

MC 45 Titre : Catalyse par les métaux de transition

Présenté par : Coline Gilbert

Correcteurs : Sonia Khemaissa & Jean-François Olivier

Date : 06/01/2021

Compte-rendu montage correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

Introduction des concepts lors de ce montage:

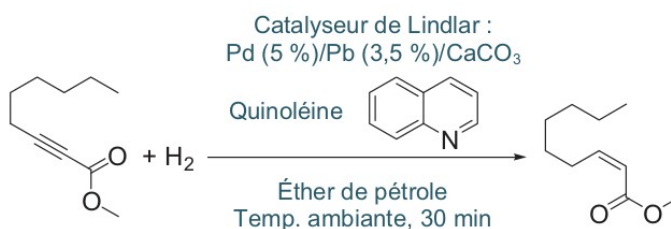
Comme à son habitude, un sujet doit mettre en perspective les termes du sujet dès les premières minutes du discours. Pour rappel :

- Un métal de transition est un élément chimique possédant un de ses degrés d'oxydations **stables** avec des **orbitales d** vides.
 - Mn (0, +II, +III, +IV, +VI, +VII), Cu (0, +I, +II), Fe (0, +II, +III)

Le contre-exemple typique étant le zinc Zn(0, +II) dont les couches sont pleines !

- Un catalyseur est une espèce qui va accélérer **la cinétique de réaction en ne modifiant pas l'état d'équilibre** de la réaction [IUPAC]

L'idéal est toujours d'illustrer vos propos rapidement sur un exemple simple de catalyse faisant intervenir un métal de transition. Un exemple typique est l'**hydrogénation catalytique des alcènes et alcynes** :



tiré de l'hydrogénation catalytique sélective des alcynes, Olivier Perraud, AC

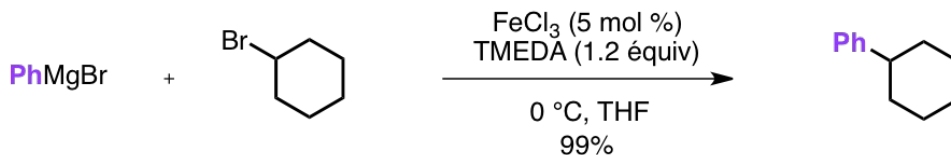
qui est par exemple employée dans la synthèse de la **Japolinure, phéromone du scarabée Japonais**. Un profil d'énergie réactionnel peut facilement être préalablement tracé pour bien montrer en quoi le catalyseur modifie le chemin réactionnel et fait apparaître des états intermédiaires (alcyne (ads) + H₂ (abs)), qui sont des formes activant l'électrophilie/nucléophilie des réactifs sur le métal.

La catalyse métallocatalysée permet d'introduire plusieurs P.N. (aux moments adéquats) :

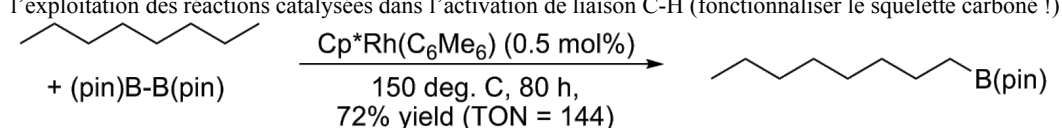
- 1912 : V. Grignard & P. Sabatier, le second pour l'hydrogénation catalytique,
- 1973 : E. Fischer, G. Wilkinson pour le développement des catalyseurs métallocènes,
- 2005 : Y. Chauvin, R. Schrock et R. Grubbs, pour le développement de la métathèse en chimie organique,
- 2010 : A. Suzuki, R. Heck et E. Negishi, pour la chimie palladocatalysée.

Ce montage se porte parfaitement à des ouvertures intéressantes sur les enjeux de la chimie organométallique actuelle :

- l'exploitation de métaux moins noble tel que le nickel (extrêmement prometteur), le fer, ...



tiré de culture Sc.Ch., Catalyse organométallique, un retour vers l'âge d'or

- l'exploitation des réactions catalysées dans l'activation de liaison C-H (fonctionnaliser le squelette carboné !)
- 

tiré de activation de liaison C-H, wiki

ainsi que toute la catalyse industrielle (cf cours de chimie industrielle).

Remarque :

1. Attention à ne pas prendre de raccourci tel que : un catalyseur diminue l'énergie d'activation de l'ECD. En général, un catalyseur **modifie le chemin réactionnel** d'une réaction, d'où la **présence d'intermédiaires de réaction différents** que dans le chemin sans catalyse !
2. Attention aux jury capricieux sur la **définition d'un catalyseur**. Citons IUPAC : The term catalysis is also often used when the substance is consumed in the reaction (for example: base-catalysed hydrolysis of esters). Strictly, such a substance should be called an activator.

Vous devez faire preuve de recul face à d'éventuels débats (en particulier de ceux aimant se pavaner comme des coqs en déployant un savoir stérile et sans intérêt) auxquels vous pourriez être confronté !

Possibilités de fil rouge :

En catalyse, il y a plusieurs plans possibles pour introduire les concepts :

- un plan centré sur la catalyse se basant sur la distinction entre les différentes catalyses : **homogène / hétérogène** (choix de l'agrégative, tout à fait pertinent),
- un plan centré sur le concept de complexe et cherchant à mettre en avant **les similitudes et les spécificités** d'un catalyseur métallique par rapport à une catalyse A/B.

Les grandes idées du deuxième plan sont illustrées ci-dessous. Il va de soi qu'il ne constitue qu'une base de travail si certains agrégatifs sont à la recherche d'alternatives au premier plan :

I/ Le catalyseur métallique : un élément permettant d'accélérer une réaction chimique *Décomposition du peroxyde d'hydrogène (Fosset)*

On chercherait à montrer que la variation de la quantité de Fe modifie la vitesse de réaction. On peut chercher la dépendance

$$v_0 = f([Fe]_0)$$

en utilisant une méthode des vitesses initiales.

En catalyse A/B, en général, on peut analyser l'effet catalytique avec des lois cinétiques complexes combinant plusieurs chemins réactionnels :

$$k' = k + k_A [H^+] + k_B [HO^-]$$

Phase de manipulation : Acquisition de la cinétique, détermination de la vitesse initiale, ajout du point sur la courbe avec discussion sur les incertitudes.

Rq : Une fonction chimique qui se porte bien à un comportement cinétique écrit ci-dessus est la cinétique d'ouverture d'un époxyde. Trois situations se rencontrent : l'ouverture sans catalyse, l'ouverture acide et l'ouverture basique.

Ccl : Le catalyseur métallique agit comme le catalyseur acido-basique :

- il accélère la réaction en modifiant le chemin réaction (nouveau k),
- il a un effet de concentration sur la cinétique (plus il y a de catalyseur, plus la catalyse est efficace).

Cependant, elle apporte certaine spécificité qu'est la sélectivité !

II/ Utilisation des catalyseurs en synthèse organique : la chimie palladocatalysée *Couplage de Suzuki (en présence et absence de Pd/C)*

Cette réaction doit servir de prétexte pour introduire la chimie organométallique. Il vous est impossible d'illustrer tous les avantages de la catalyse organométallique, mais vous pouvez les expliciter à l'oral :

- dualité hétérogène/homogène (la Suzuki existe en homogène et en hétérogène),
- possibilité de contrôle de la sélectivité : régiosélectivité, stéréochimie.

Il est attendu de cette réaction une connaissance fine des grandes réactions palladocatalysées.

Tr : Le monde du vivant est chiral. Les molécules possèdent toutes une stéréochimie prédéfinie : sucres D, acides aminés L, ... Les métallo-enzymes agissent comme des complexes métalliques :

- centre métallique : permet l'activité métallique, le plus souvent supporté par une hème ou groupement prothétique,
- un ligand : la protéine qui est composée d'acides aminés, elle va induire la chiralité (il y a d'autres fonctions, mais on met l'accent sur celle-là dans le discours ici)

Cette chiralité du vivant impose l'emploi de réactions en milieu biologique où la stéréochimie est finement contrôlée. La présence d'hème dans 50 % des protéines (appelées métalloprotéines) justifie de telles discussions.

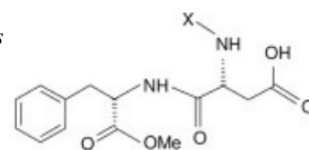
III/ Utilisation des centres métalliques en biologie *Couplage enzymatique, peroxydase de Raifort*

Là vous pouvez discuter de très nombreuses choses, reliées à l'utilisation de centre métallique en biologie : cytochrome C, anhydrase carbonique, nitrogénase, superoxyde dismutase, etc

Phase de manipulation : extraction, lancement de l'essorage, lavages, CCM, RMN

Bilan : La catalyse métallique apporte la même chose qu'une catalyse classique. Sa principale contribution est d'apporter un contrôle fin de la sélectivité. Cette propriété est largement exploitée dans le monde du vivant. La chimie moderne cherche par biomimétisme à exploiter ces propriétés dans de nombreuses synthèses industrielles. On peut citer :

la synthèse de l'Aspartame par voie enzymatique, utilisant la Thermolysine in vitro, une protéase au Zn, (Industrial Catalysis, Haggen, Section 4.3.2)



Liste des concepts à introduire :

homogène, hétérogène (voir cours chimie industrielle pour les spécificités), TOF, TON, surface spécifique, chimie organométallique (palladium, ruthénium, cobalt, ...).

Autres définitions qui peuvent être abordées :

biocompatibilité des métaux, utilisation en milieu biologique : métalloprotéines, métalloenzymes, biomimétisme.

Avis sur le plan proposé, choix des expériences :

Le plan proposé était :

I – En catalyse homogène

Oxydation de la benzoïne en benzyle par le cuivre

II – En catalyse hétérogène

Couplage de Suzuki

PI : Synthèse du paracétamol

Le plan présenté et les expériences présentées sont pertinents. L'agrégate met l'accent sur les différents types de catalyse et apporte une bonne contextualisation à chacune de ses manipulations.

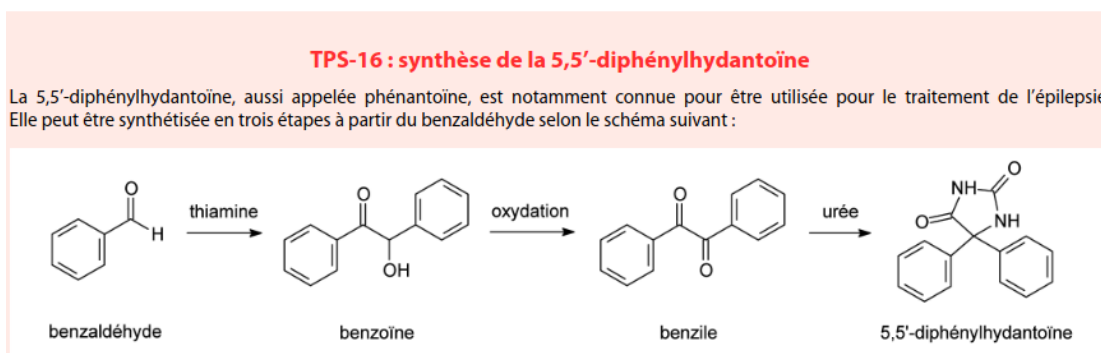
Il va falloir diversifier les sources bibliographiques pour éviter que cela porte préjudice dans un tel plan. Il est impératif de prévoir les imbéciles qui pourraient traîner dans le jury.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Oxydation de la benzoïne en benzyle par le cuivre

Obj : Cette réaction est intéressante sur de multiples aspects :

- elle illustre parfaitement le titre puisqu'elle permet de montrer les avantages de la catalyse par rapport à l'expérience historique (autour de 1840 les premières publications sur le sujet). L'oxydation de la benzoïne était réalisée en utilisant des agents oxydants fort : acide nitrique, chlore, ...
- elle constitue une étape importante dans les traitements contre l'épilepsie ;



- elle fait appel à votre composé chimique favori, le benzaldéhyde, ce qui permet de largement broder autour du sujet (extrait de l'huile d'amande amer, etc) !

Liens utiles :

- Condensation de la benzoïne : <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/benzoin-condensation.shtml>,
- Complément au Martinand-Lurin : <https://www.lactualitechimique.org/Oxydation-de-la-benzoine-en-benzile>,

Phases de manipulations :

- Recristallisation
- CCM
- Point de fusion
- CPG

Expérience 2 : Couplage de Suzuki

Obj : Une des réactions modèles palladocatalysée (P.N. 2010) ! Il faut absolument mettre en avant les réactions palladocatalysées et avoir une culture suffisante sur le sujet :

- Sonogashira – Cu
- Hiyama – Si
- Stille – Sn
- Negishi – Zn
- Heck - -

Le jury posera inévitablement des questions. Attention aux débats sur la nature homogène/hétérogène de cette réaction.

Phases de manipulations :

- Recristallisation
- Essorage
- Filtration sur célite
- Température de fusion

Attention :

On remplace la filtration sur coton/papier plissé par une filtration sur Célite !

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Quelques références utiles :

- essentiel pour une ouverture et la culture G : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-organique/synthese-et-retrosynthese/catalyse-organometallique-un-retour-vers-l>
- pour savoir ce que ça signifie activation C-H : https://fr.wikipedia.org/wiki/Activation_de_liaison_C-H

Quelques manipulations utiles :

- *Gold (III)- Catalyzed Hydration of Phenylacetylene*, N 93, Avril 2016, pp 1100–1102, *Journal Of Chemical Education*,
- *Just Click It: Undergraduate Procedures for the Copper(I)-Catalyzed Formation of 1,2,3-Triazoles from Azides and Terminal Acetylenes*, vol 82, no 12, décembre 2005, *Journal Of Chemical Education*,
- *Dismutation du peroxyde d'hydrogène par les ions Fe (III)*, pg 336, *Chimie Physique Expérimentale*, Fosset,
- *Couplage enzymatique, 40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, Martinand-Lurin, pg 370.