

Catalyse et chimie verte.

Niveau:

Pré requis: Catalyseur

Introduction (péda)

Intro.

I7 Chimie verte

cf leçon améliorat^o synt indus & chimie verte.

1) idem

2) La catalyse:

- connaissent déjà la déf d'un catalyseur (ms pas bcp plus)
- modifier la vitesse de la transformⁿ d'une molécule en diminuant la barrière activation
- Figure 23.8 p 839 Atkins Chimie Physique
- Révélisage

2 types de catalyse possible: homogène et hétérogène

homogène: même phase que les reactifs.

hétérogène: ≠ phase cata solide

homogène: (Nobel 1973 → catalyseur de Wilkinson)

- + sélectivité, régiosélectivité, stéréosélectivité exp.
- + faible P & T

⊖ séparation

⊖ efficacité en nb de réaction/seconde ⊕ faible

hétérogène (Paul Sabatier Nobel 1912)

⊕ sélectivité

⊕ séparation

⊕ meilleur efficacité en nb de réaction/seconde ⊕ faible

⊖ sensibilité impureté

⊖ condition haute T & P

→ Dans les 2 cas les cata peuvent être très cher !

II / Catalyse enzymatique

4) Enzyme

Protéines dotées d'une activité de la catalyse des réactions chimiques du métabolisme.

20 a.a essentiels qui entrent ds la compo des protéine

→ image de a.a.

Pn chaque enzyme, on peut déf une réaction chimique

⇒ 6 classes d'enzymes. qui servent à la nomenclature des enzymes

- 1) Oxydoreduct° → Oxydoreductases.
- 2) Transfert de gpe^+ → Transférases
- 3) Hydrolyses → Hydrolases.
- 4) Coupure de liaison → Lyases.
- 5) Isomérisat° → Isomérases, synthétases.
- 6) Couplage → Ligases.

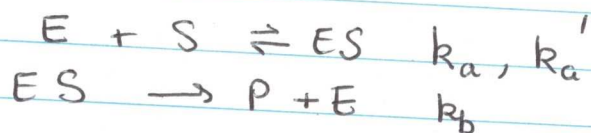
2) Mécanisme de Michaelis - Menten

Caractéristiques principales de l'act° enzymatique :

- 1) Pn une c° initiale donnée en substrat $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du prod $\propto$ à la c° totale de l'enz $[E]_0$.
- 2) $[E]_0$ donné, et pn faible c° initiale en substrat $[S]_0$
⇒ $v \propto [S]_0$
- 3) $[E]_0$ donné et $[S]_0$ ~~forte~~ élevé
 $v \rightarrow v_{lim}$ indép de $[S]_0$.
|
vitesse max.

(4)

meca de Michaelis-Menten $\rightarrow$ rend compte des prop.



vitesse de formation des produits:

$$v = k_b [ES]$$

En utilisant l'approximation des états quasi stationnaire:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a [E][S] - k_a' [ES] - k_b [ES] = 0$$

$$[ES] = \underbrace{\frac{k_a}{(k_a' + k_b)}}_{\frac{1}{K_m}} [E][S]$$

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

cte de Michaelis.

carac d'une enzyme donnée
par rap à un substrat.

Substrat en large excès par rap à l'enzyme
 $\Rightarrow [S] \approx [S]_0$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]_0}}$$

$$\text{d'où } v = \frac{k_b [E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]_0}} \quad (1)$$

(1) en accord avec les obs p exp.

$[S]_0 \ll K_m$ vitesse prop à $[S]_0$.

$$v = \frac{k_a}{K_m} [S]_0 [E]_0$$

- $P_n [\tilde{S}]_0 \gg K_m \rightarrow$ vitesse ind de $[S]_0$

$$v = v_{\max} = k_b [E]_0$$

$$\Rightarrow v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]_0}}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{K_m}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$

$\rightarrow$ Représenter $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$ = représentation de Lineweaver-Burk

$\rightarrow$ Figure 23.11 Atkins p 842.

3) Biocatalyse en phase homogène : oxydoreduction

$\rightarrow$ En ~~the~~ terme de recherche juste derrière les hydrolases

$\rightarrow$

par rap aux oxydat^o chimique semu-

- plutôt moindre

- enantiosélectivité

pb gestion des cofacteurs

En effet contrairement aux hydrolases qui sont autonomes, la plupart des oxydoreductases n'agissent pas directement sur le substrat et requièrent l'intervent^o d'un cofacteur (NAD(P)H, riboflavines...) consommé stoechiométriquement.

$\hookrightarrow$ limite applicabilité

$\rightarrow$ utiliser dans recyclage de cofacteur in situ.

$\rightarrow$ Hydrogenation asym. d'une cétone ac recyclage du cofacteur

par un red doux p96 Antonietti

III) Catalyse eco-compatible

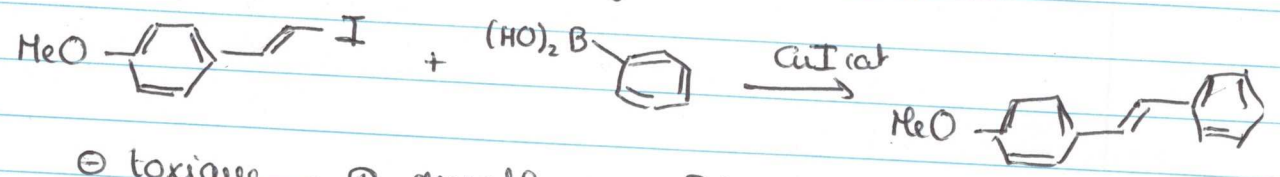
→ métaux noble : - 1^{re} lim : épuisem^t prévisible des ressources.
(Pd, Pt, Au - déchet & recyclage : certaines formes toxique
Rh,)

→ exp de catalyse homogène.

1) Couplages catalysés par des dérivés du Cu.

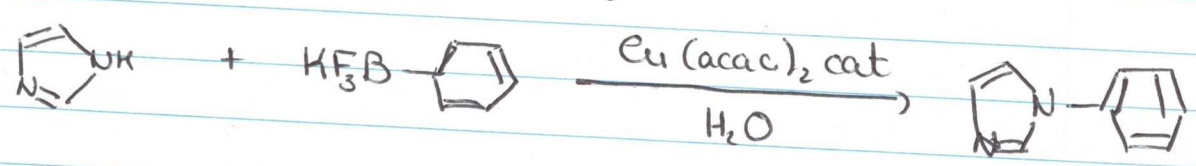
→ déjà utilisé depuis longtemps car prop d'acide de Lewis.

Années 2000 : réaction couplage croisé de type Suzuki-Miyaura
Still
react^o de Sonogashira ss Pd.



⊖ toxique & ⊕ durable que Pd
ms : pr efficacité = dépense thermique
⊕ additif (bases, sels ammonium...)
≈ chimie durable

mieux : couplage ds l'eau : arylat^o d'imidazole



2) Couplage dérivé du Fer

→ facilement dispo
→ humain OK (on a "plein" de fer ds le corps)
↳ mⁿ nécessaire

Reaction qui profite de Fe : Gignard.

→ Schéma p 55 p 71 (Fe^{III})

une petite q^{te} de magnésien sacrificie pr faire l'espece catalytiquement active Fe (MgX)₂

→ Mécanisme pas connue

Couplage de type Heck, Suzuki ou Sonogashira

↳ cond réactionnelle assez dures
+ excès additif

→ Schéma p 56 p 71 Antonietti

→ Très prometteur - recherche actuelle

3) Autres métaux

• Bismuth

- acide de Lewis, qd degrés d'oxyd^o III

alternative au $\bar{P}$ bare α ébran.

Schema 57

⚠ il y a tr de Pd^{II}

• Gallium

alternative aux sels de métaux noble

hydroarylat^o de dérivés propargyliques ou cycloisomérisat^o d'enyne.

→ Schéma 58

⚠ ecotoxicologie des dérivés Ga doivent être mieux connue

Conclusion