux, Sharpless, Noyorii etc..

Liaison agostique *Astruc p 179*