

Développement de l'enseignement de la chimie moléculaire des éléments de transition

Quelques pistes

Didier Astruc

Résumé	Le sous-développement des programmes d'enseignement de la chimie moléculaire des éléments de transition en France et l'importance de ce domaine de la chimie sont soulignés dans cet article qui propose aussi une analyse explicative de notre retard par rapport aux pays anglo-saxons ainsi que quelques pistes qui pourraient permettre de structurer cet enseignement à travers les différents cycles universitaires.
Mots-clés	Enseignement, éléments de transition, chimie de coordination, chimie inorganique moléculaire, chimie organométallique, catalyse, propriétés physiques.
Abstract	Development of teaching molecular chemistry of the transition elements: some directions The underdevelopment of the teaching programs in the molecular chemistry of the transition elements in France and the importance of this area of chemistry are underlined in this article that also suggests an analytical explanation of our backwardness compared to Anglo-Saxon countries as well as some directions that might allow to organize this teaching in the university studies.
Keywords	Teaching, transition elements, coordination chemistry, inorganic chemistry, organometallic chemistry, catalysis, physical properties.

Le poids des traditions scientifiques affecte singulièrement l'enseignement de la chimie moléculaire des métaux de transition organométallique et inorganique en France. Ceci apparaît très nettement si l'on compare les programmes de cette matière dans nos universités et classes préparatoires aux grandes écoles avec ceux en vigueur dans les pays anglo-saxons.

La première raison en est la prédominance des mathématiques et de la physique dans l'enseignement secondaire et préparatoire aux grandes écoles au détriment de la chimie. Il est vrai que l'excellence de la France dans ces deux disciplines est indiscutable, notre pays figurant, avec les États-Unis, au premier plan mondial des récipiendaires de Médailles Fields en mathématiques et comptant, depuis la dernière Guerre mondiale, sept lauréats Nobel en physique et seulement trois en chimie. À travers divers mécanismes administratifs et psychosociologiques, il en résulte qu'à somme constante, l'enseignement de la chimie demeure le parent pauvre des matières scientifiques. Elle est souvent enseignée par des agrégés ou certifiés physiciens qui ont, de surcroît, tendance à minorer le temps qui doit lui être consacré et aussi à la considérer à travers le prisme de la physique.

Ce sont aussi les traditions qui privilégient, depuis le XIX^e siècle, le poids de la chimie organique, de la chimie physique et de la chimie minérale au détriment de la chimie moléculaire des éléments de transition, plus récente, qui ne trouve pas sa place dans cette classification rigide. Pour s'en convaincre, il suffit d'ailleurs de lire les intitulés des trois sections de chimie du Conseil national des universités : « chimie théorique, physique et analytique » (31), « chimie organique, minérale, industrielle » (32) et « chimie des matériaux » (33), qui font abstraction, en particulier, de la chimie

de coordination. Parmi les cinq sections du CNRS, cette dernière est représentée seulement par un tiers de la section 14. Il est vrai que ce domaine de la chimie a démarré tardivement en France, au cours de la seconde moitié du XX^e siècle, par rapport aux pays anglo-saxons. Dans ce contexte, il semble judicieux de rationaliser l'intégration de l'enseignement de la chimie moléculaire des métaux de transition permettant de remettre à leur juste place ces éléments au cours des cursus scolaire et universitaire.

Importance de la chimie moléculaire des éléments de transition

Les éléments de transition, par définition ceux qui présentent une couche d incomplète dans le tableau périodique [1], occupent tout le centre de ce tableau si l'on y ajoute les lanthanides et les actinides. Les symboles de ces éléments sont donc présents dans toutes les bonnes salles de classe de chimie de nos écoles, mais demeurent résolument bien mystérieux pour les millions d'élèves qui ont la classification de Mendeleïev en face d'eux pendant plusieurs années. Pourtant nombreux sont ceux qui rentrent dans la composition de matériaux très divers. Les « biométaux », sur la première ligne (et le molybdène sur la deuxième ligne), en font partie, constituant les sites actifs des métallo-enzymes, transporteurs d'éléments et acteurs des métabolismes. Parmi les très nombreux complexes organométalliques des éléments de transition, dont des exemples célèbres sont illustrés sur la *figure 1*, les familles les plus notables sont les métallocènes – notamment le ferrocène, avec sa chimie très riche et ses nombreuses applications, dont les antipludiques et anticancéreux –, les métaux carbonyles, les

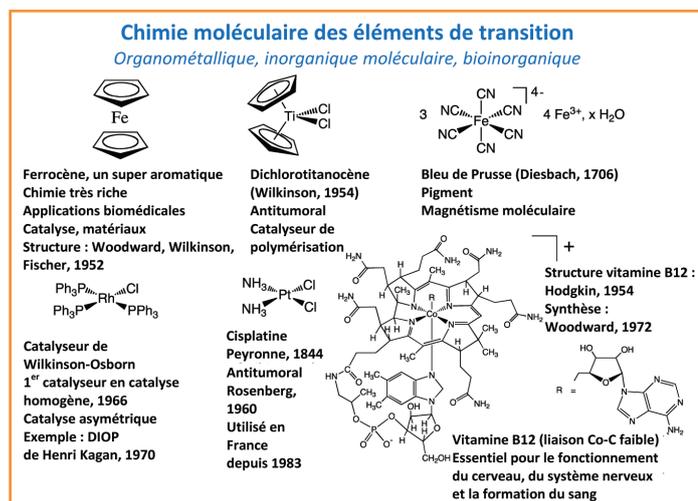


Figure 1 - Quelques composés emblématiques des éléments de transition.

métaux phosphines, les métaux-hydrures, les métaux pyridine ou polypyridine, les métaux-porphyrines et phtalocyanines, les métaux carbènes, les clusters et nanoparticules métalliques, et la majorité des complexes possédant plusieurs types de ligands [2].

De nombreux complexes dans ces familles sont actifs comme matériaux moléculaires et catalyseurs homogènes de réactions très variées. Ils peuvent servir à fabriquer des catalyseurs supportés hétérogènes recyclables pour la chimie « verte ». Beaucoup de procédés industriels utilisent ces complexes comme catalyseurs, et la recherche actuelle se focalise sur le remplacement des métaux nobles, qui sont rares et coûteux, par les biométaux, bon marché et abondants, et dont la Nature a prouvé l'efficacité dans les enzymes [2].

Les complexes des métaux de transition comportent aussi des propriétés optoélectroniques utiles en médecine (photothérapie) et dans la technologie moderne (capteurs, diodes, convertisseurs d'énergie solaire, batteries, etc.), ainsi que des propriétés magnétiques [3], en particulier à transition de spin pour la création de capteurs thermiques ou optiques [4].

Cette science est déjà très développée, mais elle présente aussi devant nous d'énormes défis tels que la conversion rentable de l'énergie solaire, la maîtrise de sources alternatives d'énergie et son stockage avec l'hydrogène, la fixation efficace de l'azote atmosphérique, l'oxydation efficace et sélective du méthane en méthanol à basse énergie, la compréhension des mécanismes d'action des médicaments et la mise au point de nouveaux médicaments (« magic bullet » pour la vectorisation médicale), la lutte contre des maladies actuellement incurables, etc. Tous ces défis impliquent les métaux de transition, et la compréhension de leurs modes d'action est essentielle pour la mise au point de nouveaux matériaux et processus.

Comment situer la chimie organométallique et moléculaire des éléments de transition parmi les disciplines classiques de la chimie ?

La chimie organométallique est définie par les composés présentant au moins une liaison métal-carbone. Cependant,

la chimie inorganique moléculaire comprenant des liaisons métal-élément présente des règles similaires et comparables et devrait être enseignée en même temps que la chimie comprenant des liaisons métal-carbone afin d'en élargir le champ d'étude et d'applications. D'ailleurs, la majorité des complexes présentent à la fois des ligands organiques et inorganiques. Ces disciplines sont issues de la chimie de coordination. Cette dernière englobe également les éléments des groupes principaux et correspond à la nomenclature anglo-saxonne « inorganic chemistry », bien que cette dernière comprenne aussi toute la chimie des solides minéraux inorganiques.

Exemple de répartition de l'enseignement de la chimie moléculaire des éléments de transition en licence et master

Licence 1 (second semestre) Les notions de base

Les complexes

- Définition des ligands X et L et des éléments de transition suivant la convention impliquant que tous les ligands soient considérés comme neutres.
- Les principaux ligands organiques et inorganiques.
- Représentation d'un complexe quelconque sous la forme $[ML_nX_p]^{q\pm}$ en sommant les ligands X et L.
- Définition et calcul du nombre d'électrons de valence, du nombre d'électrons non liants, du degré d'oxydation et de la coordinance.
- Règle (ou tendance) des 18 et 16 électrons de valence. Catégories de complexes respectant et ne respectant pas la règle des 18 électrons.
- État de spin. Levée de dégénérescence des orbitales dans un champ de ligands octaédriques et état de spin des complexes en fonction de la force du champ de ligands.
- Ligands accepteurs π et donneurs π . Liaison π en retour.
- Degrés d'oxydation.
- Quelques grandes familles de complexes.

Les réactions

- Échange de ligands et synthèse des complexes.
- Addition oxydante et élimination réductrice.
- Insertion et extrusion.

La catalyse

- Notion de cycle catalytique et exemple de catalyse.
- Hydrogénation des oléfines catalysée par le catalyseur d'Osborn-Wilkinson.
- Catalyse d'hydrogénation asymétrique.
- Autres réactions d'hydro-élémentation.

Licence 2 - Catalyse : réactions de métathèse, de carbonylation et d'oxydation

- Les complexes de H_2 et leur acidité. Comparaison avec l'addition oxydante.
- Métathèse de liaisons σ et comparaison avec l'addition oxydante.
- Application à l'activation C-H des alcanes ; fonctionnalisation des aromatiques.
- Application des réactions d'insertion et de métathèse de liaison σ à la polymérisation Ziegler-Natta des oléfines.
- Les carbènes singulets et triplets : stabilité et complexes.

- Métathèse des oléfines et des alcynes et applications en synthèse organique.
- Polymérisation par métathèse d'alcènes et d'alcynes.
- Réactions de carbonylation : méthanol (procédé Monsanto), hydroformylation (procédé oxo) et carbonylation des alcènes et des alcynes (procédé Reppe).
- Oxydation (procédé Wacker), époxydation et hydroxylation des oléfines.

Licence 3 - Chimie bioinorganique et bioorganométallique

- Rôle des métaux en biologie ; co-enzyme vitamine B12 ; hémoglobine et myoglobine ; médiateurs redox biologiques : cytochromes, protéines fer-soufre et clusters, protéines à cuivre.
- Structures et mécanismes d'oxydation des monoxygénases : le cytochrome P450 et la ribonucléotide réductase. Mécanisme cancérigène du benzopyrène.
- Aspects structuraux et modes d'action des enzymes nitrogénases.
- Les enzymes au nickel : CO déhydrogénase et enzymes méthano-gènes.
- Les hydrogénases.
- Imagerie médicale ; toxicologie de certains composés organométalliques ; applications de complexes de l'or en médecine.
- Structure, chimie et propriétés redox du ferrocène. Chiralité planaire.
- Capteurs électrochimiques du glucose sanguin basés sur le ferrocène.
- Thérapie anticancer et antipaludisme : cis-platine et dérivés des métallo-cènes ; mécanisme d'action du cis-platine.

Master 1 - Catalyse de couplage C-C et C-N : application en synthèse organique

- Protection de fragments organiques insaturés.
- Réactions nucléophiles et électrophiles sur les ligands carbonés (Cr, Fe, Pd).
- Formation de liaisons carbone-carbone par addition d'organo-cuprates. Principe du couplage C-C par transmé-tallation catalysée au palladium.
- Couplages de Negishi, Schwarz, Stille, Suzuki, Sonogashira, Heck.
- Carbonylation des halogénures catalysée au palladium.
- Le réactif de Kagan, SmI_2 , et son aspect catalytique.
- Trimérisation des alcynes catalysée au cobalt.
- Réaction de Pauson catalysée au cobalt.
- Réaction « click » : couplage des alcynes avec les azotures catalysé au cuivre.
- Catalyse par les complexes de l'or.
- Les complexes de lanthanides en tant que catalyseurs acides de Lewis.

Master 2 - La liaison métal-métal, les clusters et nanoparticules et leurs applications en magnétisme moléculaire, nanomédecine et catalyse

- Complexes binucléaires et ligands pontants. Liaisons à 3 centres et 2 électrons ; valence mixte. Composés isostructuraux, isoélectroniques et analogie isolobale.
- Clusters boranes, organométalliques et métalloboranes ; règles de Wade-Mingos [5].

- Rappel de voltammétrie cyclique. Systèmes électrochimiques E_{rev} , E_{irr} , et EC [6].
- Réversibilités chimique et électrochimique et transformations structurales : exemples du ferrocène, des fullerènes et des clusters $[\text{Fe}_4\text{Cp}_4(\text{CO})_4]$ et $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ [2].
- Systèmes électrochimiques ECE. Catalyse par transfert d'électron en chaîne [6-7] ; exemples des échanges de ligands et de l'insertion de CO.
- Nanoparticules et nanosciences. Définitions et domaines de recherches.
- Magnétisme moléculaire [3] : interaction d'échange, molécules-aimant, transition de spin, photo-magnétisme [4]. Propriétés optiques (absorption UV-vis-IR, luminescence, ONL).
- Nanoparticules d'or, absorption plasmonique et applications biomédicales [8].
- Application des nanoclusters/nanoparticules métalliques en catalyse.
- Introduction à la catalyse hétérogène. Fixation des nanoparticules métalliques sur supports : oxyde de graphène, zéolithes, tamis moléculaires, polymères, dendrimères et autres supports.
- Catalyse Fischer-Tropsch et comparaison mécanistique avec les modèles [2].
- Transformation des hydrocarbures par catalyse hétérogène et métathèse d'alcane, d'alcènes et d'alcynes. Les oxydes en tant que ligands supportés [9].
- Réactions d'oxydation en catalyse hétérogène [2].

Conclusion

On remarque l'étendue des aspects fondamentaux et appliqués de la chimie moléculaire des éléments de transition. Cette large gamme de programmes nécessite une sensibilisation préalable sérieuse et consistante dans les classes de lycée, avec un rééquilibrage des disciplines scientifiques et à l'intérieur de la chimie, ainsi qu'une répartition sur l'ensemble des trois années de la licence et des deux années du master, et une concertation transdisciplinaire impliquant la biologie, la médecine et la physique.

L'auteur remercie les professeurs Jean-Marie Basset (KAUST), Azzedine Bousseksou, (Toulouse), Jean-René Hamon (Rennes), Henri B. Kagan (Orsay), Frank Launay (Paris) et Jean-Yves Saillard (Rennes) pour leur lecture critique de cet article.

Références

- [1] Green M.L.H., Parkin G., Application of the covalent bond classification method for the teaching of inorganic chemistry, *J. Chem. Ed.*, **2014**, *91*, p. 807.
- [2] Astruc D., *Chimie Organométallique et Catalyse*, EDP Sciences, **2013**.
- [3] Kahn O., *Molecular Magnetism*, VCH, **1993**.
- [4] Bousseksou A., Molnar G., Salmon L., Nicolazzi W., Molecular spin crossover phenomenon: achievements and prospects, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 3313.
- [5] Fehner T.P., Halet J.-F., Saillard J.-Y., *Molecular Clusters. A Bridge to Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, **2007**.
- [6] Savéant J.-M., Catalysis of reactions by electrodes, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, p. 323.
- [7] Astruc D., *Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry*, VCH, **1995**.
- [8] Boisselier E., Astruc D., Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, diagnostic, therapy and toxicity, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 1759.
- [9] Pelletier D.A., Basset J.-M., Catalysis by design: well-defined single-site heterogeneous catalysts, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 664.



Didier Astruc

est professeur émérite à l'Université de Bordeaux*.

Il a reçu le prix de la division Enseignement-Formation de la SCF en 2016.

* UMR CNRS 5255, Université de Bordeaux.
Courriel : didier.astruc@u-bordeaux.fr