

Chapitre TRF 18

Activité catalytique des complexes

Sommaire

I. Catalyse et cycle catalytique

- I.1. Coordination et modification de réactivité
- I.2. Nombre d'oxydation et nombre d'électrons de valence
- I.3. Structure d'un cycle

II. Processus élémentaires

- II.1. Echange de ligands
- II.2. Addition oxydante / Elimination réductrice
- II.3. Insertion / Elimination

III. Analyse de cycles

- III.1. Hydrogénation / Catalyseur de Wilkinson
 - III.2. Hydroformylation / Procédé oxo
 - III.3. Procédé Wacker
-

Certains métaux sont utilisés pour leurs propriétés de catalyse. Ces éléments sont demandés sous deux formes :

- solide (au degré d'oxydation 0) pour la catalyse hétérogène - l'espèce réactive et le catalyseur sont dans deux phases distinctes - comme pour l'hydrogénation des alcènes avec Pd/C, Ni_{Raney} ou Pd_{Lindlar}.
- sous forme de cations (à divers degré d'oxydation) pour la catalyse homogène : le réactif et le catalyseur sont dans la même phase, généralement liquide.

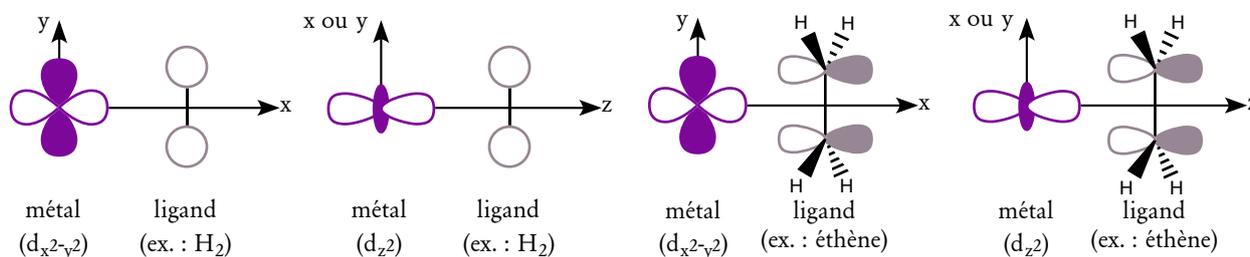
En catalyse homogène, les ions métalliques sont exploités sous la forme de complexes. La propriété catalytique vient du fait qu'une molécule ne possède pas tout à fait la même structure électronique lorsqu'elle joue le rôle de ligand (cf STR 10). Certaines liaisons peuvent ainsi être affaiblies et rendues 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. 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 (DI-PAMP, le Prix Nobel de Chimie 2001 a été attribué à William S. Knowles pour cette réaction).

I. Catalyse et cycle catalytique

I.1. Coordination et modification de réactivité

Comme étudié dans le chapitre STR 10, 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.



♥ A retenir

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 ?

I.2. Nombre d'oxydation et nombre d'électrons de valence

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.

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**.

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. C'est l'application de la définition générale du nombre d'oxydation, les atomes liés étant en pratique toujours plus électronégatifs que le métal. Par exemple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se dissocie formellement en $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^-$, le nombre d'oxydation du fer est donc + III (le degré d'oxydation s'écrit en chiffres romains).



A retenir

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.

Application 2 Quel est le nombre d'oxydation du métal dans les complexes suivants : $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$?

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.

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.

Pour dénombrer les électrons, il faut sommer :

- le nombre d'électrons de valence de 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).

Ainsi pour le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, le fer ($Z = 26$) est au degré d'oxydation +II. La configuration électronique de l'ion Fe^{2+} est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$, soit six électrons de valence. Les ions CN^- apportent 12 électrons, soit au total 18 électrons pour ce complexe.



Attention !

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



A retenir

Le nombre d'électrons de valence (NEV) d'un complexe est la somme du nombre d'électrons de valence du métal au degré d'oxydation considéré et du nombre de ligands multiplié par deux. Ce nombre dépasse rarement 18.

Application 3 Quel est le nombre d'électrons de valence des complexes suivants : $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$? 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.

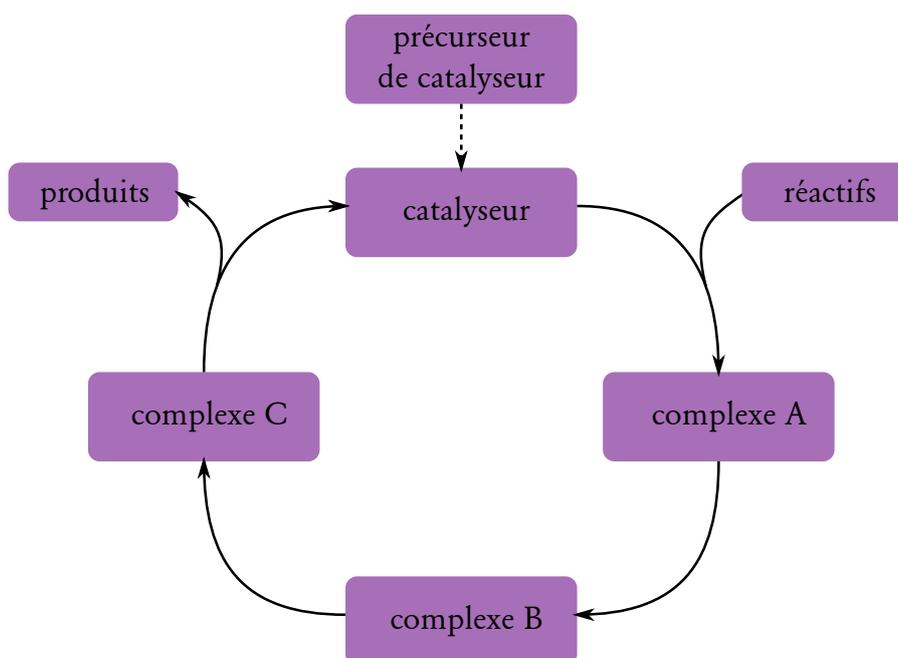


A retenir

Un complexe octaédrique avec 18 électrons de valence ne peut accueillir de ligand supplémentaire : il doit se séparer d'un autre ligand.

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).



♥ A retenir

Un cycle catalytique traduit l'évolution du catalyseur au cours de la transformation. Le bilan des espèces ajoutées au complexe est des espèces retirées permet d'obtenir l'équation de réaction.

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

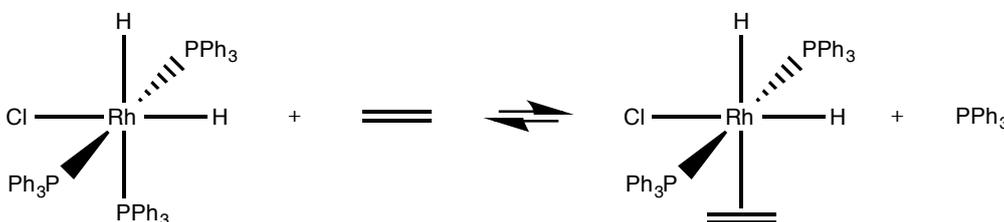
II. Processus élémentaires

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. Echange de ligands

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 reste constant, tout comme le nombre d'électrons de valence.

Considérons par exemple la transformation dont l'équation est fournie figure suivante.



Le complexe de départ possède 6 ligands, le rhodium est au degré d'oxydation + III et le nombre d'électrons de valence vaut 18 ($6 + 2 \times 6$, voir l'application du paragraphe I.2.). Le complexe final possède 6 ligands, le degré d'oxydation du rhodium est toujours +III et il y a encore 18 électrons de valence ($6 + 2 \times 6$). La réaction de substitution de ligands n'a pas engendré de fortes modifications pour le métal, ni pour le complexe dans son ensemble.

🔍 Remarque

Il existe un enjeu pour la notation du ligand éthène (alcène de manière générale). La notation précédente, généralement utilisée, peut être trompeuse. En effet, ce sont les électrons du doublet π de la double liaison carbone-carbone de l'alcène qui servent à créer la liaison métal-alcène. La figure précédente laisse penser qu'il y a 2 électrons pour le doublet π et 2 électrons pour la liaison métal-alcène, soit 4 au total, alors qu'il n'y en a bien que 2.

Deux mécanismes limite sont envisageables pour la réaction de substitution de ligands, comme pour les réactions de substitutions nucléophiles en chimie organique :

- le ligand triphénylphosphine PPh_3 se sépare du complexe, puis l'éthène se lie au métal. Ce mécanisme est nommé mécanisme dissociatif;
- l'éthène se lie au métal, puis le ligand triphénylphosphine PPh_3 se sépare du complexe. Ce mécanisme est nommé mécanisme associatif.

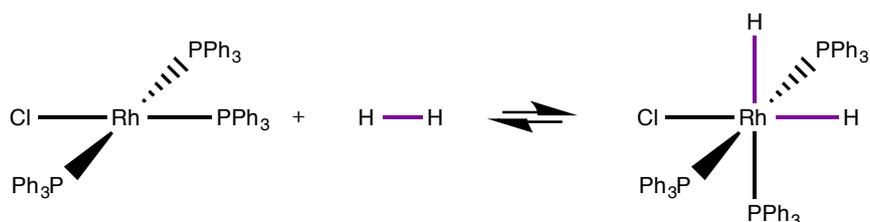
♥ A retenir

La réaction de substitution de ligands ne modifie pas le nombre d'électrons de valence du complexe ni le nombre d'oxydation du métal. Il est aussi possible d'avoir seulement une association ou une dissociation de ligand.

Application 5 La synthèse du complexe $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ est effectuée à partir de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, en passant par $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, et non directement à partir de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Proposer une explication à ce choix.

II.2. Addition oxydante / Elimination 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.



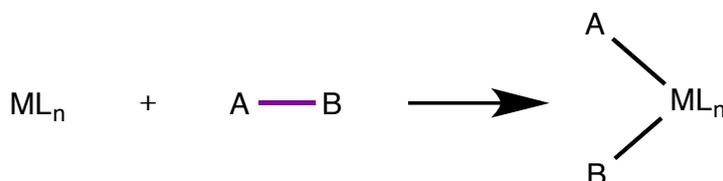
Nous pouvons observer qu'il y a une variation du nombre d'électrons impliqués dans les liaisons autour de l'ion métallique : les 2 électrons de la liaison hydrogène-hydrogène ne suffisent pas pour décrire les deux liaisons rhodium-hydrogène, soit 4 électrons. D'où viennent les deux électrons supplémentaires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

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.

Dans le produit le rhodium est au degré d'oxydation +III, ce qui montre bien qu'il a formellement perdu deux électrons ($\text{Rh}^{\text{I}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}} + 2 e^-$). Il a été oxydé, ce qui explique le nom donné à cette réaction : **addition oxydante**. Le terme addition vient du fait que la multiplicité de liaison d'un des réactifs diminue - ici l'indice de liaison hydrogène-hydrogène passe de 1 à 0 - et que tous les atomes des réactifs se retrouvent dans un unique produit. La réaction inverse est appelée **élimination réductrice**, de manière analogue.

De manière générale, l'addition oxydante a pour équation celle indiquée figure suivante (le complexe de départ est noté de manière générique ML_n).



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

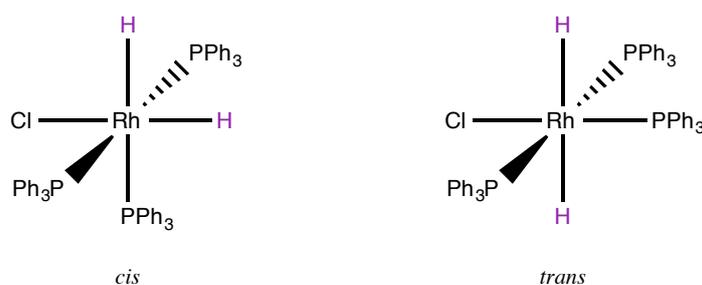
- le degré d'oxydation du métal augmente de deux unités,
- le nombre d'électrons de valence du complexe augmente de deux unités,
- le nombre de ligands augmente de deux unités.

Les complexes qui peuvent donner lieu à une réaction d'addition oxydante sont donc ceux à moins de 18 électrons de valence, avec des bas nombres d'oxydation et des sites de coordination vacants (quatre ligands ou moins).

A retenir

Les complexes avec moins de 18 électrons de valence et dont le métal possède un bas nombre d'oxydation peuvent subir une réaction d'addition oxydante si des sites de coordination sont disponibles.

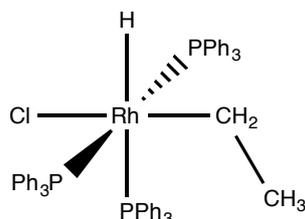
Les éliminations réductrices sont exactement les transformations inverses, et sont donc appropriées pour des complexes avec 18 électrons de valence et dont le métal possède un nombre d'oxydation relativement élevé. Le mécanisme est souvent concerté (en une étape), ce qui impose certaines contraintes 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.



♥ A retenir

Les réactions d'élimination réductrice, inverses des additions oxydantes, sont favorisées sur des complexes à 18 électrons de valence et dont le métal possède un degré d'oxydation relativement élevé. Les ligands éliminés sont généralement en position *cis*.

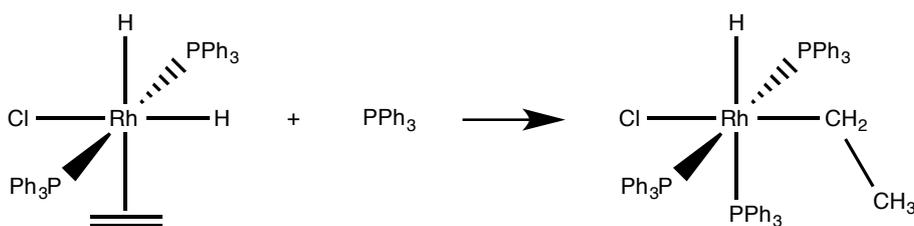
Application 7 Est-il possible de former un alcane par élimination réductrice sur le complexe suivant ?



II.3. Insertion / Elimination

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.



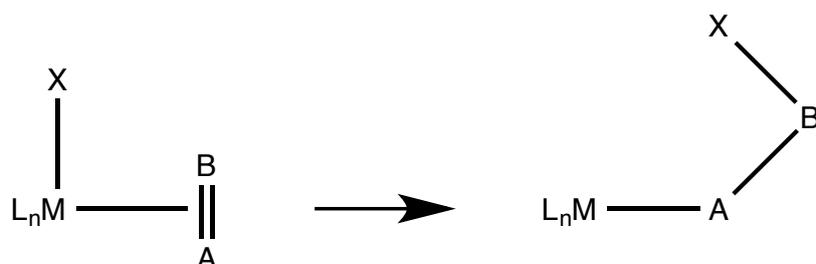
Nous pouvons observer deux changements dans cette transformation :

- le ligand éthène et un ligand hydrogène ont formé une chaîne éthyle,

- une molécule de triphénylphosphine est devenue ligand.

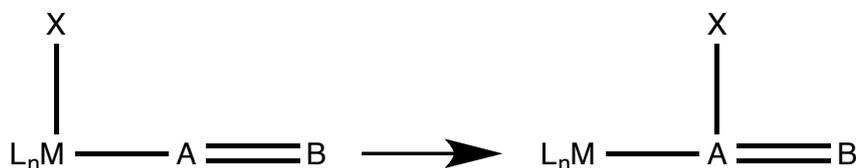
Nous allons nous focaliser sur la première réaction, la deuxième étant secondaire et logique d'après la première.

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. Le bilan général de cette étape est représenté figure suivante.



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).

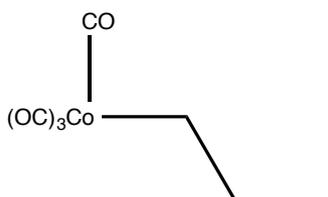


Pour les insertions (1,1) comme pour les insertions (1,2), il est nécessaire que les deux ligands soient en position *cis* l'un vis-à-vis de l'autre. Les réactions inverses, appelées **désinsertions**, sont possibles.

♥ A retenir

Deux ligands en position *cis* peuvent donner lieu à des réactions d'insertion (1,1) (ligand coordonné par un atome) ou (1,2) (ligand coordonné par un doublet π entre deux atomes).

Application 8 Quel est le produit obtenu par insertion (1,1) sur le complexe suivant ?



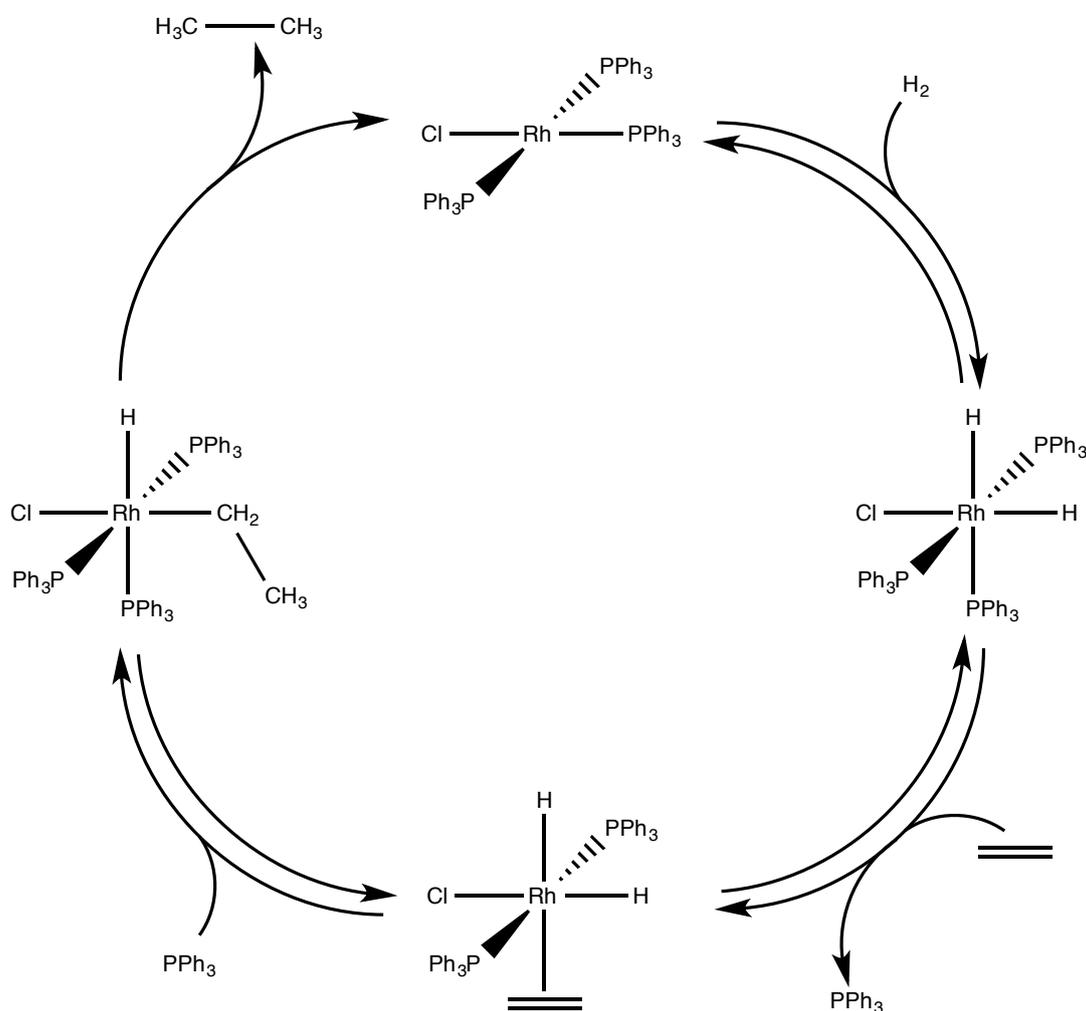
(la stabilisation du complexe final par l'ajout d'un nouveau ligand est omise)

III. Analyse de cycles

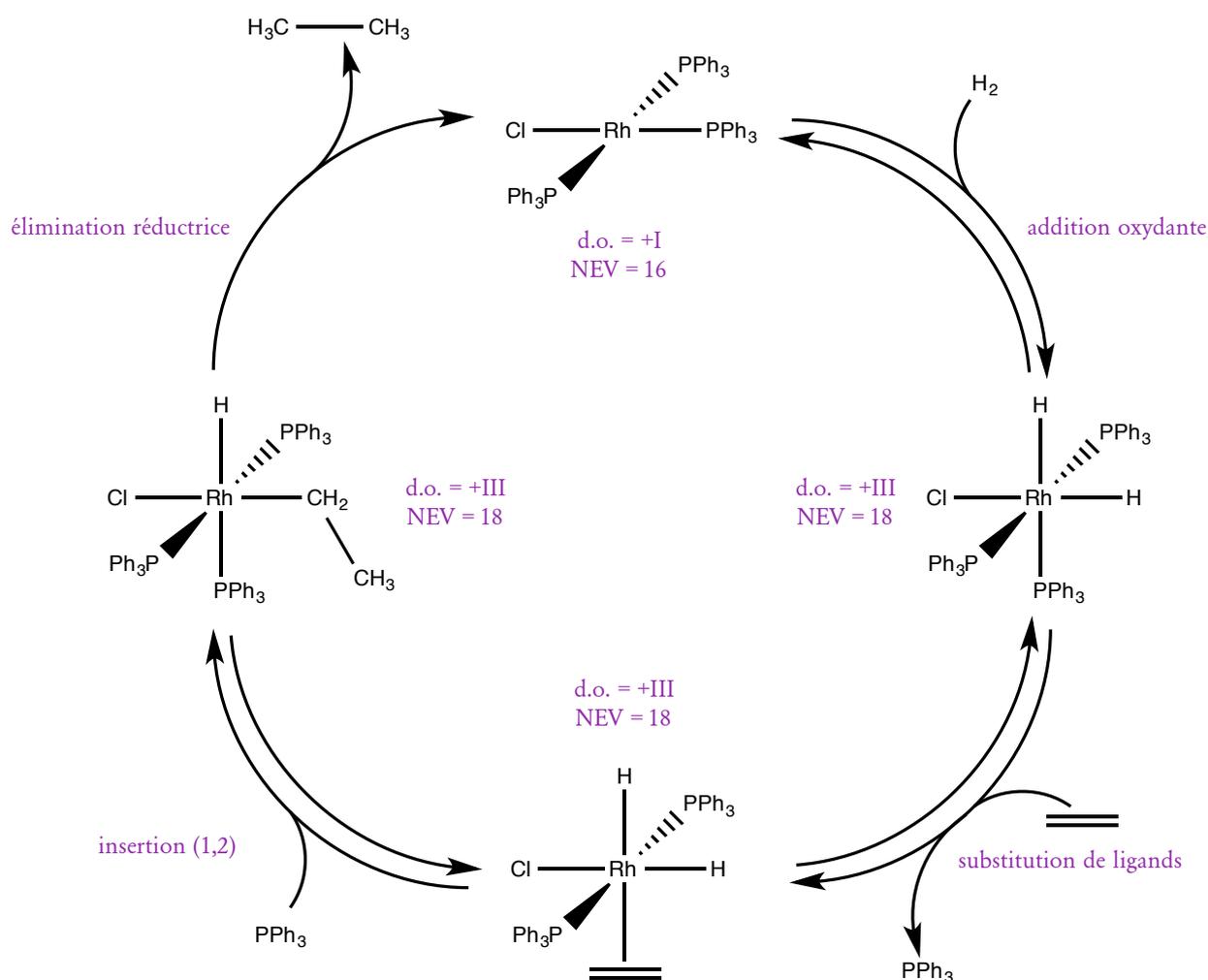
Les étapes élémentaires étudiées précédemment vont nous permettre de décrire des cycles catalytiques. Conformément au programme, nous nous limiterons ici à la description des modifications lors du cycle catalytique. Pour concevoir un cycle catalytique, des paramètres supplémentaires sont à prendre : solubilité du complexe dans le milieu réactionnel (modulable par les ligands "spectateurs"), ou encore contrôle de la force des liaisons métal-ligand (suffisamment fortes pour induire une modification de réactivité, mais suffisamment faible pour pouvoir être rompues, l'énergie des liaisons métal-ligand étant habituellement de l'ordre de 30 à 50 kJ·mol⁻¹). Ces questions ne seront pas abordées ici.

III.1. Hydrogénation / Catalyseur de Wilkinson

Les exemples traités lors de l'étude des réactions élémentaires nous permettent déjà d'étudier un cycle catalytique complet, représenté figure suivante, à base de rhodium ($Z = 45$).



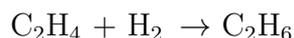
Avant de poursuivre, complétez ce cycle catalytique en écrivant pour chaque complexe le degré d'oxydation du métal et le nombre d'électrons de valence, et pour chaque étape la nature de la réaction. Indiquez également l'équation-bilan de la réaction catalysée.



Le rhodium au degré d'oxydation 0 possède 9 électrons de valence. La structure du cycle catalytique est classique :

1. addition oxydante,
2. substitution de ligands,
3. insertion,
4. élimination réductrice.

Toutes les étapes sont renversables, sauf la dernière, d'où la présence de doubles flèches ou non. L'équation est la somme des espèces qui entrent et sortent du cycle, soit :

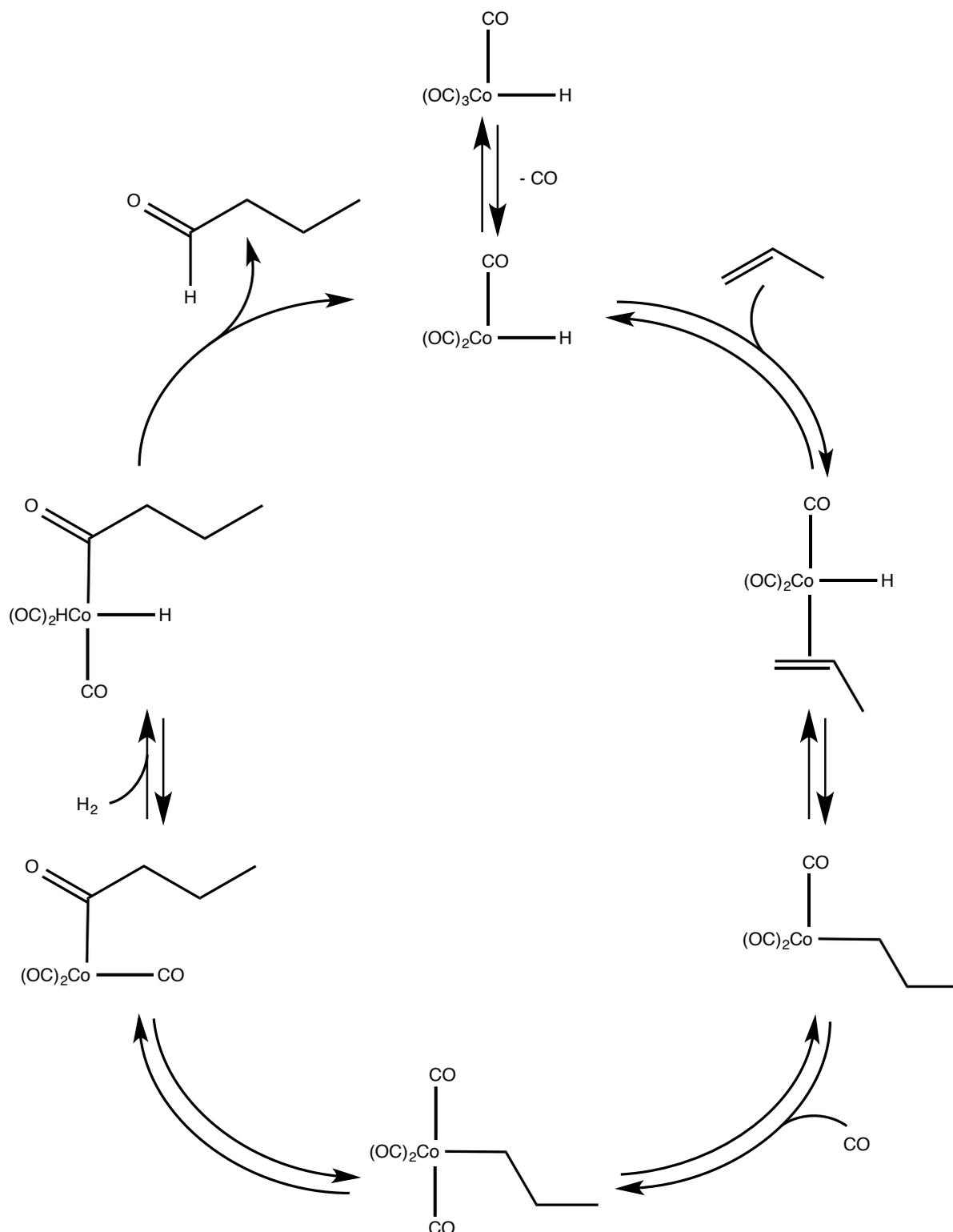


Il s'agit d'une réaction de réduction des alcènes en catalyse homogène. Nous avons vu dans le cours de chimie organique (ORG 11) qu'il est également possible de réduire les alcènes avec du dihydrogène et un catalyseur métallique solide, donc en catalyse hétérogène.

Le complexe de départ est appelé réactif de Wilkinson, il permet la réduction des alcènes à 25 °C, sous une pression de dihydrogène d'un bar. Il est soluble dans les phases organiques, et a été à l'origine d'un certain nombre de complexes permettant l'hydrogénation asymétrique (c'est-à-dire qu'un stéréoisomère est majoritaire parmi les produits) en remplaçant la triphénylphosphine par des phosphines chirales.

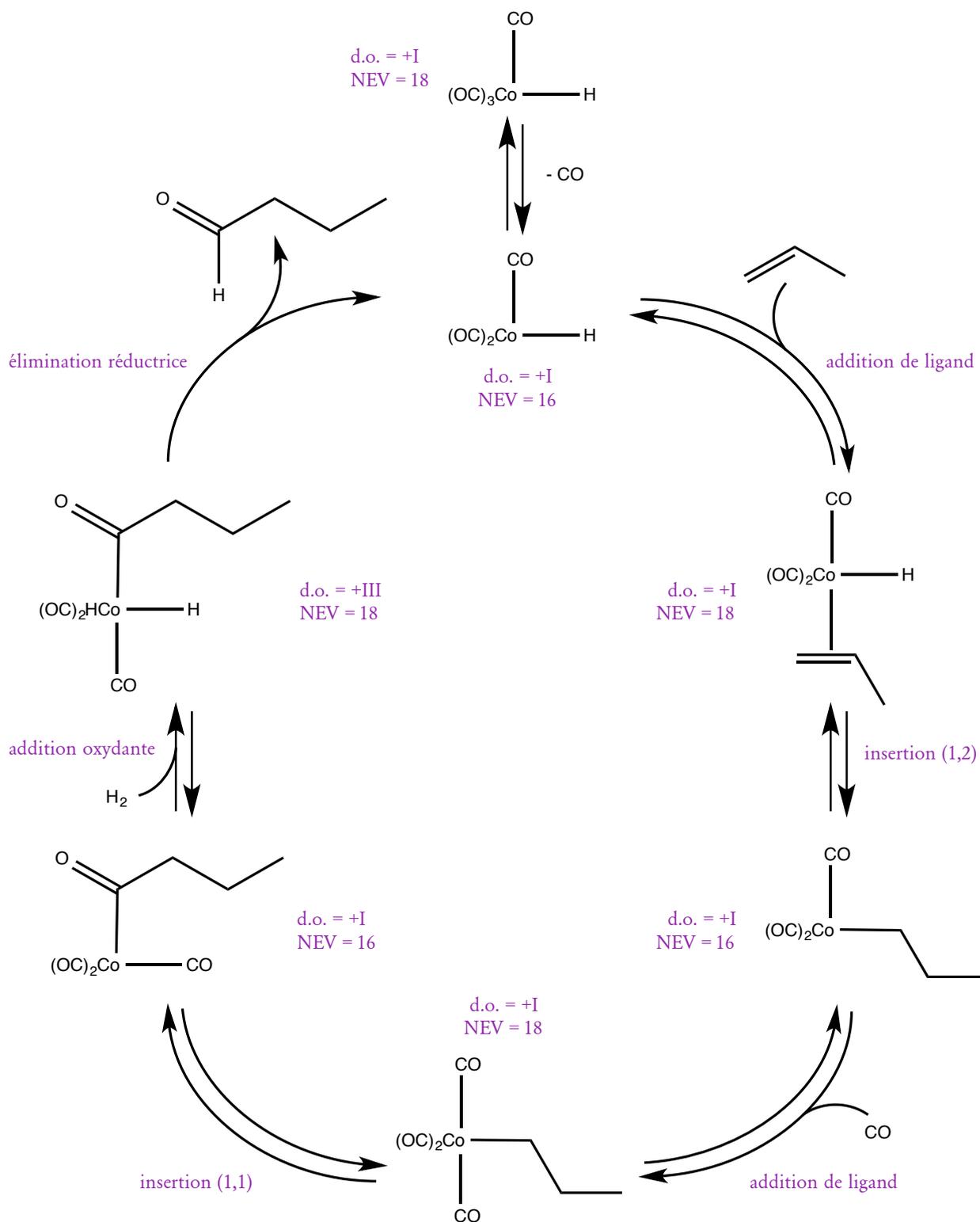
III.2. Hydroformylation / Procédé oxo

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 ($Z = 27$). Le cycle catalytique à compléter est représenté figure suivante. *A vous de jouer !*



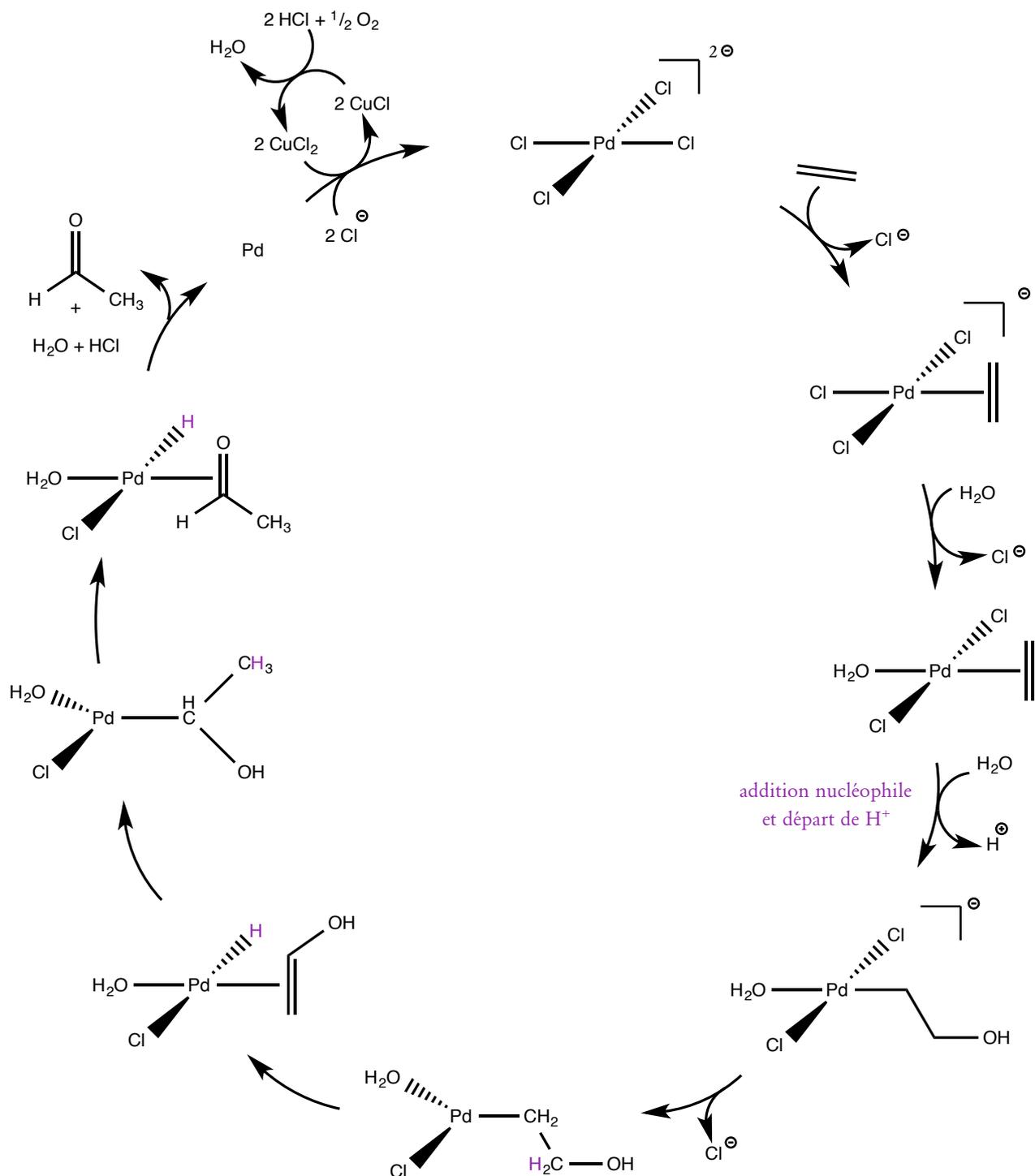
Le cycle complété est représenté figure suivante. L'avantage de ce procédé, outre le fait qu'il permet de former un aldéhyde à partir d'un alcène, produit de la pétrochimie, est sa sélectivité : l'aldéhyde de chaîne carbonée linéaire est majoritaire (jusqu'à 92 % avec certains procédés

industriels sous 50 bars de $H_2 + CO$). Nous pouvons noter l'existence d'un précurseur de catalyseur pour ce cycle. L'équation-bilan est $C_3H_6 + CO + H_2 \rightarrow C_4H_8O$.



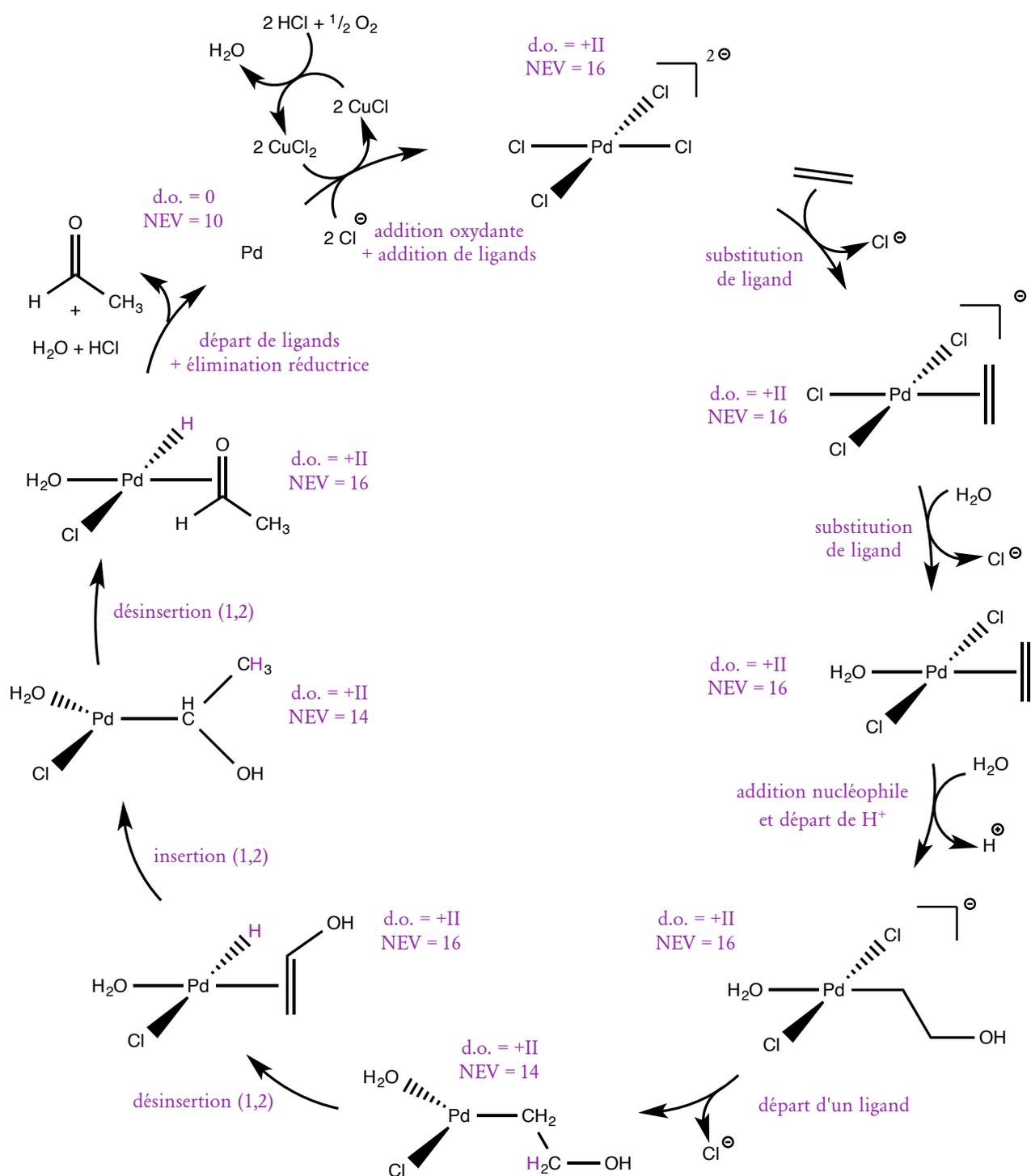
III.3. Procédé Wacker

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.



Avez-vous essayé de compléter le cycle avant de lire la suite ?

Même si c'est l'eau qui fournit l'atome d'oxygène dans le cycle catalytique, l'équation-bilan de la réaction est : $C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_2H_4O$. En effet la molécule d'eau ajoutée vient formellement de la réduction du dioxygène par CuCl. De même les deux molécules d'acide chlorhydrique qui réagissent avec O_2 proviennent du cycle catalytique.



Corrections

Application 1 La multiplicité de la liaison diminue : elle s'approche d'une liaison simple pour l'éthène, et d'un état non lié pour le dihydrogène.

Application 2 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ se dissocie en Rh^+ (+ Cl^- + 3 PPh_3) donc le degré d'oxydation est +I, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$ se dissocie en Rh^{3+} (+ Cl^- + 3 PPh_3) donc le degré d'oxydation est +III, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ se dissocie en Pd^{2+} (+ 4 Cl^-) donc le degré d'oxydation est +II.

Application 3 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$: $8 + 4 \times 2 = 16$ (8 électrons de valence pour le rhodium (I)).
 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$: $6 + 6 \times 2 = 18$ (6 électrons de valence pour le rhodium (III)).
 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: $8 + 4 \times 2 = 16$ (8 électrons de valence pour le palladium (II)).

Application 4 Non, l'espèce régénérée est le catalyseur, qui diffère légèrement du précurseur.

Application 5 L'échange de ligands sur $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est cinétiquement bloqué (constante de vitesse faible), ce qui empêche la réaction directe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{en} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Application 6 Le complexe se dissocie formellement en $\text{Rh}^{3+} + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^- + 3 \text{PPh}_3$, donc +III.

Application 7 Oui, il est possible de former de l'éthane par élimination de -H et - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$.

Application 8 Le ligand CO s'insère entre le cobalt et l'atome de carbone :

