

## La catalyse homogène

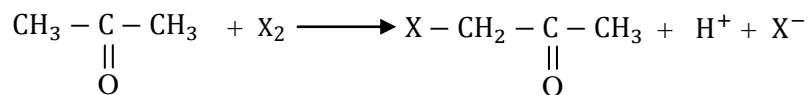
En catalyse homogène, les réactifs, le catalyseur et les produits forment une seule phase qui peut être liquide ou gazeuse. Il existe plusieurs types de catalyses homogènes qui se distinguent principalement par la nature des intermédiaires réactionnels formés à partir des réactifs et du catalyseur. On peut citer la catalyse acido-basique, d'oxydo-réduction, enzymatique, radicalaire et de coordination de complexes de métaux de transition solubles.

### 1. La catalyse acido-basique

De nombreuses réactions chimiques peuvent être catalysées par un acide ou par une base. On cite, à titre d'exemples, les réactions d'inversion du saccharose, **d'halogénéation des cétones**, d'hydrolyse des esters, d'aldolisation et de céto-lisation.

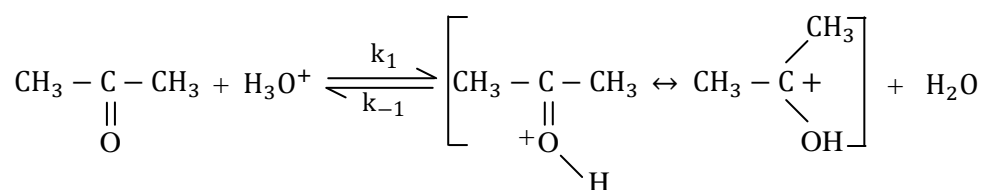
Selon la nature du catalyseur, acide ou base, la catalyse acido-basique donne des intermédiaires réactionnels qui peuvent être des carbocations ou des carbanions.

Pour illustrer le mécanisme de la catalyse acido-basique, l'exemple de la réaction d'halogénéation de la propanone a été choisi. Cette réaction a été proposée avec deux mécanismes permettant de rendre compte de la catalyse en milieu acide et en milieu basique. Le bilan global de cette réaction est représenté comme suit :

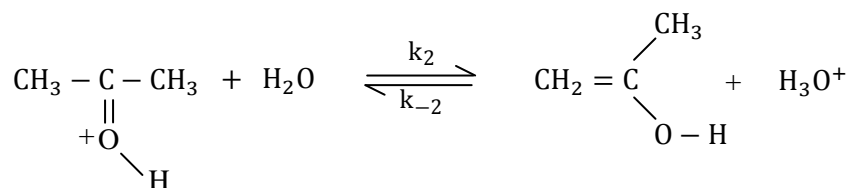


### a. Réaction catalysée par un acide

Dans le cas où la réaction de formation de la propanone halogénée est catalysée par un acide, le mécanisme réactionnel est constitué de quatre étapes. La première est rapide et correspond à la formation de la propanone protonée ou du carbocation :



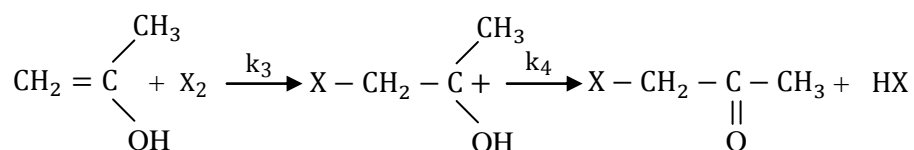
La seconde étape est lente et conduit à la formation de l'énol selon la réaction suivante :



C'est l'étape cinétiquement déterminante d'où l'ordre 0 par rapport à l'halogène dont l'attaque, qui s'effectue dans l'étape suivante, est rapide.

La réaction d'halogénéation de la propanone, d'ordre 1 par rapport à l'acétone et d'ordre 0 par rapport à l'halogène, est susceptible de catalyse généralisée.

Les troisième et quatrième étapes sont rapides et correspondent à l'attaque de l'halogène et à la formation du produit final respectivement :



Afin d'établir la loi de vitesse de la réaction catalysée par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S) sur les intermédiaires réactionnels qui sont la propanone protonée et l'énol. On obtient ainsi :

$$k_{-2}[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2][\text{H}_3\text{O}^+] + k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+] = (k_{-1} + k_2)[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3] \quad (5)$$

Etant donné que la vitesse de formation de l'énol est égale à la vitesse de sa disparition, on peut écrire :

$$k_2[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3] = k_3[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2][\text{X}_2] + k_{-2}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]$$

Cette équation peut s'écrire également sous la forme suivante :

$$k_2[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_3] = [\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2](k_{-2}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_3[\text{X}_2]) \quad (6)$$

La combinaison des équations 5 et 6 conduit à l'équation de vitesse de la réaction d'halogénéation de la propanone catalysée par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  suivante :

$$k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]\left(\frac{k_{-1}k_{-2}}{k_2}[\text{H}_3\text{O}^+] + \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_2}\right)k_3[\text{X}_2]\right)$$

A partir de cette équation on déduit l'expression de formation de la propanone halogénée, en milieu acide fort en fonction des concentrations de la propanone  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de l'halogène  $\text{X}_2$ .

En posant  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  on obtient :

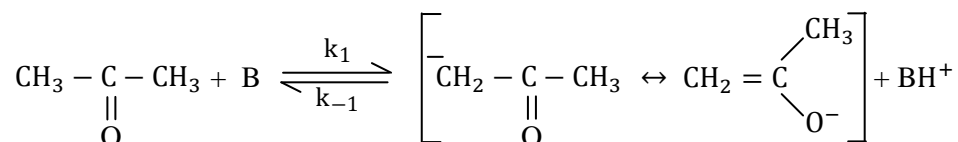
$$v = \frac{K_1 k_2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} + \frac{k_{-2}[\text{H}_3\text{O}^+]}{k_3[\text{X}_2]}}$$

De cette équation on peut déduire que la réaction d'halogénéation de la propanone est d'ordre 1 par rapport à la cétone et aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et d'ordre 0 par rapport à l'halogène  $\text{X}_2$ . Cet ordre 0 implique que le troisième terme du dénominateur est négligeable devant les autres.

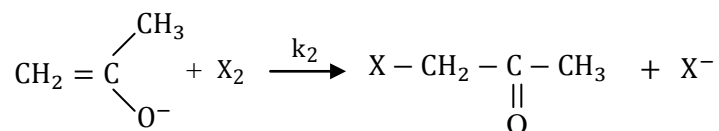
D'un point de vue expérimental, l'étape 3 n'influe pas sur la vitesse de la réaction. Cette dernière est indépendante de la nature et de la concentration de l'halogène. L'expérience a en effet montré que la réaction d'halogénéation par l'iode  $\text{I}_2$  ou par le brome  $\text{Br}_2$  se produit à la même vitesse pour les mêmes concentrations en cétone et en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

### b. Réaction catalysée par une base

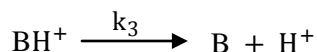
Dans le cas où la réaction de formation de la propanone halogénée est catalysée par une base B, le mécanisme réactionnel est constitué de trois étapes. La première est lente et correspond à la formation de l'ion énolate ou du carbanion selon la réaction suivante :



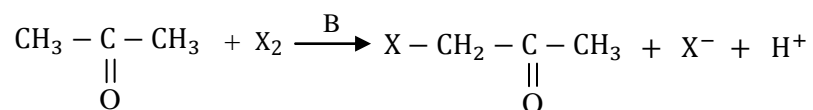
La seconde étape est rapide et correspond à l'attaque de l'ion énolate par l'halogène  $\text{X}_2$  et à la formation de la propanone halogénée selon la réaction suivante :



La troisième étape correspond à la régénération du catalyseur selon la réaction suivante :

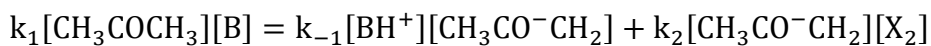


La base B peut être un ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  ou une base faible  $\text{X}^-$ . L'équation stœchiométrique obtenue en faisant la somme des trois processus est :



Les ions  $\text{H}^+$  formés réagissent avec la base B et le pH tend à diminuer. Il y a alors une certaine quantité de base B qui est consommée pour donner des ions  $\text{BH}^+$ . Par conséquent, ce cas ne correspond pas à une catalyse au sens strict du terme où le catalyseur doit être entièrement régénéré. Pour y remédier, le pH est maintenu constant par l'addition d'ions  $\text{OH}^-$  ou par l'utilisation d'un milieu tampon. La concentration de la base B peut alors rester constante et l'on retrouve dans ce cas une catalyse vraie.

Afin d'établir la loi de vitesse de la réaction catalysée par les ions  $\text{OH}^-$ , on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S) sur l'intermédiaire réactionnel qui est l'ion énolate. On obtient ainsi :



On déduit alors l'expression de la concentration des ions énolates suivante :

$$[\text{CH}_3\text{CO}^-\text{CH}_2] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{B}]}{k_{-1}[\text{BH}^+] + k_2[\text{X}_2]}$$

La vitesse de formation de la propanone halogénée, catalysée par la base B, est donnée par la relation :

$$v = k_2[\text{CH}_3\text{CO}^-\text{CH}_2][\text{X}_2]$$

En combinant les expressions de la vitesse et de la concentration de l'étalonate on obtient :

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{B}][\text{X}_2]}{k_{-1}[\text{BH}^+] + k_2[\text{X}_2]}$$

Expérimentalement, la vitesse de la réaction de formation de la propanone halogénée est d'ordre 1 par rapport à la cétone et par rapport à la base et d'ordre 0 par rapport à l'halogène. Ainsi, l'expression précédente de la vitesse peut être en accord avec les résultats expérimentaux, dans le cas où la réaction 2 est plus rapide que le processus inverse de la réaction 1. On peut alors écrire :

$$k_2[\text{X}_2] \gg k_{-1}[\text{BH}^+]$$

On déduit l'expression finale de la vitesse de formation de la propanone halogénée suivante :

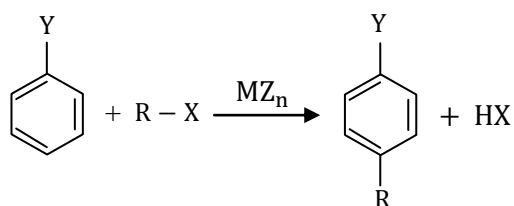
$$v = k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{B}]$$

Cette expression montre que la première étape du mécanisme de formation de la propanone halogénée est l'étape cinétiquement déterminante et l'énergie d'activation globale est  $E_{a_1}$ .

### c. Réaction catalysée par un acide de Lewis

Une réaction chimique peut être également catalysée par un acide de Lewis à l'exemple de  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  et  $\text{SnCl}_4$ . C'est le cas de la substitution électrophile sur le benzène et ses dérivés telles que l'halogénéation, l'alkylation et l'acylation de Friedel et Crafts.

Dans le cas de la réaction de l'alkylation de Friedel et Crafts sur un benzène substitué on utilise un dérivé halogéné  $\text{R} - \text{X}$  et un acide de Lewis  $\text{MZ}_n$  comme catalyseur, selon la réaction stœchiométrique suivante :

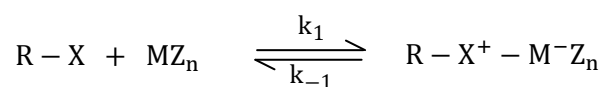




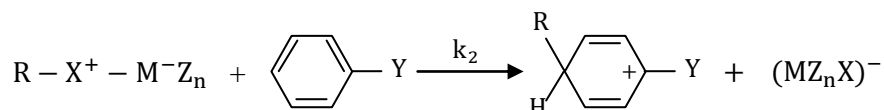
Expérimentalement, dans de nombreux cas on observe un ordre 1 par rapport à l'agent d'alkylation  $R-X$ , par rapport à l'hydrocarbure benzénique  $C_6H_5-Y$  et par rapport à l'acide de Lewis  $MZ_n$ .

Le mécanisme de la réaction de substitution d'un proton  $H^+$  par un groupement alkyle  $R^+$  comporte les quatre étapes suivantes :

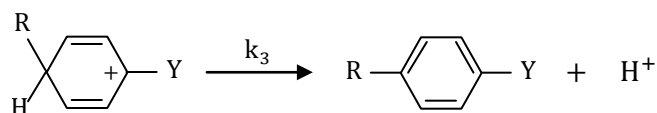
Etape 1 : Formation du complexe d'addition  $R-X^+ - M^-Z_n$



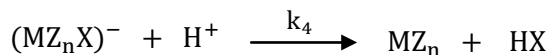
Etape 2 : Attaque électrophile sur l'hydrocarbure benzénique  $C_6H_5-Y$



Etape 3 : Elimination du proton  $H^+$  du complexe  $R-C_6^+H_5Y$



Etape 4 : Régénération du catalyseur  $MZ_n$



Afin d'établir la loi de vitesse de la réaction catalysée par l'acide de Lewis, on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S) sur les intermédiaires réactionnels qui sont  $(MZ_nX)^-$  et  $R - C_6H_5Y$ . On obtient alors l'égalité des vitesses liées aux étapes 2, 3 et 4 :

$$v_2 = v_3 = v_4$$

La constante d'équilibre de la réaction 1 s'écrit :

$$K_1 = \frac{[R - X^+ - M^-Z_n]}{[R - X][MZ_n]} \quad (7)$$

D'autre part, la vitesse  $v$  de la réaction d'alkylation de l'hydrocarbure benzénique  $C_6H_5 - Y$  est :

$$v = v_2 = k_2[R - X^+ - M^-Z_n][C_6H_5 - Y] \quad (8)$$

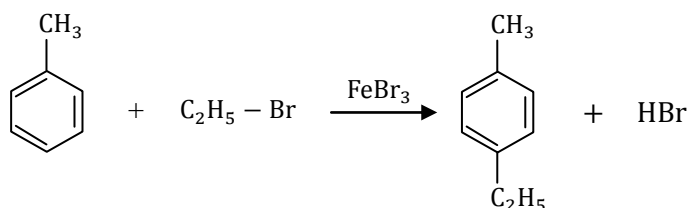
En combinant les équations 7 et 8, on obtient l'expression finale de la vitesse de la réaction :

$$v = k_2K_1[R - X][C_6H_5 - Y][MZ_n]$$

On retrouve alors l'ordre 1, observé expérimentalement, par rapport à l'agent d'alkylation  $R - X$ , par rapport à l'hydrocarbure benzénique  $C_6H_5 - Y$  et par rapport à l'acide de Lewis  $MZ_n$ .

Exemple

Réaction de substitution électrophile sur le toluène  $C_6H_5 - CH_3$  en présence du catalyseur  $FeBr_3$  et de dérivé halogéné  $C_2H_5 - Br$ .

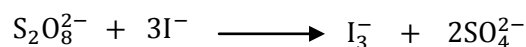


## 2. La catalyse d'oxydo-réduction

De nombreuses réactions chimiques peuvent être catalysées par un oxydant ou par un réducteur. Certaines réactions d'oxydo-réduction entre ions en solution dans l'eau sont thermodynamiquement possibles mais cinétiquement lentes. Pour cela, on utilise un catalyseur qui permet un chemin réactionnel plus facile et d'accélérer la réaction étudiée.

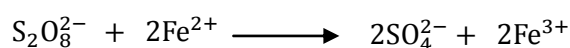
Généralement, pour une réaction entre un oxydant 1 et un réducteur 2, la catalyse n'est possible qu'avec un couple redox tel que le catalyseur est un oxydant moins fort que l'oxydant 1 mais plus fort que l'oxydant 2. Ce qui veut dire que le potentiel normal du couple catalyseur est compris entre ceux des réactifs.

Pour illustrer ce type de catalyse, on considère la réaction d'oxydation des ions iodures de couple redox  $I_3^-/I^-$  par les ions peroxodisulfates  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  selon la réaction :

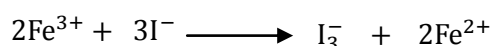


Cette réaction est thermodynamiquement possible mais cinétiquement lente. Les deux réactifs  $S_2O_8^{2-}$  et  $I^-$  étant des anions, leur rapprochement est défavorable. Pour y remédier, on utilise les ions  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  de couple redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  comme catalyseur. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions peroxodisulfates  $S_2O_8^{2-}$  oxydent facilement les ions ferreux  $Fe^{2+}$  en ions ferriques  $Fe^{3+}$  qui oxydent facilement à leur tour les ions  $I^-$ . Ainsi, la réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfates s'effectue en présence du catalyseur  $Fe^{2+}$  suivant les deux étapes successives suivantes :

Etape 1 : Réduction des ions peroxodisulfates  $S_2O_8^{2-}$  par les ions  $Fe^{2+}$



Etape 2 : Oxydation des ions iodures  $I^-$  par les ions  $Fe^{3+}$  formés



Les ions  $Fe^{2+}$  jouant le rôle de catalyseur sont régénérés à la fin du processus. Si la réaction est catalysée par les ions  $Fe^{3+}$ , l'ordre de ces deux réactions précédentes est inversé.

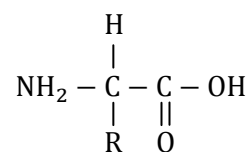
### 3. La catalyse enzymatique

Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces et très utilisés notamment dans les domaines de la biocatalyse industrielle, de la technologie alimentaire, des applications pharmaceutiques et cliniques et de la bioconversion.

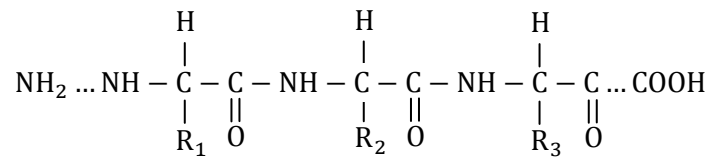
Les enzymes sont des protéines ayant un pouvoir catalytique très élevé et spécifique d'un substrat ou d'une liaison chimique particulière. Ils sont généralement des catalyseurs nettement plus actifs et beaucoup plus spécifiques que ceux utilisés en catalyse acido-basique.

Selon le type de réaction catalysée, les catalyseurs enzymatiques sont classés en oxydo-réductases, en transférases, en hydrolases, en lyases, en isomérases et en ligases.

La majorité des réactions biochimiques sont des réactions catalysées par des enzymes. Ces catalyseurs sont des protéines et sont solubles dans le milieu aqueux. Ce sont des macromolécules résultant de la réaction de polycondensation d'acides  $\alpha$ -aminés de la série L avec formation d'une liaison amide entre le groupe amine d'un acide aminé et le groupe carboxyle d'un autre acide aminé et ainsi de suite jusqu'à la formation d'une protéine. Si on considère la réaction de polycondensation de plusieurs acides  $\alpha$ -aminés de ce type :



On obtient une protéine, qui est un polypeptide de masse moléculaire élevée, représentée par le schéma suivant :



$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont des groupements fonctionnels.

Les protéines portent des groupements acides et basiques. Ainsi, selon le pH du milieu, elles sont chargées positivement ou négativement.

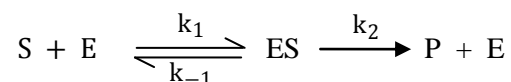
L'activité catalytique des enzymes peut également être liée à la présence d'autres substances de nature non protéinique appelées coenzymes ou promoteurs.

### a. Etude cinétique de la catalyse enzymatique

Cas des réactions enzymatiques simples

Ces réactions ne font intervenir qu'un substrat et un catalyseur. L'action d'un enzyme sur un substrat, notés respectivement E et S, s'effectue par l'intermédiaire d'un complexe ES de stéréochimie bien définie qui se décompose pour donner le produit P et régénérer le catalyseur enzymatique E.

Le modèle de Michaélis-Menten permet de représenter les réactions enzymatiques simples de la manière suivante :



Le complexe intermédiaire réactionnel ES peut se former par fixation du substrat S sur le site actif de l'enzyme E. Afin d'établir la loi de vitesse de la réaction catalysée par l'enzyme E, on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S) sur l'intermédiaire réactionnel qui est le complexe ES. On obtient ainsi :

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (9)$$

Etant donné que la concentration du substrat [S] est beaucoup plus élevée que celle de l'enzyme, la proportion du substrat associée au complexe ES est négligeable devant [S]. Ce n'est pas le cas de l'enzyme pour lequel la concentration totale  $[E]_0$  est égale à la somme de la concentration de l'enzyme libre [E] et celle engagée dans le complexe [ES]. On peut alors écrire :

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (10)$$

La combinaison des équations 9 et 10 conduit à la relation :

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

On déduit alors l'expression de la concentration du complexe [ES] :

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad (11)$$

D'autre part, la vitesse de la réaction enzymatique s'écrit :

$$v = k_2[ES] \quad (12)$$

La substitution de la concentration [ES] dans l'équation 12 conduit à l'équation 13 suivante :

$$v = \frac{k_2 k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (13)$$

Cette équation de la vitesse peut s'écrire également sous la forme :

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + [S]} \quad (14)$$

$$\text{Où : } \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M$$

$K_M$  : Constante de Michaélis de la réaction enzymatique.

La combinaison de l'expression de la constante  $K_M$  et l'équation 14 conduit à l'équation de Michaélis-Menten suivante :

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (15)$$

Etant donné que lorsque la concentration [S] du substrat augmente, la vitesse de la réaction devient d'ordre 0 par rapport au substrat S et tend vers une valeur limite  $v_{\max}$ , l'équation 15 devient :



$$v_{\max} = k_2[E]_0$$

La vitesse limite  $v_{\max}$  est alors d'ordre 1 par rapport à l'enzyme E. En remplaçant  $k_2[E]_0$  par  $v_{\max}$  dans l'équation 15 on aboutit à la forme générale de la vitesse de la réaction enzymatique suivante :

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

Lorsque la concentration  $[S]$  du substrat est faible on peut la négliger devant la constante de Michaélis  $K_M$  et la vitesse de la réaction devient d'ordre 1 par rapport au substrat S.

La forme linéaire de l'équation de Michaélis-Menten précédente s'écrit :

$$v = -K_M \cdot \frac{v}{[S]} + k_2[E]_0 = -K_M \cdot \frac{v}{[S]} + v_{\max}$$

La linéarité de la droite obtenue en portant  $v$  en fonction de  $v/[S]$  (Figure 2) permet de déduire, à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, la vitesse limite  $v_{\max}$  et la constante de Michaélis  $K_M$ .

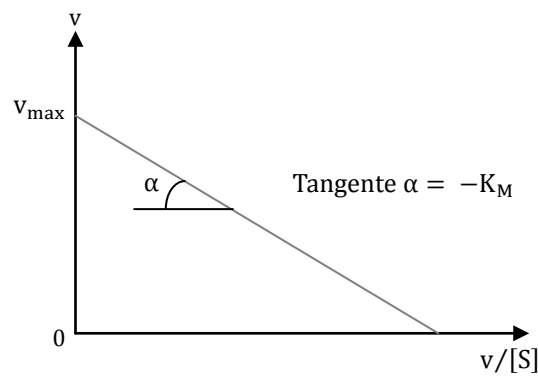


Figure 2. Variation de la vitesse  $v$  en fonction du rapport  $v/[S]$ .

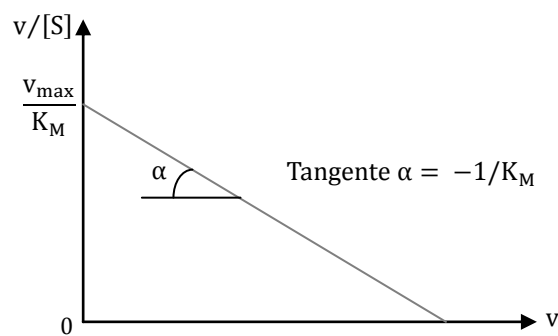
Deux autres méthodes linéaires ont été également proposées pour déterminer la vitesse limite  $v_{\max}$  et la constante de Michaélis  $K_M$ . Il s'agit de :

- La méthode de Eadie et Hofstee

L'expression de la vitesse  $v$  peut être transformée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{v}{[S]} = -\frac{1}{K_M} \cdot v + \frac{v_{\max}}{K_M}$$

La linéarité de la droite obtenue en portant  $v/[S]$  en fonction de la vitesse  $v$  (Figure 3) permet de déduire, à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, la vitesse limite  $v_{\max}$  et la constante de Michaélis  $K_M$ .



- La méthode de Lineweaver et Burke

L'expression de la vitesse  $v$  peut être transformée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

La linéarité de la droite obtenue en portant  $1/v$  en fonction de  $1/[S]$  (Figure 4) permet de déduire, à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, la vitesse limite  $v_{\max}$  et la constante de Michaélis  $K_M$ .

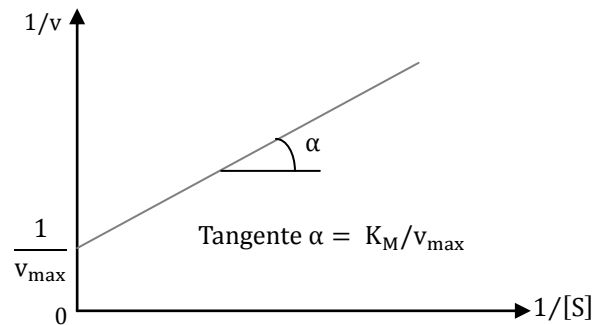
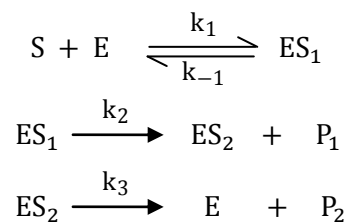


Figure 4. Variation de  $1/v$  en fonction de  $1/[S]$ .

### Cas des réactions enzymatiques complexes

Dans ce cas les paramètres  $K_M$  et  $v_{\max}$  sont empiriques et ne peuvent pas toujours être reliés simplement à des constantes cinétiques.

Considérons à titre d'exemple le mécanisme de la réaction d'hydrolyse des amides par la chymotrypsine représenté comme suit :



ES<sub>1</sub> : Complexe d'addition 1.

ES<sub>2</sub> : Complexe d'addition 2.

P<sub>1</sub> : Produit 1 (Amine).

P<sub>2</sub> : Produit 2 (Acide).

Dans ce cas, l'expression de la vitesse de la réaction enzymatique est de la même forme que la relation de Michaélis-Menten. Cependant, les expressions des paramètres  $K_M$  et  $v_{max}$ , calculables en fonction des constantes de vitesses ( $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  et  $k_3$ ), sont plus complexes que dans le cas des réactions simples où on a un seul substrat.

La cinétique enzymatique permet de décrire les mécanismes des réactions biochimiques catalysées par des enzymes. Ces réactions sont influencées considérablement par les conditions opératoires imposées au milieu réactionnel, en particulier le pH et la température. Celles-ci agissent sur l'activité enzymatique et sur la cinétique de la réaction.

### **b. Influence du pH sur la cinétique enzymatique**

Chaque réaction enzymatique possède un pH optimum pour lequel la vitesse de la réaction est maximale. Ceci est lié au fait que les sites actifs sur l'enzyme ont en général un caractère acido-basique. Un site actif peut être formé de deux couples acide/base, constituant les acides aminés, à l'exemple des couples :



La forme active de l'enzyme correspond à l'état intermédiaire dans lequel la fonction amine est sous la forme acide  $R_1NH_3^+$  et la fonction acide carboxylique est sous la forme basique  $R_2COO^-$ . Cette forme active est observée dans un domaine de pH moyen. Pour des valeurs de pH élevées ou faibles, les deux groupes fonctionnels constituant le site actif sont tous les deux sous forme basique ou tous les deux sous forme acide. Par conséquent, l'enzyme perd son activité : un pH trop basique ou trop acide peut conduire à une désactivation irréversible de l'enzyme.

L'étude de la variation de l'activité enzymatique en fonction du pH permet de déduire la valeur optimale du pH. L'allure de ce type de courbe est de forme régulière « en cloche ».

Exemple

Influence du pH sur l'activité enzymatique de la pepsine stomacale (Figure 5).

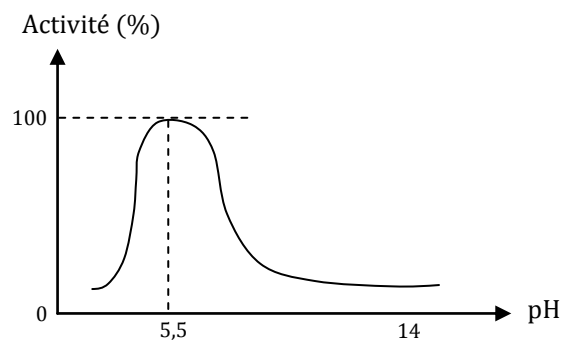


Figure 5. Variation de l'activité enzymatique en fonction du pH.

### c. Influence de la température sur la cinétique enzymatique

L'équation de Michaélis-Menten s'avère insuffisante pour interpréter l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction

enzymatique. Pour cela, la vitesse de la réaction est déterminée aux conditions limites, c'est à dire à forte et à faible concentrations. Dans ces conditions, l'énergie d'activation globale apparente peut être reliée aux énergies d'activation des processus élémentaires.

- A forte concentration de substrat, l'équation de la vitesse de la réaction enzymatique est donnée par la relation :

$$v = v_{\max} = k_2[E]_0$$

L'étude de la variation de la vitesse  $v$  en fonction de la température permet de déterminer l'énergie d'activation  $E_{a_2}$  du processus élémentaire 2.

- A faible concentration de substrat, l'équation de la vitesse de la réaction enzymatique est donnée par la relation :

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} [E]_0[S]$$

Dans ce cas, deux approximations en relation avec les conditions limites sont à considérer :

Si le processus élémentaire (2) relatif à la transformation du complexe  $ES_1$  en  $ES_2$  et à la formation de l'amine est plus rapide que celui de l'étape (-1) pour laquelle  $ES_1$  redonne l'enzyme  $E$  et le substrat  $S$ , on peut écrire :

$$k_2 \gg k_{-1}, \text{ l'expression de la vitesse de la réaction devient : } v = k_1[E]_0[S]$$

Le processus (1) représente alors l'étape déterminante du mécanisme. Pour cela, on détermine son énergie d'activation  $E_{a_1}$ . Rappelons qu'en cinétique chimique la loi d'Arrhenius, exprimée ci-dessous, permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction en fonction de la température :

$$k = A. \exp \frac{-E_a}{RT}$$

$k$  : Constante de vitesse de la réaction.

$E_a$  : Energie d'activation de la réaction.

$A$  : Constante d'Arrhenius.

$R$  : Constante des gaz parfaits.

$T$  : Température absolue.

L'application de cette loi sur la vitesse  $v$  de la réaction conduit à une énergie d'activation très proche de l'énergie expérimentale :  $E_{\text{exp}} \cong E_{a_1}$ .

Si le processus élémentaire (2) relatif à la transformation du complexe  $ES_1$  en  $ES_2$  et à la formation de l'amine est plus lent que celui de l'étape (-1) pour laquelle  $ES_1$  redonne l'enzyme  $E$  et le substrat  $S$ , on peut écrire :

$k_2 \ll k_{-1}$ , l'expression de la vitesse de la réaction devient :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [E]_0 [S] = k_1 k_2 [E]_0 [S]$$

Le processus (2) représente alors l'étape déterminante du mécanisme et les processus (1) et (-1) sont en quasi-équilibre.

L'application de la loi d'Arrhenius sur la vitesse  $v$  de la réaction conduit à l'énergie d'activation exprimée par la relation suivante :

$$E_{\text{exp}} = (E_1 - E_{-1}) + E_{a_2} = \Delta U_1^0 + E_{a_2}$$

$E_{a_2}$ : Energie d'activation du processus (2) déterminée à forte concentration.

$\Delta U_1^0$  : Variation de l'énergie interne du processus d'addition.

Etant donné que  $k_2 \ll k_{-1}$ , la constante de Michaélis devient :

$$K_M \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$$

Chaque réaction enzymatique est caractérisée par une température optimale qui correspond à une vitesse élevée et une activité maximale. Généralement, lorsque la température augmente, à composition constante, la vitesse d'une réaction chimique augmente. Dans le cas d'une réaction enzymatique, l'augmentation de la température peut engendrer la dénaturation de l'enzyme et provoquer une baisse de l'activité catalytique. La compétition entre les deux effets se traduit par la nécessité d'opérer à une température optimale. Généralement, la meilleure activité des enzymes est obtenue avec des températures variant de 15 à 45 °C.

Exemple

Influence de la température sur l'activité enzymatique de la pepsine stomacale (Figure 6).



Les réactions enzymatiques sont caractérisées par de très faibles énergies d'activation. C'est ce qui explique qu'elles peuvent avoir lieu avec des vitesses élevées et à des températures relativement basses.

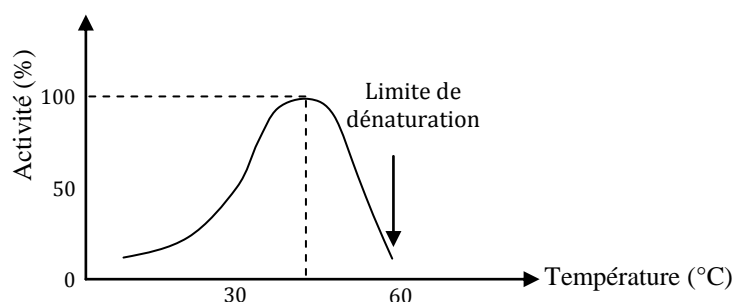


Figure 6. Variation de l'activité enzymatique en fonction de la température.

### Exemple

Réaction d'hydrolyse de l'urée à 25 °C en utilisant deux catalyseurs l'un acide ( $H_3O^+$ ) et l'autre enzymatique (uréase) telle que rapporté dans le tableau 1.

Tableau 1. Performances des catalyseurs enzymatique (uréase) et acide ( $H_3O^+$ ).

Catalyseur	$k(L. mol^{-1}s^{-1})$	$A(L. mol^{-1}s^{-1})$	$E_a(kJ. mol^{-1})$
$H_3O^+$	$1,8.10^{-8}$	$2.10^{10}$	103
Uréase	$1,6.10^8$	$1,6.10^{13}$	28,5

Les valeurs présentées dans ce tableau montrent clairement une meilleure performance du catalyseur enzymatique (uréase) et une très faible énergie d'activation par rapport au catalyseur acide ( $H_3O^+$ ).

#### 4. La catalyse radicalaire

La catalyse radicalaire ou catalyse des réactions en chaîne présente des caractéristiques différentes de celles à processus élémentaires, en particulier, par la présence parfois de phénomènes d'inhibition ou de catalyse négative.

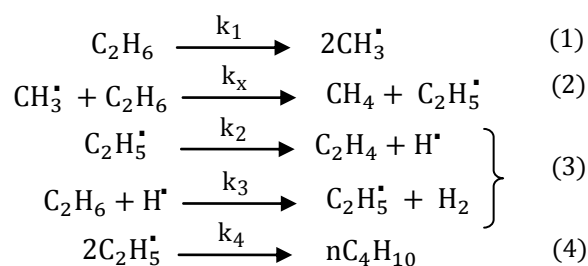
Pour illustrer le mécanisme d'une catalyse radicalaire on considère l'exemple de deux réactions de pyrolyse de l'éthane et du néo pentane en absence et en présence de catalyseur.

La pyrolyse permet de décomposer thermiquement, à une température voisine de 500 °C, ces deux hydrocarbures. Cependant, cette réaction se fait à très faible avancement selon deux mécanismes radicalaires en chaîne longue. Le mécanisme de chacune de ces deux réactions comporte les quatre étapes successives suivantes : l'amorçage (1), le transfert (2), la propagation (3) et la terminaison (4).

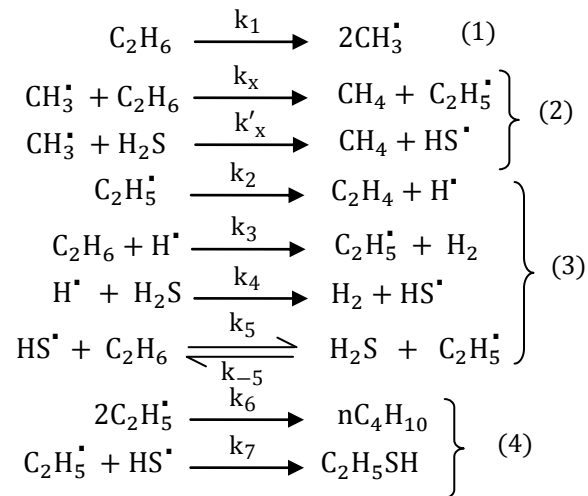
##### Exemple 1

##### Réaction de pyrolyse de l'éthane

Le mécanisme de cette réaction en absence de catalyseur est présenté comme suit :



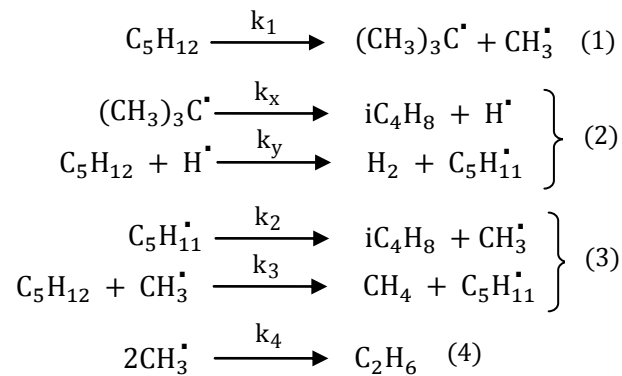
Le mécanisme de la réaction de pyrolyse de l'éthane en présence du catalyseur H<sub>2</sub>S est :



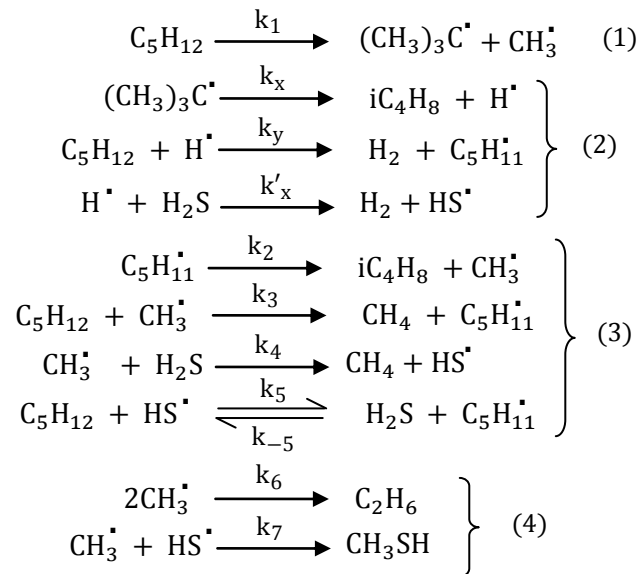
Exemple 2

Réaction de pyrolyse du néo pentane

Le mécanisme de cette réaction en absence de catalyseur est présenté comme suit :



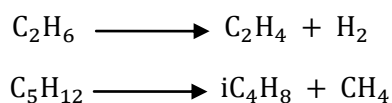
Le mécanisme de la réaction de pyrolyse du néo pentane en présence du catalyseur H<sub>2</sub>S est :



De ces deux mécanismes, il apparaît des différences appréciables dans la nature du radical impliqué dans le processus de terminaison. Il s'agit de la combinaison de deux radicaux : éthyle pour l'éthane et méthyle pour le néo pentane.

La présence du catalyseur H<sub>2</sub>S dans les deux réactions de pyrolyse fait apparaître de nouveaux processus élémentaires dans les étapes de transfert, de propagation et de terminaison. Les nouveaux processus (4), (5) et (-5) ne forment pas, à eux seuls, une chaîne de propagation, il faut leur associer le processus (2). D'autre part, la somme des processus (2), (4), (5) et (-5) conduit à l'équation stœchiométrique principale dans l'étape de propagation pour chacun des deux

hydrocarbures. Les deux équations de réactions obtenues sont les suivantes :



Par ailleurs, le catalyseur  $\text{H}_2\text{S}$  qui est consommé dans le processus (4) et (-5) est régénéré dans le processus (5) ; il n'est donc pas consommé dans la nouvelle propagation. Il s'agit bien d'une catalyse homogène où il n'y a pas de réactions induites dans lesquelles l'agent inducteur est consommé.

D'autre part, l'expérience a montré que la présence du catalyseur  $\text{H}_2\text{S}$  dans le milieu réactionnel conduit à une inhibition de la réaction de pyrolyse de l'éthane et à une accélération de celle du néo pentane. La variation du rapport des vitesses initiales de la réaction avec et sans catalyseur  $v_0(\text{H}_2\text{S})/v_0$  en fonction du rapport des concentrations initiales du catalyseur et de l'hydrocarbure  $[\text{H}_2\text{S}]_0/[\text{Hyd}]_0$  illustre bien ces faits expérimentaux (Figure 7).

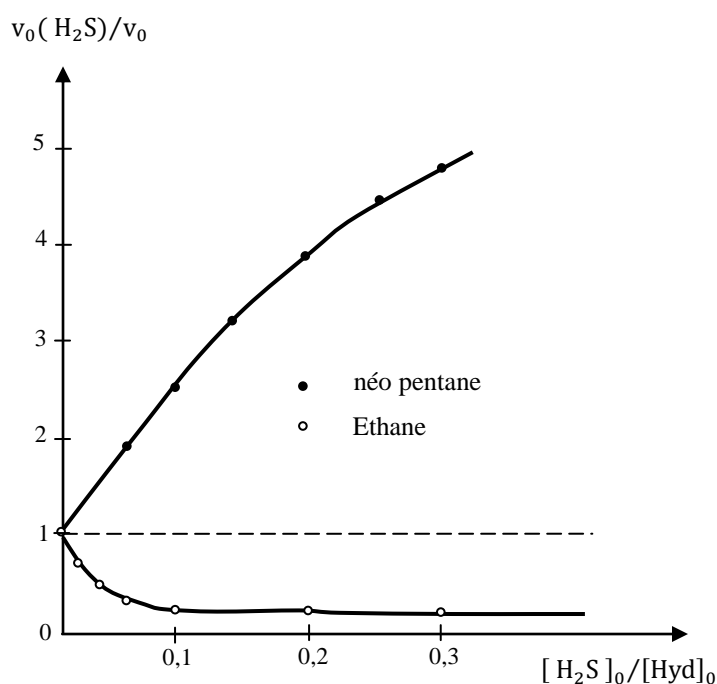


Figure 7. Variation des vitesses initiales de pyrolyse de l'éthane et du néo pentane en présence du catalyseur  $\text{H}_2\text{S}$ .

## 5. La catalyse de coordination

La catalyse de coordination concerne les réactions catalytiques qui mettent en jeu les complexes des métaux de transition solubles, susceptibles d'activer par coordination réactifs et substrats. Dans ce type de catalyse, l'activation des réactifs est réalisée par complexation avec un métal de transition : les complexes de coordination mis en œuvre sont solubles.

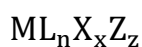
Un complexe de coordination est un système polyatomique formé d'un atome métallique central M entouré de molécules ou d'ions nommés ligands L. Les métaux qui interviennent dans ces complexes de coordination ont, à l'état neutre ou dans un état d'ionisation courant, des orbitales d insaturées. Ce sont des métaux de transition appartenant aux 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> périodes du tableau périodique des éléments (Tableau 2).

Tableau 6.2. Exemples de métaux de transition.

Métaux de transition				Période
Ti ( $4s^23d^2$ )	Cr ( $4s^13d^5$ )	Fe ( $4s^23d^6$ )	Ni ( $4s^23d^8$ )	4
Zr ( $5s^24d^2$ )	Mo ( $5s^14d^5$ )	Ru ( $5s^14d^7$ )	Pd ( $5s^04d^{10}$ )	5
Hf ( $6s^25d^2$ )	W ( $6s^25d^4$ )	Os ( $6s^25d^6$ )	Pt ( $6s^15d^9$ )	6

La catalyse de coordination est liée à l'utilisation de complexes de coordination qui sont caractérisés par des liaisons de coordinence

entre les ligands donneurs d'électrons et le métal de transition. Les complexes de coordination sont représentés par la formule générale suivante :



M : Métal de transition.

L : Ligand donneur d'un doublet électronique dans la liaison M – L.

X : Ligand donneur d'un électron dans la liaison M – X.

Z : Ligand accepteur de deux électrons dans la liaison M – Z.

Les ligands peuvent être classés selon l'élément qui porte le doublet électronique lié au cation métallique. Le tableau 3 illustre quelques exemples de ligands : halogénés, oxygénés, azotés, carbonés, sulfurés et phosphorés.

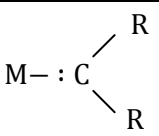
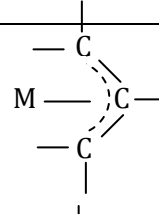
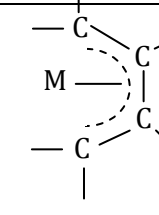
Tableau 3. Exemples de ligands et de complexes de coordination.

Classe de ligand	Exemples de ligands	Exemples de complexes
Halogénés	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
Oxygénés	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , ROH, RCOO <sup>-</sup>	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]
Azotés	NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>2</sub>	[Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Carbonés	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	[Mo(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>
Sulfurés et phosphorés	S <sup>2-</sup> , R <sub>2</sub> S, R <sub>3</sub> P	[Au(R <sub>2</sub> S)Cl]

Les ligands peuvent être également formés par des oléfines dont la fixation sur le métal fait intervenir un échange complexe d'élections

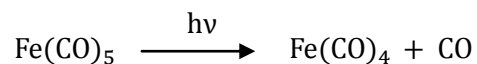
dans les deux sens : oléfine vers le métal et inversement. Le tableau 4 illustre quelques exemples de ces ligands donneurs de x électrons.

Tableau 6.4. Exemples de ligands constitués par des oléfines.

Type de ligand	x électrons	Exemples de ligands
$X_2$	2	 Métal - carbène
LX	3	 Métal - allyle
$L_2$	4	 Métal - butadiène

Les complexes de coordination peuvent donner lieu à divers types de réactions telles que :

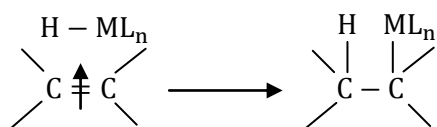
- Les réactions de dissociation, correspondant au départ de ligands, spontanées du fait de l'encombrement stérique de certains ligands ou provoquées par irradiation à l'exemple de la réaction suivante :





Le complexe devient alors insaturé du point de vue coordination ; ce qui est d'une grande importance en catalyse.

- Les réactions d'insertion comme par exemple l'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-hydrure illustrée ci-après :

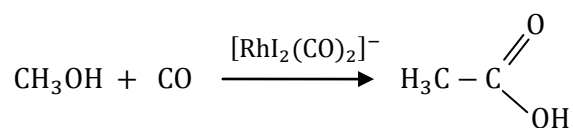


### a. Réactions en catalyse de coordination

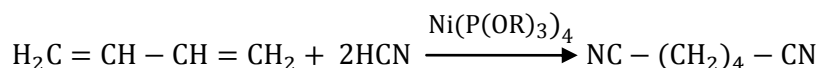
La catalyse de coordination est fréquemment utilisée en chimie organique. Les réactions sont réalisées souvent avec des réactifs mis en solution et catalysées par des complexes eux aussi solubles.

Exemples

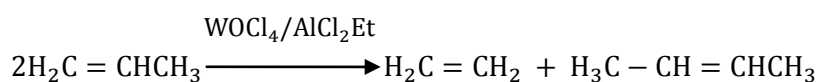
- La réaction de carboxylation du méthanol en acide acétique :



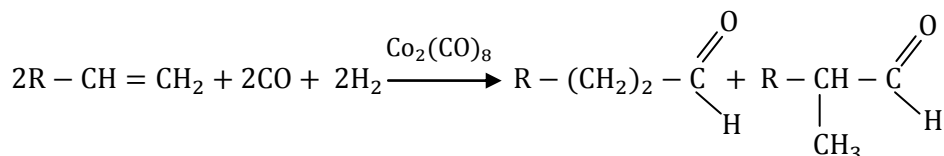
- La réaction d'hydrocyanation du butadiène en adiponitrile :



- La réaction de dismutation des alcènes (métathèse des oléfines) :



- La réaction d'hydroformylation des oléfines :



## **b. Cycle catalytique**

Le cycle catalytique met en évidence les modifications subies par le catalyseur au cours d'une réaction, contrairement aux mécanismes classiques des réactions en chimie organique où l'accent est mis sur les modifications de structure du substrat.

La catalyse de coordination peut être décrite par un cycle de réactions qui consomme les réactifs, forme les produits et régénère le catalyseur. Le cycle catalytique comprend essentiellement trois étapes (Figure 8). Avant qu'il ne soit utilisé comme catalyseur, un complexe de coordination subit une réaction de dissociation qui provoque le départ de certains de ses ligands de la sphère de coordination et donne naissance au complexe insaturé.

Etape 1 : Initialement le catalyseur est sous forme d'un complexe insaturé d'un point de vue coordination. Ceci lui permet de fixer les réactifs en tant que ligands et de les activer pour donner un complexe de coordination impliquant les réactifs.

Etape 2 : Les ligands ou réactifs peuvent réagir entre eux dans la sphère de coordination pour donner un complexe de coordination impliquant les produits de la réaction qui sont eux-mêmes liés au métal constituant le centre du complexe.

Etape 3 : Les produits de la réaction quittent la sphère de coordination et le catalyseur retrouve sa structure initiale. Dans certains cas le catalyseur, sans être consommé, se retrouve sous une forme différente

de la forme initiale. D'où la nécessité de le régénérer par une réaction chimique appropriée.

Le rôle des ligands est de protéger les futurs sites sur lesquels se fixent le substrat et les réactifs et de contribuer à maintenir le complexe sous forme soluble en empêchant le métal de passer à l'état métallique insoluble.

L'efficacité d'un catalyseur de coordination peut être caractérisée par le nombre de rotations défini comme étant la quantité de produit formé en mole par mole de catalyseur et par la vitesse de rotation. Cette dernière représente la quantité de produit formé en mole par mole de catalyseur et par unité de temps.

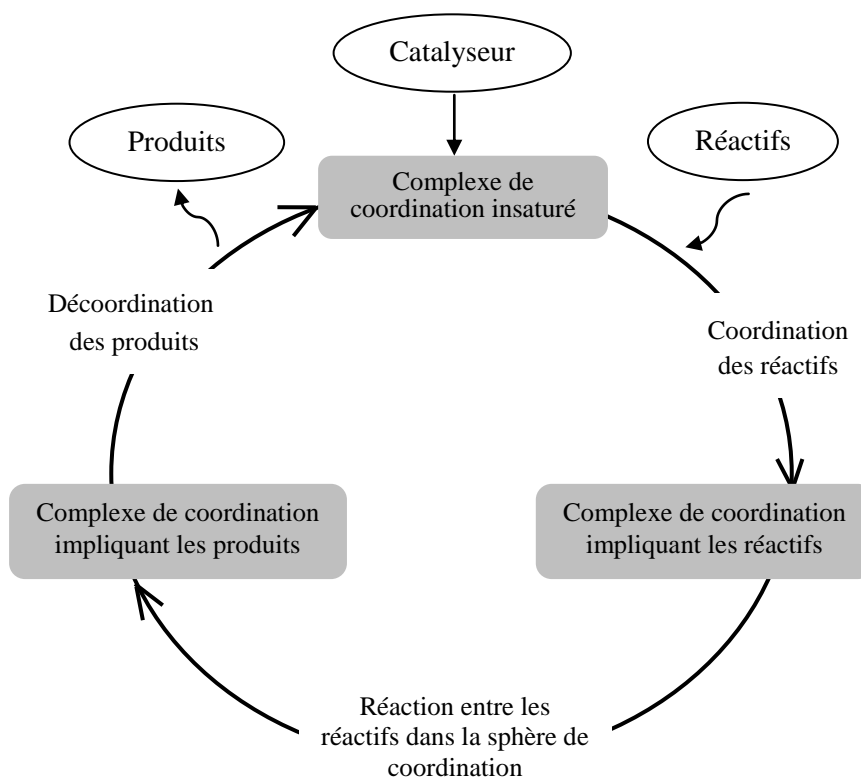


Figure 8. Cycle catalytique en catalyse de coordination.