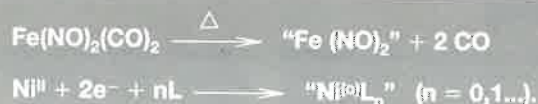


# Ligands et catalyse

A partir de complexes "ML<sub>n</sub>X<sub>x</sub>Z<sub>z</sub>" (voir fiche "Ligands et complexes"), il est possible d'envisager la synthèse d'espèces insaturées catalytiques

(Ne < 16e) par des réactions de dissociation ou de réduction :



Suivant le nombre et la nature des ligands portés par l'atome métallique, ces espèces donnent lieu, avec des activités parfois comparables à celles des enzymes, à des réactions sélectives :

– soit de par la nature des produits obtenus (chimiosélectivité),

– soit de par l'orientation de l'attaque des réactifs (régiosélectivité)  
– ou encore par la formation préférentielle d'un énantiomère (énantiosélectivité).

## Chimiosélectivité

L'oligomérisation chimiosélective du butadiène sur des entités insaturées à 10, 12 et 14 électrons

a été étudiée en détail. Elle requiert des intermédiaires à 16 ou 18 électrons [1].



## Régiosélectivité

En oxosynthèse, l'utilisation de coordinats augmente considérablement la vitesse des réactions catalysées par le cobalt. Ainsi, les aldéhy-

des linéaires (n) se forment préférentiellement aux aldéhydes branchés (b) en présence d'une phosphine basique [2].

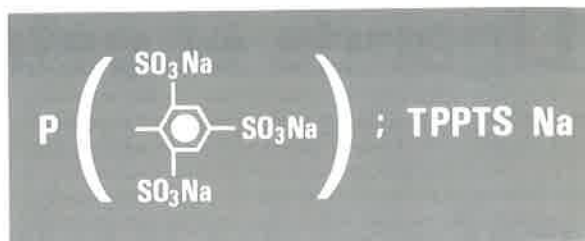


Exemple de rendement

L	n %	b %
PPh <sub>3</sub>	75 %	25 %
PCy <sub>3</sub>	92 %	8 %

Ph : phényl L      Cy : cyclohexyl

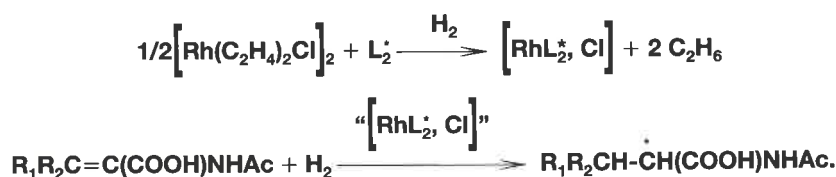
Pour cette même réaction, des précurseurs catalytiques à base de rhodium sont aussi utilisés industriellement et, depuis peu, la mise en œuvre de phosphines aquasolubles (triphénylphosphine trisulfonate de sodium, TPPTS Na) permet de résoudre le problème de la séparation des produits de la réaction (phase organique) et du catalyseur (phase aqueuse).



## Énantiosélectivité

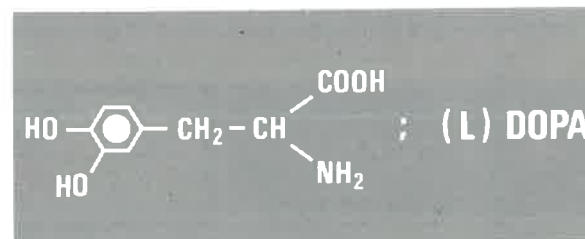
La catalyse énantiosélective connaît également un essor considérable par l'utilisation de ligands optiquement actifs. Leur caractère asymétrique

permet d'induire une asymétrie dans les complexes intermédiaires qui conduit à un énantiomère majoritaire [3].



Des excès énantiomériques proches de 100 % sont atteints dans l'hydrogénation des précurseurs d'acides aminés à l'aide de complexes du rhodium chélatés par des diphosphines L<sub>2</sub> optiquement actives.

La mise en œuvre au stade industriel de cette réaction par la société MONSANTO a permis la synthèse industrielle de la (L) DOPA, médicament utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson.



## Conclusion

Le point clef de la plupart des réactions de catalyse de coordination apparaît donc être le ligand lui-même dont la fonction n'est pas seulement de rendre les réactions chemio-, régio- et (ou) énantio-sélectives mais aussi d'en augmenter l'activité.

Des modifications électroniques et structurales de ces ligands font actuellement l'objet de nombreuses études qui permettront de progresser encore dans ce mode d'activation et de voir sans doute se concrétiser des applications industrielles de plus en plus nombreuses.

## Pour en savoir plus

[1] P.W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1975.

[2] F. Matthey, G. Muller, C. Demay, H. Lemke, *Informations chimie*, 1978, 179, 191.

[3] H.B. Kagan, in *Asymmetric Synthesis* (J.D. Morrison, ed.), Academic Press, New York, 1985, vol. 5, p. 1.