



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université Ibn khaldoun-Tiaret
Faculté de la science de la matière



POLYCOPIE

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE ET CATALYSE

POUR LES ETUDIANTS DE MASTER EN CHIMIE ORGANIQUE.

PRESENTE PAR: Dr AICHA LAOUD

ANNEE UNIVERSITAIRE 2021-2022

Table de matière

Introduction.....	01
Chapitre 1 : Généralités sur les complexes organométalliques	
I-Introduction.....	02
II-Historique.....	02
III-Définition.....	04
III-Nomenclature.....	04
IV-Ligands.....	05
V-Caractéristiques du métal de transition dans les complexes.....	06
V-1-Complexes neutres.....	06
V-2- Complexes chargés.....	07
V-3- Nombre d'électrons NE	07
V-4-Nombre d'électrons de valence N.....	08
V-5-Nombre de coordination NC.....	08
V-6-Degré d'oxydation DO.....	08
V-7-Règle des 18 électrons.....	09
Chapitre 2 : Réactions de base en chimie organométallique	
I-Introduction.....	10
II-Les réactions fondamentales.....	10
II-1- Réaction de substitution de ligands.....	10
II-2-Addition non oxydante.....	12
II-3-Elimination non réductrice.....	12
II-4-Addition oxydante.....	13
II-5-Elimination réductrice.....	16
II-6-Couplage oxydant.....	17
II-7-Découplage réducteurs.....	18
II-8-Insertion.....	19
II-9-Extrusion- Désinsertion.....	22
Chapitre 3 : Les métaux-alkyles et les métaux-hydrures	
I- Introduction.....	23
II-Liaison métal-carbone sp^3	23
III-Stabilité des complexes métal-alkyle.....	23
IV-Synthèse des complexes métal-alkyle.....	24
V-Réactions.....	25
VI-Hydrure et ligands dihydrogène.....	25

VII- Synthèse des hydrures métalliques.....	27
Chapitre 4 : Applications à la catalyse	
I-Introduction.....	28
II- Réaction de réductions catalytiques d'oléfines.....	28
II-1-Hydrogénation des oléfines.....	28
II-2-Hydrosilylation des oléfines.....	31
II-3-Hydroboration des oléfines.....	32
II-4-Hydrocynation des oléfines.....	33
III-Réaction de transformation des oléfines.....	34
III-1-Isomérisation des oléfines.....	34
III-2-Dimerisation des oléfines.....	38
III-3-Polymérisation des oléfines.....	39
III-4-Oligomérisation des oléfines.....	41
III-5- Métathèse des oléfines.....	41
III-6- Métathèse croisée.....	42
III-7-cyclo-propanation et cyclo-butanation des oléfines.....	43
III-8-Réaction de couplages croisés.....	45
III-8-1- Couplage de Kumada-Corriu.....	46
III-8-b- Réaction de Heck.....	47
III-8-c- Couplage de Suzuki.....	47
III-8-d- Couplage de Sonogashira.....	48
III-8-e- Couplage de Stille.....	48
III-8-f- Couplage de Negishi.....	48
III-8-g- Couplage de Hiyama.....	49
III-8-h- Réaction de Tsuji-Trost.....	49
IV- Activation et transformation d'alcyne.....	49
IV-1-dimerisation des alcynes vrais.....	50
IV-2- Couplage mixte alcyne terminal-alcyne disubstitué.....	50
IV-3- Cyclotrimérisation des alcynes.....	50
IV-3-a- Synthèse d'arènes.....	51
IV-3-b- Couplage oxydant de diynes.....	51
IV-3-c- Réaction de Vollhardt.....	51
IV-3-d- Synthèse de pyridines, d'isoquinolines et d'alcaloïdes.....	51
IV-4- Couplage alcyne-alcène.....	52

Table de matière

IV-4-a- Synthèse de produits insaturés non cycliques.....	53
IV-4-b-Couplage ényne intramoléculaire.....	53
IV-5- Carbonylation des alcynes.....	54
IV-6- Réaction de Khand-Pauson.....	55
IV-7- Couplage des alcynes avec CO ₂	56
IV-8-Addition de nucléophiles.....	57
V-Carbonylations.....	57
V-1- Hydroformylation des oléfines (synthèse OXO).....	57
V-2- Alcoxycarbonylation des oléfines.....	58
V-3- Carbonylation du méthanol (Procédé Monsanto).....	59
V-4- Carbonylation de l'acétate de méthyle (Procédé Eastman).....	60
VI-Oxydation.....	60
VI-1- Procédé Wacker.....	60
Exercice.....	61
Référence.....	64

Introduction générale

Introduction générale

La chimie organométallique se définit comme étant la chimie des composés dans lesquels existe la liaison métal-carbone. Elle concerne les transformations des composés organiques à l'aide des métaux, plus particulièrement ceux de transition, ou même d'autres catégories comme les lanthanides et les actinides, qui se montrent rares.

Le premier chapitre est consacré sur les dates historiques de chimie organométallique, Nomenclature, les types des ligands, caractéristique de métal de transition dans le complexe. L'objectif de cette partie est d'introduire des définitions claires et des notations appropriées.

Le deuxième chapitre traite les réactions de base en chimie organométallique. Ce chapitre est très important.

Le troisième chapitre expose les métaux-alkyles et des métaux-hydrures (Synthèse) avec quelques exemples pour permettre à l'étudiant de bien comprendre cette partie.

Enfin, le quatrième Chapitre a été consacré à la catalyse. La fonction des métaux dans les réactions des composés organiques peut en effet être soit stoechiométrique, soit catalytique

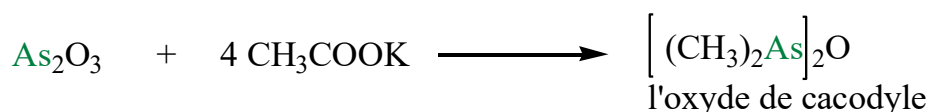
Le cours présenté dans ce polycopié de cours est destiné aux étudiants de Master 2 en Chimie Organique.

I-Introduction

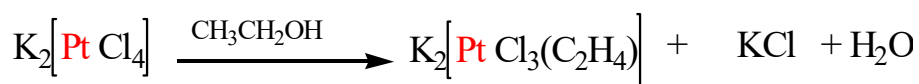
La chimie organométallique est apparue à la fin du XIX ème siècle à la suite de la découverte du ferrocène, mais pris un véritable essor à partir de 1900.

II- Historique :

1760 : Louis Claude Cadet de Gassicourt (FR) est le premier chimiste à avoir synthétisé un composé organométallique (« liqueur fumante de Cadet » = cacodyle + oxyde de cacodyle).

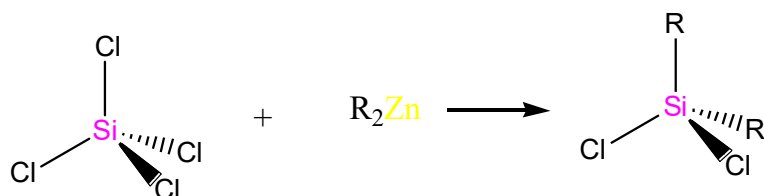


1827 : Le sel de Zeise, nommé en l'honneur de William Christopher Zeise (DA), est le premier complexe oléfine/platine.

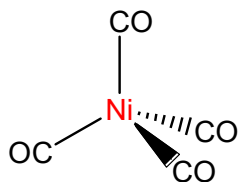


1848 : Edward Frankland (UK) découvre le diéthylzinc

1863 : Charles Friedel (FR) et James Crafts (US) préparent des dérivés organochlorosilanes.



1890 : Ludwig Mond (GE) découvre le carbonyle de nickel.



1900 : Paul Sabatier (FR) étudie l'hydrogénation des composés organiques avec des catalyseurs métalliques (hydrogénation d'huiles végétales).

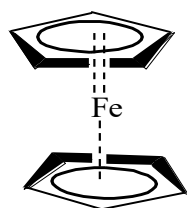
1909 : Paul Ehrlich (GE) a synthétisé le Salvarsan (pour le traitement de la syphilis), qui est un composé organométallique à base d'arsenic (1er agent de thérapie chimique moderne).

1912 : Prix Nobel pour Victor Grignard (FR) (découverte du réactif de Grignard) et **Paul Sabatier (FR)** (méthode d'hydrogénation de composés organiques en présence de métaux finement divisés).

1930 : Henry Gilman (US) étudie les organocuprateslithiés (réactif de Gilman).

1951 : Walter Hieber (GE) a été récompensé du prix Alfred Stock pour son travail sur la chimie des métaux carbonylés.

1951 : Découverte du ferrocène.



1963 : Prix Nobel pour Karl Ziegler (GE) et Giulio Natta (IT) (découvertes en chimie et en technologie des hauts polymères).

1965 : Découverte du cyclobutadiène de fer tricarbonyle.

1968 : Réaction de Heck (US).

1973 : Prix Nobel pour Geoffrey Wilkinson (UK) et Ernst Otto Fischer (GE) (travaux précurseurs sur les composés « sandwich »).

1981 : Prix Nobel pour Roald Hoffmann (PL/US) et Kenichi Fukui (JA) qui ont créé le concept d'analogie isolobale pour prédire les propriétés des liaisons dans les composés organométalliques.

2001 : Prix Nobel pour William S. Knowles (US), Ryōji Noyori (JA) et Barry K. Sharpless (US) pour leurs travaux sur l'hydrogénation catalytique asymétrique.

2005 : Prix Nobel pour Yves Chauvin (FR), Robert Grubbs (US) et Richard Schrock (US) pour leurs travaux sur le développement de la méthode de métathèse en synthèse organique.

2010 : Prix Nobel pour Richard Heck (US), Ei-ichi Negishi (JA) et Akira Suzuki (JA) pour les applications en synthèse organique des réactions de couplage catalysées par le palladium.

II- Définition :

La chimie organométallique est l'étude des transformations de composés organique à l'aide de composés possédant un centre métallique. Les complexes peuvent intervenir aussi bien en tant que réactif, qu'en tant que catalyseur. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. La chimie organométallique est un domaine de recherche qui se situe à l'interface de la chimie organique/inorganique. Elle est encore aujourd'hui un champ d'investigation très actif, que ce soit sur le plan académique ou industriel. Par exemple, le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne, et le procédé de Ziegler-Natta est également utilisé pour produire des polymères à grande échelle. Les complexes sont couramment utilisés en phase homogène à l'échelle industrielle.

Pour ce cours, nous nous intéresserons principalement aux réactions catalytiques impliquant des complexes (organo) métalliques et leur application en synthèse organique.

III-Nomenclature :

Préfixe : radical organique suivi du nom du métal, les radicaux sont nommés par ordre alphabétique.

Exemple :

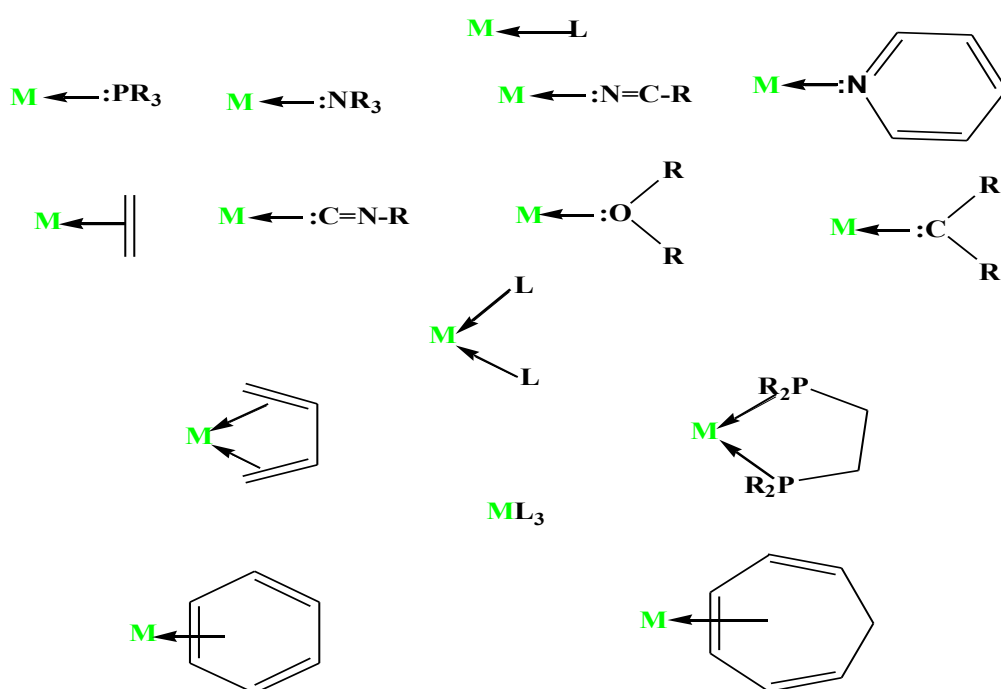
Et₂Mg	diéthylmagnésium
MeMgCl	chlorure de méthylmagnésium
Me₂CuLi	diméthylcuprate de lithium
EtAlCl₂	dichlorure d'éthylaluminium
Me₃EtSi	tétraméthylsilane

IV-Ligands :

D'après le formalisme de Green, il existe trois types de ligands :

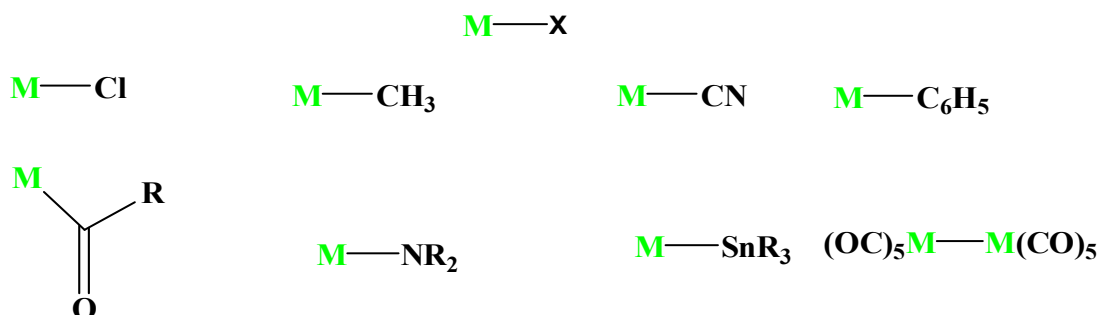
IV-1- Les Ligands de type L : $M \leftarrow L$ ou ligands « pairs » notés L ou Ln, n'étant le nombre de paires d'électrons données au métal. Formellement, un ligand L ne prend aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur.

Exemple :



IV-2- Les Ligands de type X : $M \leftarrow X$ ou ligands « impairs » notés X, apportent un électron ou un nombre impair d'électrons au métal. Le ligand X partage la liaison avec le métal en lui demandant un électron comme dans une liaison covalente en chimie organique.

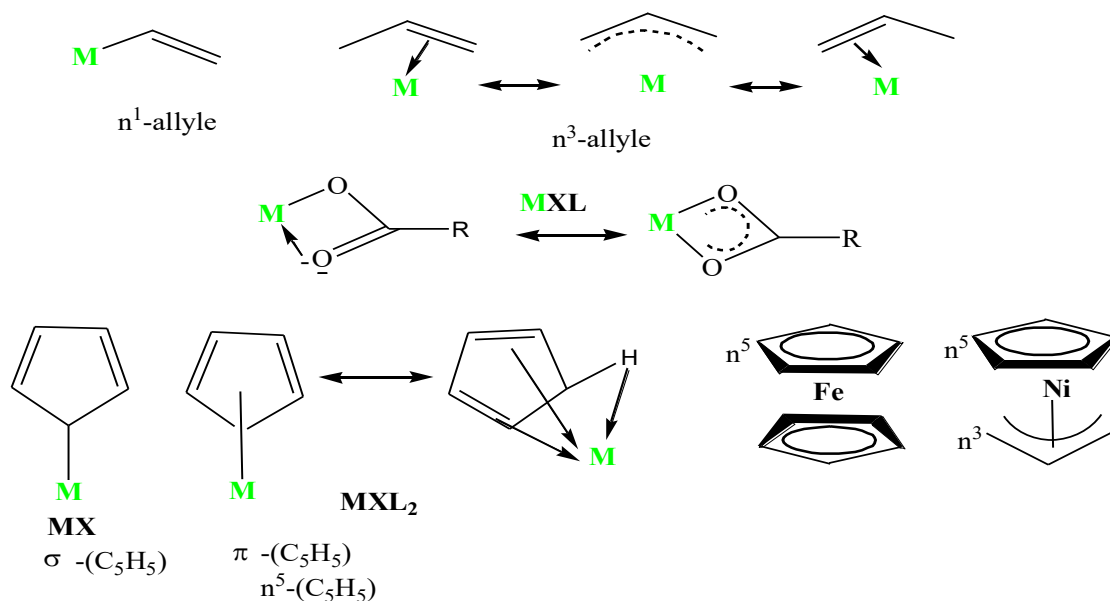
Exemple :



IV-3-Les ligands de type mixtes :

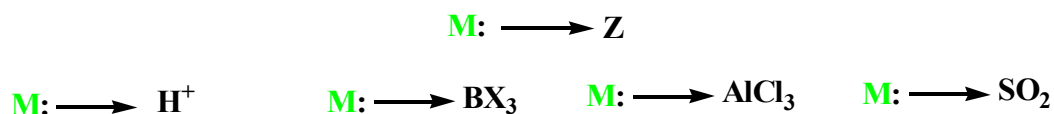
- Les ligands LX sont donneurs de 3 électrons : n^3 -allyle, NO: acétylacétate.
- Les ligands L2X sont donneurs de 5 électrons : n^5 -cyclopentadiényle (Cp), n^5 -cyclohexadiényle.

Exemple :



IV-4-Les Ligands de type Z : Les ligands Z sont des acides de Lewis qui n'apportent aucun électron au métal mais, au contraire, se lient au métal pour acquérir leur doublet manquant.

Exemple :

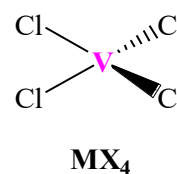
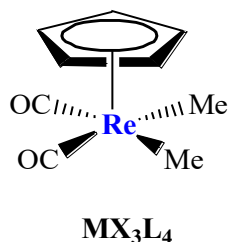
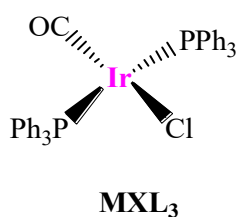


V- Caractéristiques du métal de transition dans les complexes :

Le formalisme de green permet d'écrire un complexe selon le type de ligand entourant le métal, il met en évidence le nombre d'électrons, de valence et de coordination.

V-1-Complexes neutres :

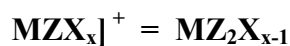
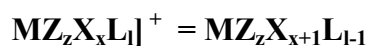
Tous les complexes neutres sont formellement des complexes $MZ_zX_xL_l$.



V-2- Complexes chargés :

Tout complexe cationique ou anionique peut être comparé formellement à un complexe neutre $\text{MZ}_z\text{X}_x\text{L}_l$ en faisant porter la charge du complexe par des ligands.

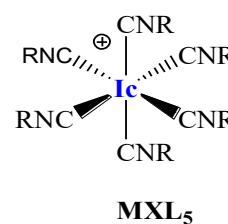
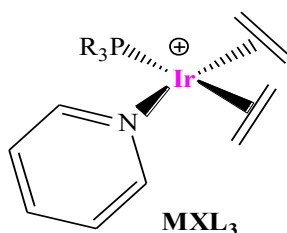
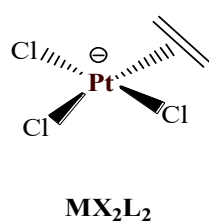
Pour un complexe $[\text{MZ}_z\text{X}_x\text{L}_l]^+$ on fait porter la charge par un ligand à 2 électrons L. L^+ devient un ligand à un électron : un ligand X.



$[\text{MZ}_z\text{X}_x\text{L}_l]^-$ on fait porter la charge par un ligand Z (Z- devient X) ou X (X- devient L).



Exemple :



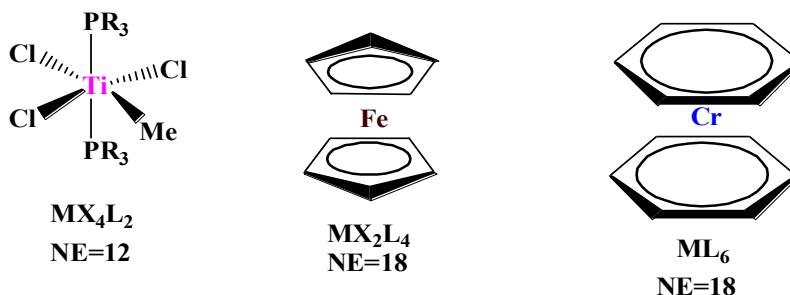
V-3- Nombre d'électrons : NE

C'est le nombre d'électrons dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands ($\text{MZ}_z\text{X}_x\text{L}_l$).

$$\text{NE} = m + X + 2l$$

C'est le nombre d'électrons apportés par le métal (0) et le nombre $(x+2l)$ des électrons apportés par les ligands.

Exemple :



V-4-Nombre d'électrons de valence: NV

C'est le nombre d'électrons du métal qui sont partagés avec les ligands : c'est le nombre d'électrons appariés aux électrons de ligands X ou donnés aux ligands Z :

$$\text{NV} = \text{X} + 2 \text{Z}$$

V-5-Nombre de coordination : NC

C'est le nombre de sites de coordination occupés par les ligands dans le métal.

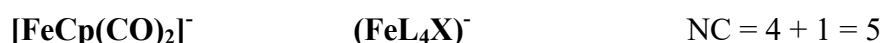
Un ligand L ou X occupe un site,

Un ligand L₂ ou LX occupe 2 sites.

Un ligand L₃ ou L₂X occupe 3 sites.

Quand on a mis le complexe sous la forme $\text{MZ}_z\text{X}_x\text{L}_l$, la coordinence est $\text{NC} = 1 + \text{X} + \text{Z}$

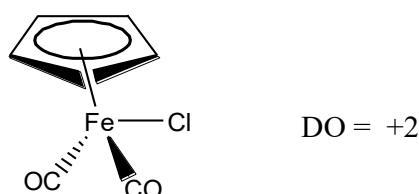
Exemple :



V-6-Degré d'oxydation: DO

Le degré d'oxydation n'est que le résultat d'un formalisme. Celui-ci est évident quand le complexe contient seulement des ligands L, puisque le DO est alors égal à la charge du complexe (ex : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, le DO = +2). Dans le cas, où le complexe contient des ligands X, il convient alors d'ajouter la charge au nombre de ligands X.

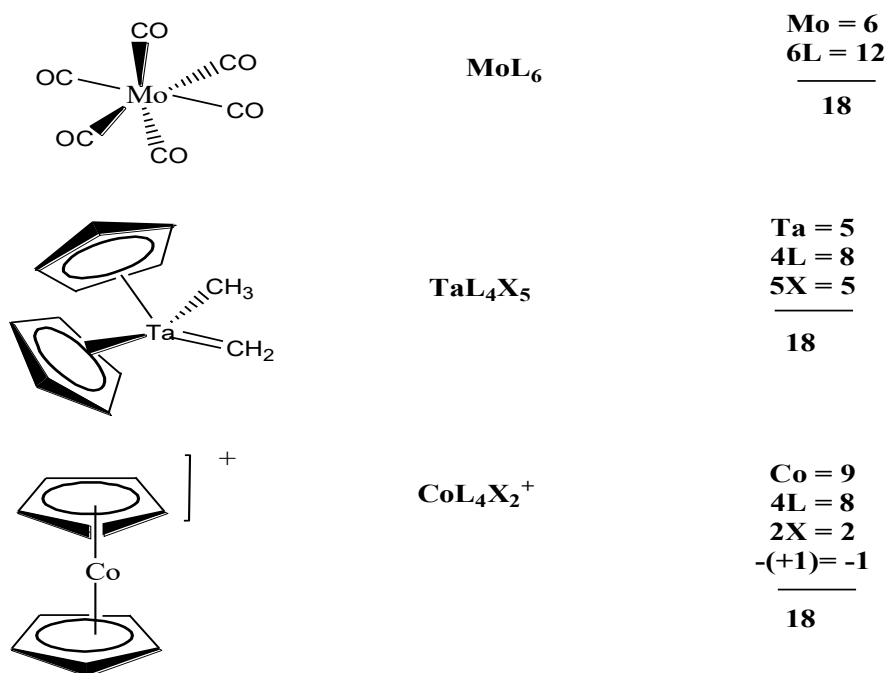
Exemple :



V-7-Règle des 18 électrons

Le NEV est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons confère, la plupart du temps, une grande stabilité aux complexes organométalliques. Les 18 électrons correspondent au remplissage de 9 orbitales moléculaires. Ces orbitales contiennent les doublets liants des liaisons σ métal-ligand et les doublets non-liants du métal (quand il y en a). Elles proviennent de l'interaction entre les 9 orbitales atomiques de valence du métal de transition (5 orbitales $(n-1)d$, 1 orbitale ns et 3 orbitales np) et les orbitales des ligands. Si la règle des 18 électrons est respectée, cette interaction conduit à la formation d'orbitales moléculaires anti-liantes qui sont toutes vacantes et d'un total de neuf orbitales moléculaires liantes et non-liantes qui sont toutes occupées. Mais il existe de nombreuses exceptions à cette règle.

Exemple :



I- Introduction

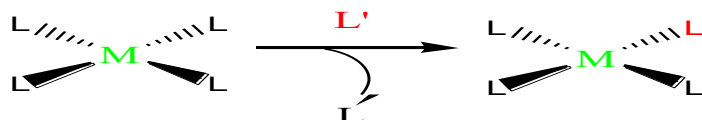
On connaît 9 réactions fondamentales qui se produisent dans la sphère du métal d'un complexe organométallique:

- 1-Réaction de substitution de ligands
- 2-Addition non oxydante
- 3-Elimination non réductrice
- 4-Addition oxydante
- 5-Elimination réductrice
- 6-Couplage oxydant
- 7-Découplage réducteur
- 8-Insertion
- 9-Désinsertion-extrusion-élimination B

II-Les Réactions fondamentales

II-1-Réaction de substitution de ligands :

Elle correspond au schéma suivant

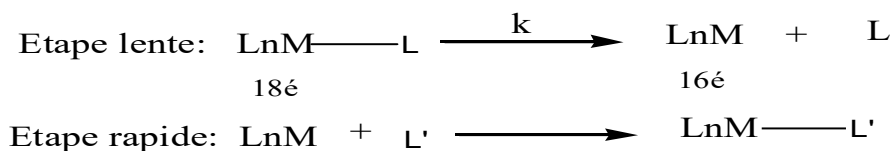


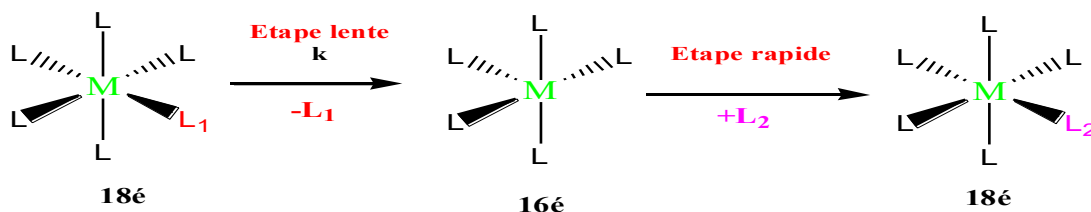
Ce type de réaction a été très étudié sur les métaux carbonyles.



Dans un tel processus, les degrés d'oxydation et de coordination du métal ainsi que son nombre d'électron de valence restent inchangés. Ce processus a lieu selon deux mécanismes limites, le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif.

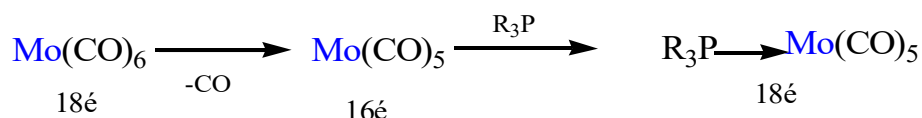
II-1-a- Le mécanisme dissociatif :





Ce mécanisme rappelle celui de la SN_1 en chimie organique.

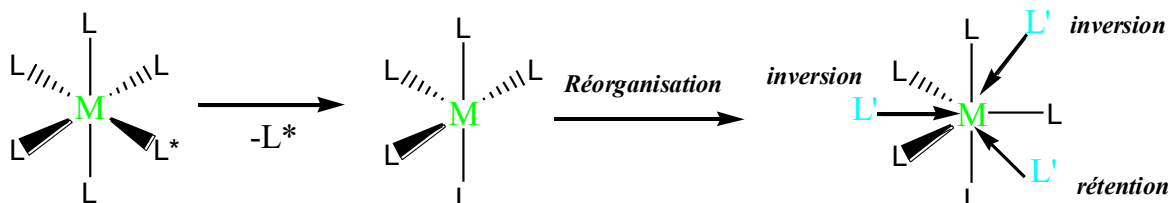
On favorise un tel mécanisme en utilisant des ligands L labiles (THF par exemple)



D'une manière générale L se dissocie plus facilement que X. Dans ce cas, on provoque la dissociation en utilisant des sels de thallium Tl^+ ou d'argent Ag^+ :



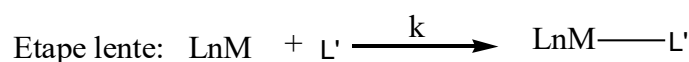
Au cours d'un tel processus, on peut observer une rétention de stéréochimie ou une racémisation. Prenons l'exemple d'un complexe octaédrique



-Si la première étape est très rapide, la structure du complexe intermédiaire à 16 électrons n'a pas le temps d'évoluer et $\text{LnM}-\text{L}$ a la même stéréochimie que $\text{LnM}-\text{L}$.

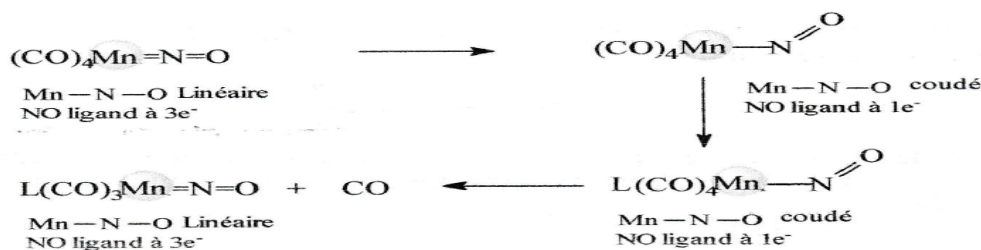
-Si la deuxième étape est relativement lente ; la structure PBC peut se réorganiser en BPT et on observe une racémisation.

II-1-b Le mécanisme associatif :

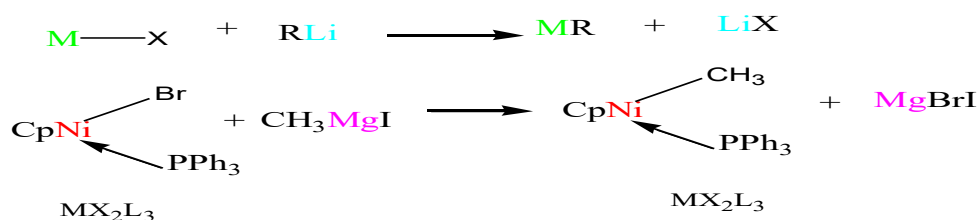


Ce mécanisme rappelle celui de la SN_2 en chimie organique.

Les complexes déficitaires en électrons (17,16,...) ont tendance à privilégier un tel mécanisme qui n'est toutefois pas exclu pour les complexes à 18 électrons.



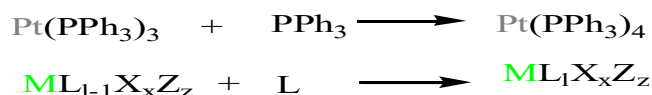
II-1-C – Substitution de ligands X :



Ces réactions sont très utiles pour modifier la nature des ligands sur un métal.

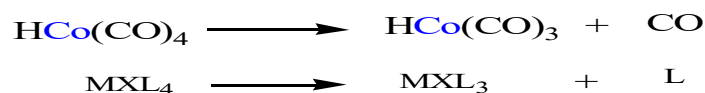
II-2-Addition non oxydante :

Ces réactions concernent l'addition d'un ligand L, de type base Lewis, à un complexe qui possède au moins un site de coordination vacant.

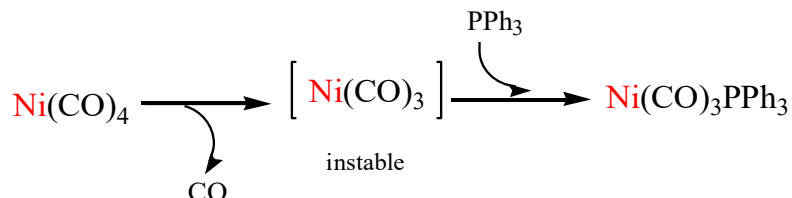


II-3-Elimination non réductrice :

Généralement l'addition non oxydante (de base de Lewis) est équilibrée en solution avec la réaction inverse qui consiste en la dissociation de la liaison M-L, c'est-à-dire l'élimination d'un ligand L :

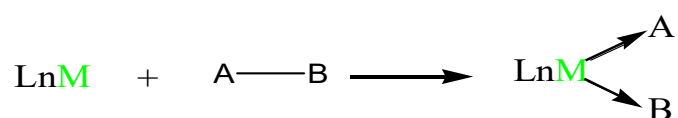


La réaction libère un site de coordination et le nombre d'électrons du complexe diminue de 2 unités. Elle est en général la première étape pour la substitution des ligands L, ou pour permettre l'addition oxydante.



II-4-Addition oxydante :

Lorsqu'elle correspond au schéma :



Dans lequel A et B désignent des ligands à 1 électron et LnM un complexe possédant au plus 16 électrons. Ce type de réaction concerne principalement des complexes à bas degrés d'oxydation (0, 1, 2).

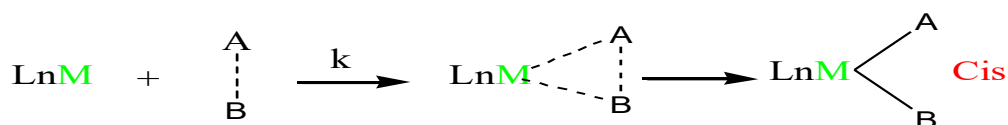
Exemple : Synthèse de magnésiens :



4 grands types de mécanismes régissent ce genre de réaction :

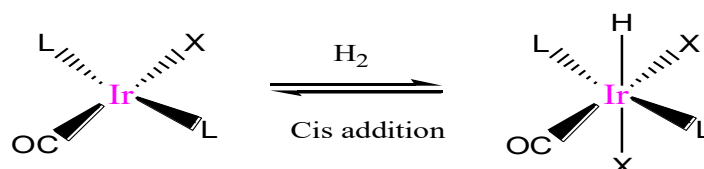
- le mécanisme concerté à 3 centres
- le mécanisme de substitution $\text{S}_{\text{N}}2$ analogue à celui de la chimie organique
- le mécanisme radicalaire
- le mécanisme ionique

II-4-a-Mécanisme concerté à 3 centres :



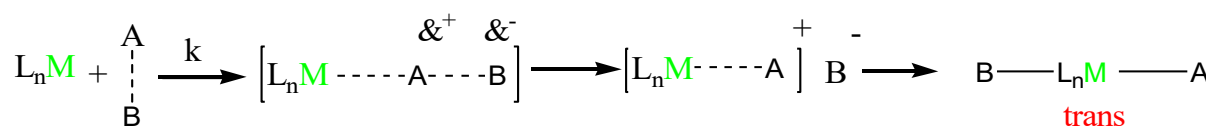
Il met en jeu des liaisons γ apolaires ou peu polaires (H-H, O-O, H-Si, H-C,). Le produit formé a une géométrie Cis.

Exemple: Addition de l'hydrogène

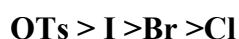


L'addition conduit au produit thermodynamique cis

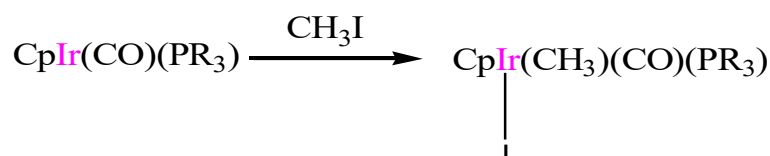
II-4-b- Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ ou le complexe joue le rôle de nucléophile :



Il suppose une liaison A-B fortement polaire (R-X par exemple). La vitesse croît avec la nucléophilie du métal, comme pour une $\text{S}_{\text{N}}2$, le produit peut être cis ou trans et la réaction est accélérée par les solvants polaires et la nature du groupe partant B :



Exemple:



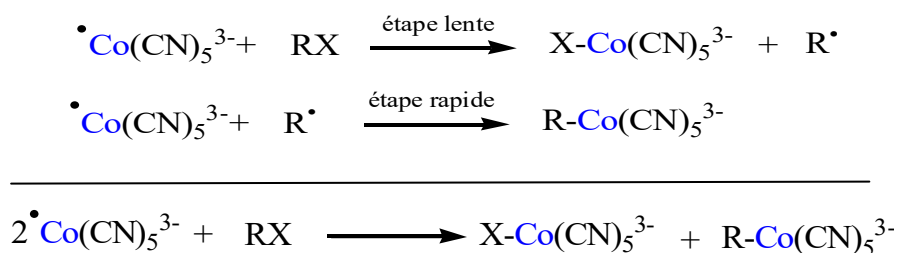
II-4-c- Mécanisme radicalaire :

Il se rencontre principalement avec des complexes à caractère fortement réducteur.



Le mécanisme est favorisé par la stabilité des radicaux B et fréquemment rencontré avec les complexes à 17 électrons. L'exemple classique du complexe du cobalt (II) à 17

électrons qui s'oxyde en complexe du cobalt (IV), étudié par Halpern et Maher, illustre bien ce type de mécanisme radicalaire :

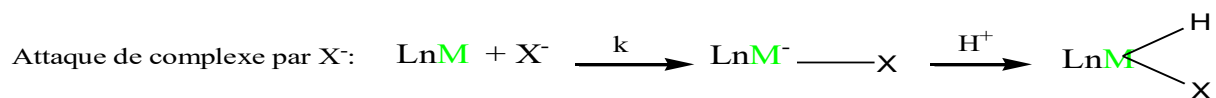
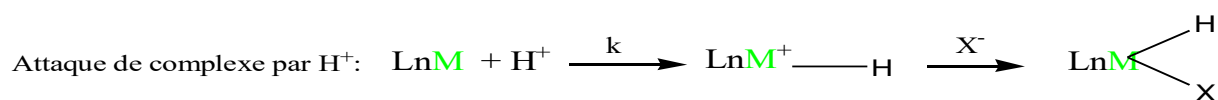


Ces auteurs ont montré que la vitesse de réaction croît avec la polarité de liaison R-X:

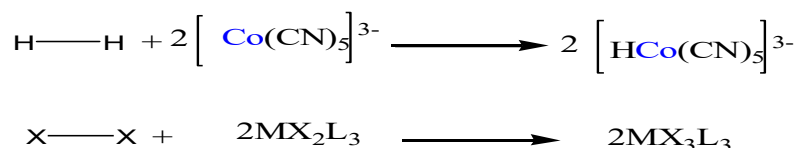


II-4-d- Mécanisme ionique :

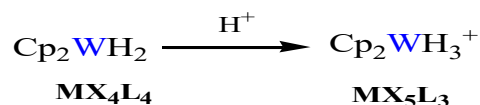
Il est généralement observé avec les hydracides HX quand ils sont fortement dissociés en H^+ et X^- un solvant polaire est nécessaire.



Le nombre de valence, d'électrons et de ligands peut augmenter d'une unité :



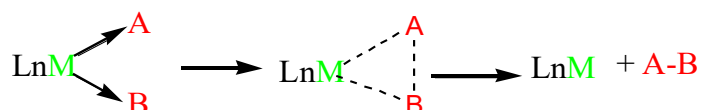
-Cas de l'addition d'un ligand Z :



Seule l'addition d'un ligand Z peut se faire sur un complexe à $18e^-$. Elle correspond à une addition oxydant avec une augmentation du nombre de valence de deux unités sans modification du nombre d'électrons.

II-5-Elimination réductrice :

Généralement des ligands de type X sont éliminés du métal par former une liaison X-X, ce qui implique une diminution des nombre de valence, d'électrons, et de ligands de deux unités. En général, le mécanisme de cette réaction fait intervenir un état intermédiaire à 3 centres :

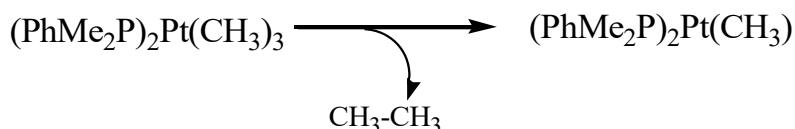


Il faut donc que A et B soient voisins dans la sphère de coordination du métal ; ce qui impose une géométrie cis ce qui implique une rétention de stéréochimie sur A et B.

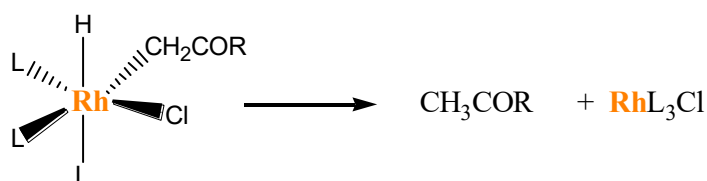
Les cas favorables sont : **R-H, R-R, RC(O)-H, RC(O)-R, R-X,....**

Ce type de réactions Clot en général les cycles catalytiques car il permet d'extraire le produit final de la sphère de coordination du métal.

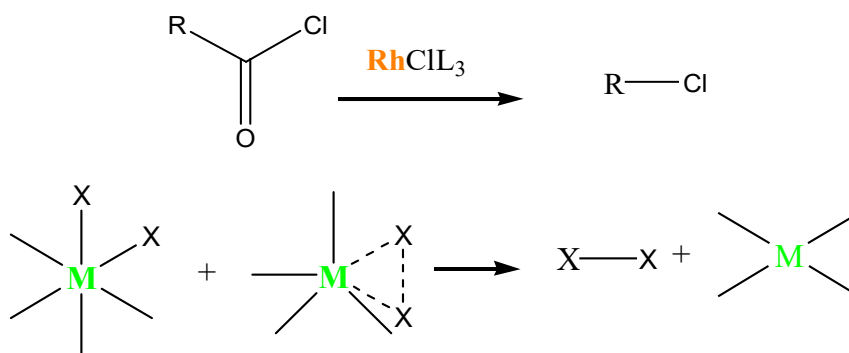
Exemple 1: élimination d'alcane



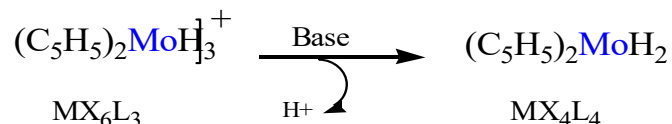
Exemple 2: élimination de cétone



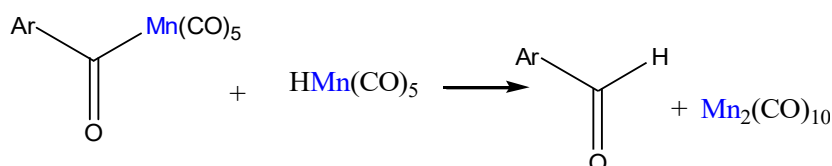
Exemple 3: Décarbonylation de chlorures d'acides par le catalyseur de Wilkinson:



La déprotonation du métal d'un complexe à 18 électrons se traduit par l'élimination d'un ligand Z, sans modification du nombre d'électrons mais avec diminution du nombre de valence de 2 unités:

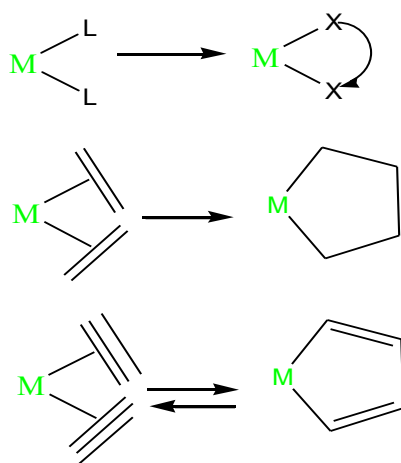


-Dans quelques cas: on observe des éliminations réductrices biomoléculaires



II-6-Couplage oxydant :

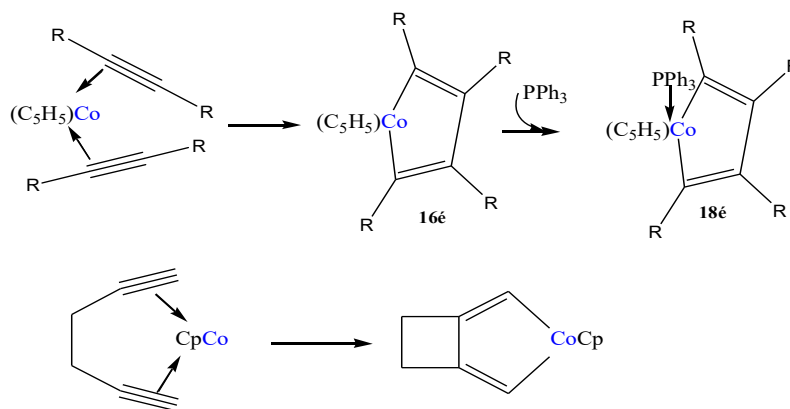
Il correspond aux schémas réactionnels suivants :



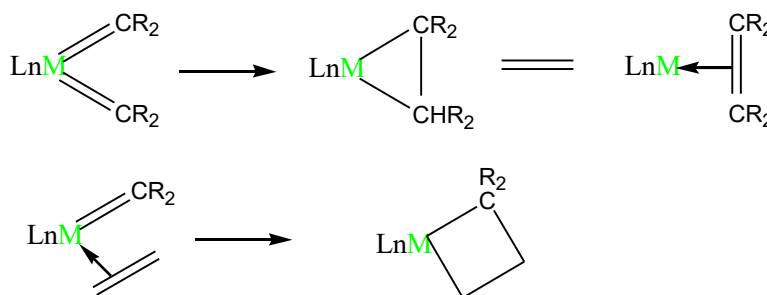
Deux ligands L, coordonnés à un même métal, forment entre eux une liaison σ (couplage) ce qui entraîne une transformation de la nature de leurs liaisons avec le métal : les deux ligands L sont transformés en deux ligands X pour former un métallacycle, sans modification du nombre de ligands :

-Le nombre de valence augmente de deux unités.

-Le nombre d'électrons diminue de deux unités ; ce qui implique que le produit résultant est un intermédiaire instable non isolable, une addition non oxydante est alors nécessaire.



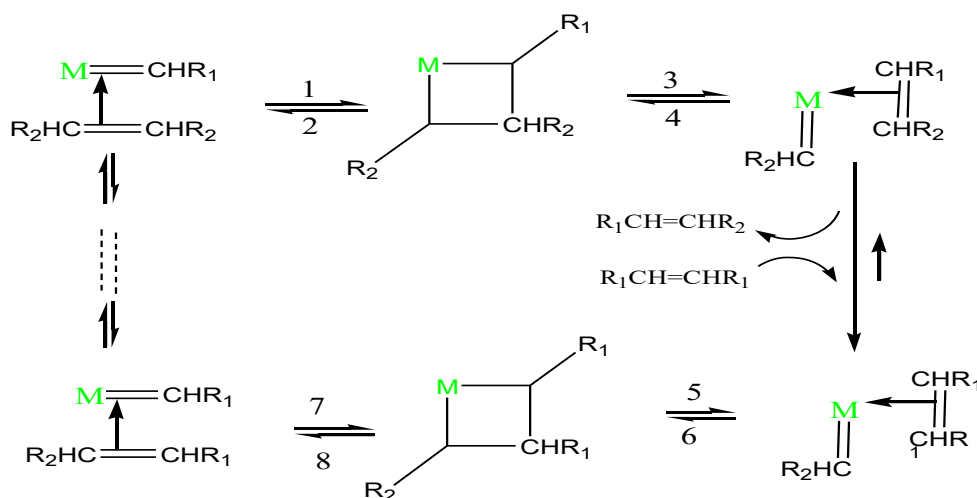
D'une manière générale, les alcynes se couplent plus facilement que les alcènes. Plus le métal est basique (riche en électrons), plus le couplage oxydant est facile. Il est aussi possible de coupler deux carbènes ou un carbène et une oléfine.



II-7-Découplage réducteurs:

C'est la réaction inverse du couplage oxydant.

Exemple : La métathèse d'oléfines



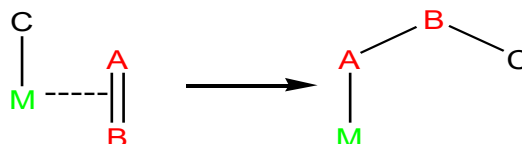
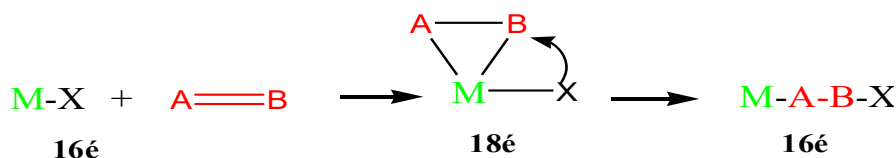
Les étapes (2), (3), (5), (8) sont des découplages réducteurs.

Les étapes (1), (4), (6) ; (7) sont des couplages oxydants.

II-8-Insertion :

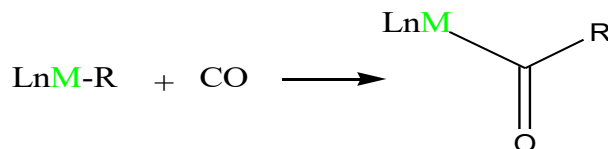
Elle correspond à l'insertion d'un ligand insaturé du type L (CO, CNR, C=C, C≡C) dans une liaison σ métal- ligand X (X :CH₂R, H, ...). En fait ces processus d'insertion recourent 2.Étapes bien distinctes. La première consiste à incorporer le ligand A=B dans la sphère de coordination du métal. La deuxième étape est l'insertion proprement dite de A=B dans M-X, elle résulte d'une migration de X du métal sur le ligand (migration- insertion).

Cette migration nécessite une géométrie cis, le nombre d'électrons et le degré de coordination du métal décroissent respectivement de deux unités et d'une unité, il est donc nécessaire d'ajouter un ligand L à 2 électrons pour stabiliser le complexe final.



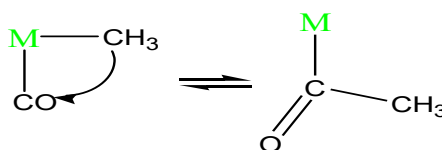
Il faut donc que L_nM-X ait un site de coordination vacant (au plus 16 e⁻). Les plus courantes sont les insertions de CO dans la liaison M-C et les oléfines dans les liaisons M-C ou M-H.

I-8-a-Insertion de CO

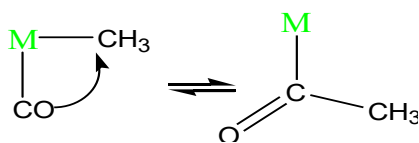


I-8-a-1-Migration de l'alkyle ou insertion de CO

-Migration de l'alkyle

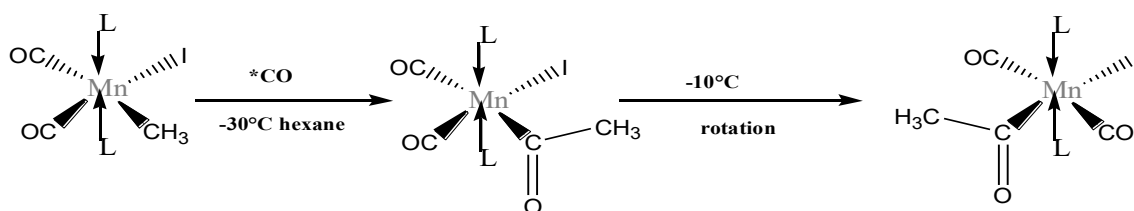


-Insertion de CO

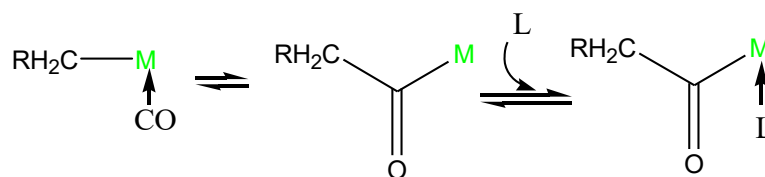


I-8-a-2-Stéreochimie

L'insertion de CO se fait avec rétention de la configuration du carbone de l'alkyle lié au métal.

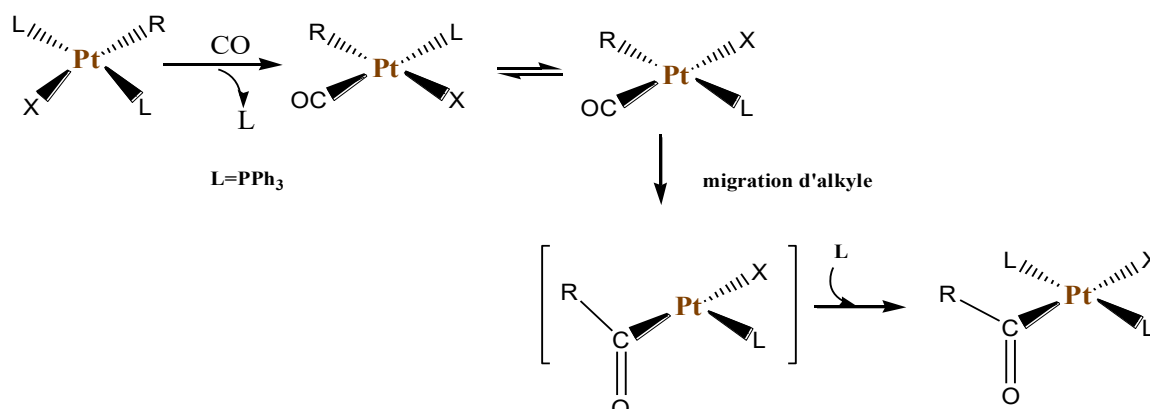


I-8-a-3-stabilité du produit d'insertion

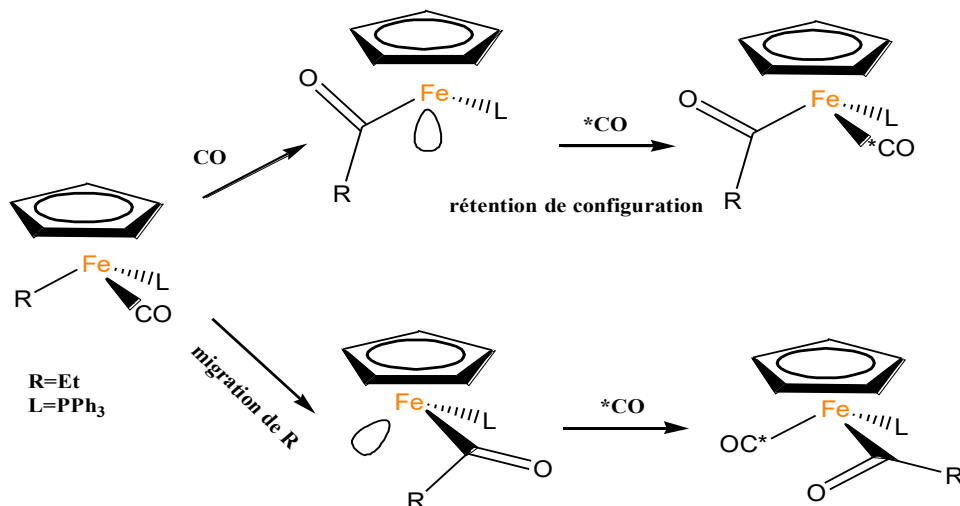


L'insertion de CO dans la liaison métal-alkyle, libère un site de coordination, il est généralement nécessaire d'ajouter un ligand L, capable de donner une liaison M-L stable et un complexe à 18e⁻ isolable.

Exemple:

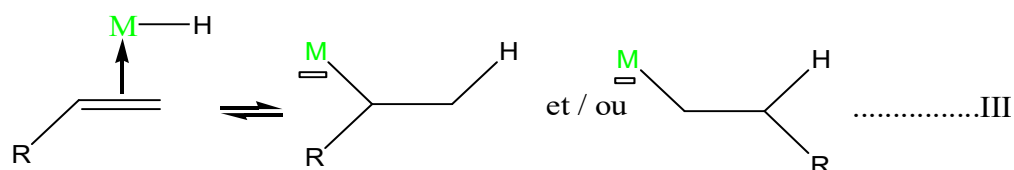


Un exemple d'insertion stéréospécifique faisant intervenir un centre métallique chiral montre que le produit de migration d'alkyle est prédominant surtout avec des ligands encombrants.

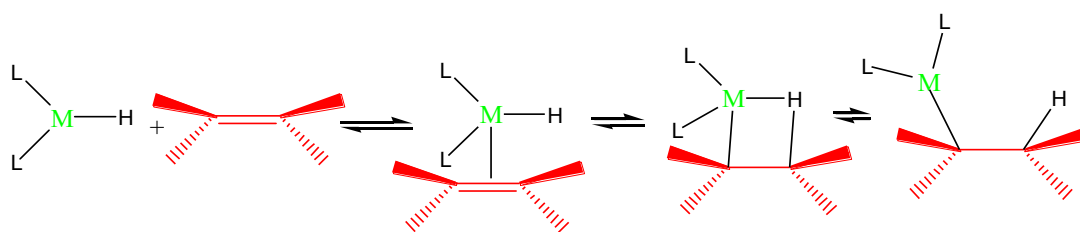


II-8-b-Insertion des oléfines

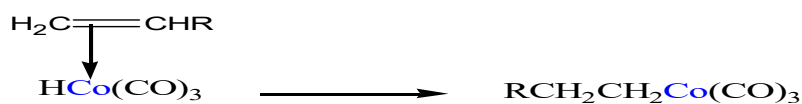
II-8-b-1-Dans la liaison M-H (migration d'hydrure)



L'insertion est généralement régiosélective: III est favorisé car il est moins encombré.



Exemple:

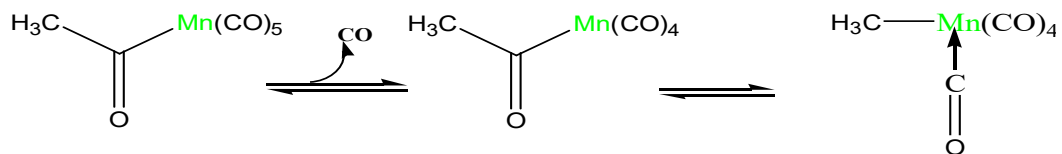


La formation de l'intermédiaire à liaison agostique a été proposée par Green et Wong qui rapportent qu'avec le ligand PMe₃ la réaction d'insertion est orientée vers la formation du complexe éthyle

II-9-Extrusion- Désinsertion :

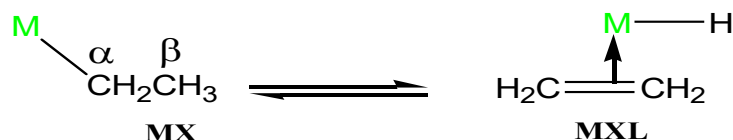
C'est l'étape inverse de l'insertion

II-9-a-Migration d'un alkyle, d'un carbonyle sur le métal

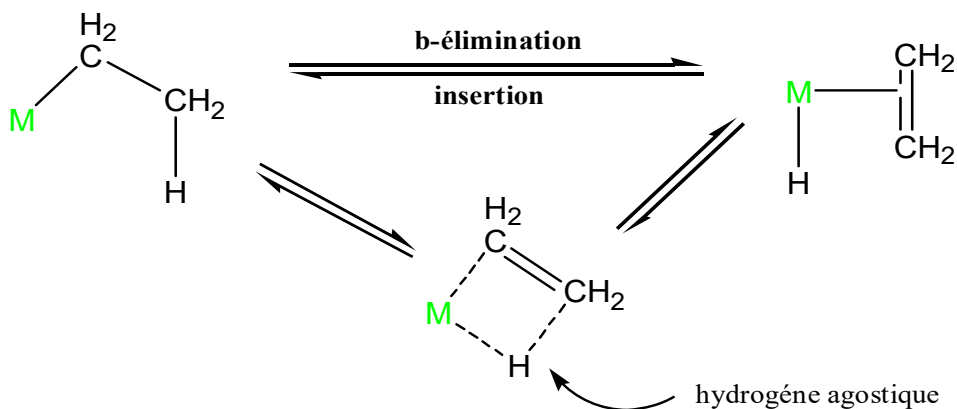


II-9-b-Extrusion d'oléfines ou élimination B

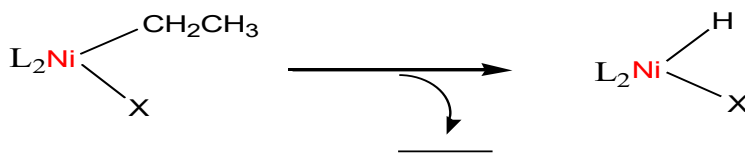
Les complexes alkyles de métaux de transition peuvent parfois réagir spontanément pour former des complexes alcènes. Ce processus est appelé B-élimination. Cette réaction n'a lieu que lorsque le complexe alkyle possède moins de 18 électrons (généralement 16)



Les mécanismes de B-élimination et d'insertion peuvent être généralisés à l'aide du schéma suivant :



Exemple:

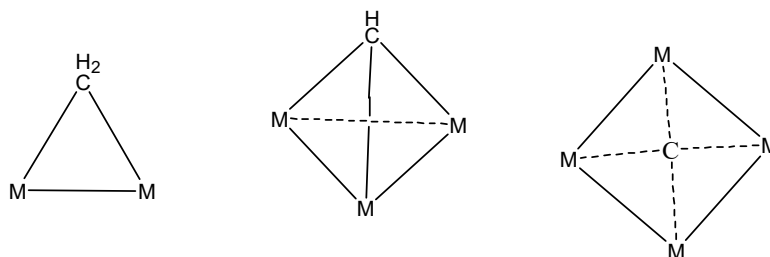


I-Introduction :

Les métaux de transition sont des éléments à couches incomplètes et leur dernière couche p (de valence) est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront plus ou moins compléter ces sous-couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands).

II-Liaison métal-carbone sp^3 :

La liaison entre le carbone tétraédrique et les métaux de transition existe essentiellement sous la forme de complexe métal-alkyle tels que $[WMe_6]$ dans lesquels le ligand alkyle est terminal. On trouve autres exemples de complexes de carbone tétraédrique dans lesquels deux, trois ou quatre substituant du carbone sont des métaux.



III-Stabilité des complexes métal-alkyle :

Plusieurs synthèses des complexes de métal de transition-alkyle ont été échouées pendant la première moitié de 19ème siècle. Ces échecs synthétiques sont de nature cinétiques et non thermodynamiques, provoqués par l'effet de β -élimination.

Pour éviter cet effet, le métal de transition soit ne pas avoir d'hydrogène en position β comme les ligands méthyle, benzyle, néopentyle,..... ; Soit avoir 18 électrons de valence, ou les deux critères à la fois.

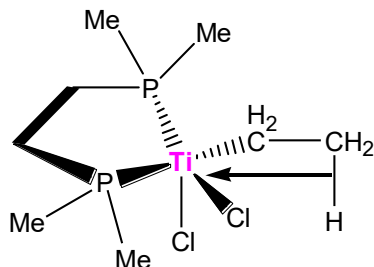
➤ Liaisons M-H-C agostique (Découvert par Bookart et Green)

La liaison agostique consiste formellement à utiliser le double d'une liaison C-H d'un ligand comme ligand supplémentaire à 2 électrons par le métal.

Cette liaison n'est donc possible que si le complexe a de 18 électrons, avant comptabilisation de la liaison agostique et si la liaison C-H appartient déjà à un ligand.

La liaison agostique joue un rôle important dans la stéréochimie de la polymérisation.

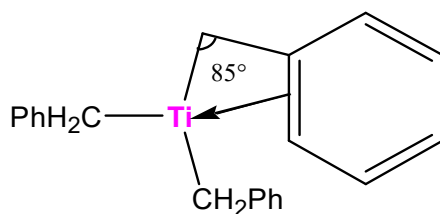
La liaison agostique est plus fragile pour les complexes $dn(n \neq 0)$ car les premiers n'ont pas d'électrons disponibles pour le retour π dans l'orbitale σ^* de liaison CH.



➤ Liaisons benzyles

Dans le complexe $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$, les ligands benzyles forment des angles Ti-C-C de 84° à 86° seulement au lieu attendus pour le carbone sp^3 . Les quatre ligands benzyles agissent de la même façon.

Le titane accepte la coordination de la double liaison phényle la plus proche afin d'augmenter le NEV.



IV-Synthèse des complexes métal-alkyle :

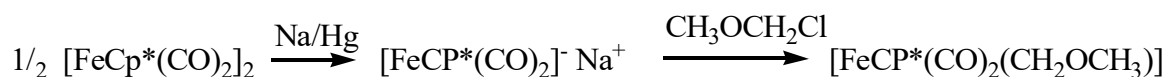
a. Par une réaction de transmétallation :

On utilise une réaction entre les halogénures métalliques avec un complexe organométallique.

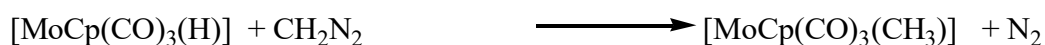


b. Par une addition oxydante :

Cette réaction consiste à réagir une métallate ou complexe à 16 électrons avec un halogénure d'alkyle ou avec un alcane.



c. Insertion d'oléfine ou de carbène dans les métaux hydrures :

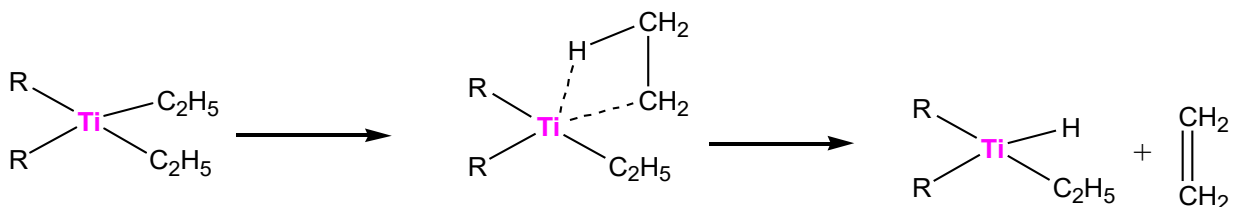


V- Réactions :

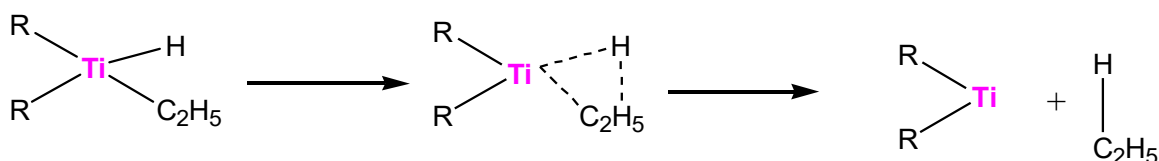
Les complexes d'alkyle des métaux de transition sont très réactifs. Les plus importantes types de réactions données par ces complexes sont :

✓ **β-Elimination :**

Le composé résultant de cette réaction est instable



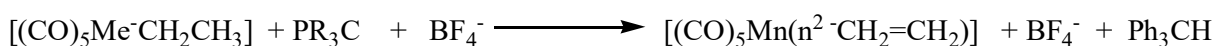
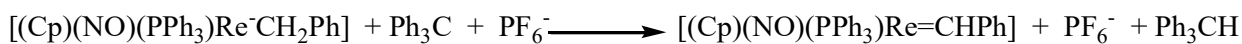
✓ **Elimination réductrice :**



✓ **Insertion de CO, NO, SO₂, d'un alcène ou d'un alkyne:**



✓ **Attaque électrophile en α ou en β :**

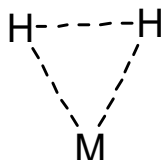


VI-Hydrure et ligands dihydrogène :

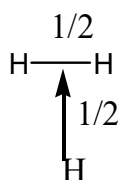
Les hydrures des métaux surtout les métaux de transition occupent place essentielle dans la chimie des métaux en raison de l'originalité du ligand H de petite taille et de sa grande utilité

des réactions d'insertion dans la liaison M-H en synthèse et dans la majorité des cycles catalytiques.

Le ligand H est la plus part temps est terminal, mais on peut trouver de nombreux complexes dans lesquels H ponte deux métaux.

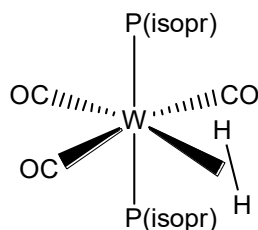


L'hydrure étant ligand X pour un métal et LX pour l'ensemble de deux métaux, ligand X pour le premier métal et la liaison M-H ligand L pour le deuxième métal.



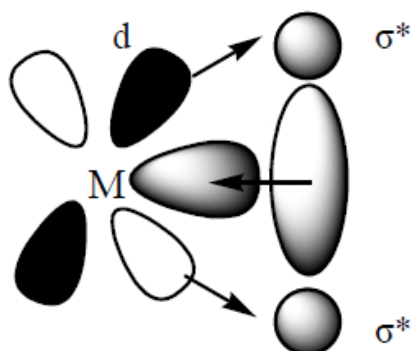
Le ligand H est comptabilisé LX/2 pour chaque métal.

Les complexes de dihydrogène est découverte par Kubas dans le complexe suivant :

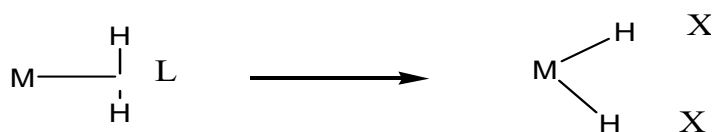


La liaison $\sigma_{\text{H-H}}$ donnée au métal est comptabilisée comme un ligand L à deux électrons dans le décompte de NEV.

Il existe un retour π latéral comme pour la liaison métal-oléfine. Le retour π vers les orbitales anti-liantes σ^* de ligand et non d'une orbitale π^* , l'orbitale σ^* est beaucoup plus haute en énergie et par conséquent le retour π est plus faible que pour l'éthylène.

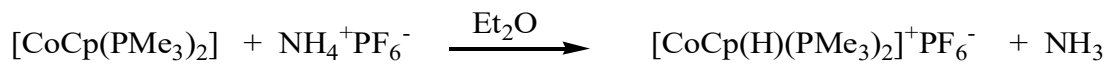


Le retour π important provoque la dissociation de ligand H_2 en di hydrure par addition oxydante.



VII- Synthèse des hydrures métalliques :

- **Protonation :**



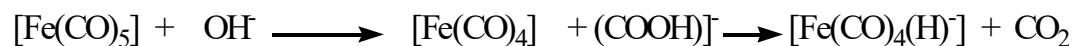
- **Hydruration:**



- **Addition oxydante de H_2 sur un complexe à 16 électrons par métathèse de liaison σ :**

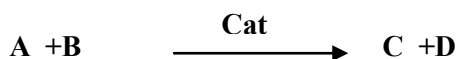


- **Décomposition d'un ligand:**



I-Introduction :

Un catalyseur est un composé qui permet une réaction souvent inobservable en son absence. Ajouté en quantité très inférieure à la stœchiométrie (entre 10^{-6} et 10^{-1}), il est, en principe, retrouvé intact en fin de réaction. Il ne figure donc pas dans le bilan stœchiométrique (pour souligner cet aspect essentiel, on l'écrit sur la flèche de réaction) :

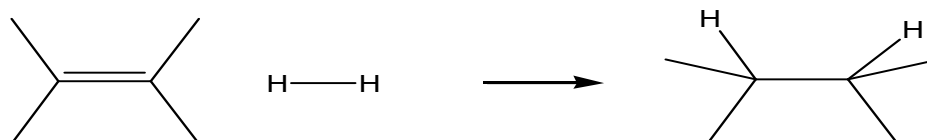


Modifiant le chemin réactionnel, c'est-à-dire la cinétique, le catalyseur ne joue pas sur la thermodynamique d'une réaction donnée. En particulier, il ne permet pas à une réaction thermodynamiquement impossible de se produire.

II- Réaction de réductions catalytiques d'oléfines

II-1-Hydrogénation des oléfines :

L'addition concentrée de l'hydrogène moléculaire sur une double liaison ne peut avoir lieu, on doit activer la molécule d'hydrogène et l'oléfine sur même centre métallique.



II-1-a-Catalyse au rhodium :

L'activation de l'hydrogène moléculaire par des complexes de métaux de transition a été très étudiée. Le premier complexe de catalyse de l'hydrogénation en solution homogène est le catalyseur de Wilkinson (PPh_3)₃RhCl.

En 1976, Halpern proposa deux voies mécanistique possible : la première, basée sur l'addition initiale de l'hydrogène (étapes 1 à 3), est privilégiée par rapport à la deuxième voie qui suggère que l'oléfine se coordonne d'abord au métal précédant l'addition oxydante de l'hydrogène (étapes 7 à 9) car l'étape (9) est trop lente. L'étape (4) d'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-hydrure, est considérée comme l'étape décisive du cycle catalytique (schéma 1).

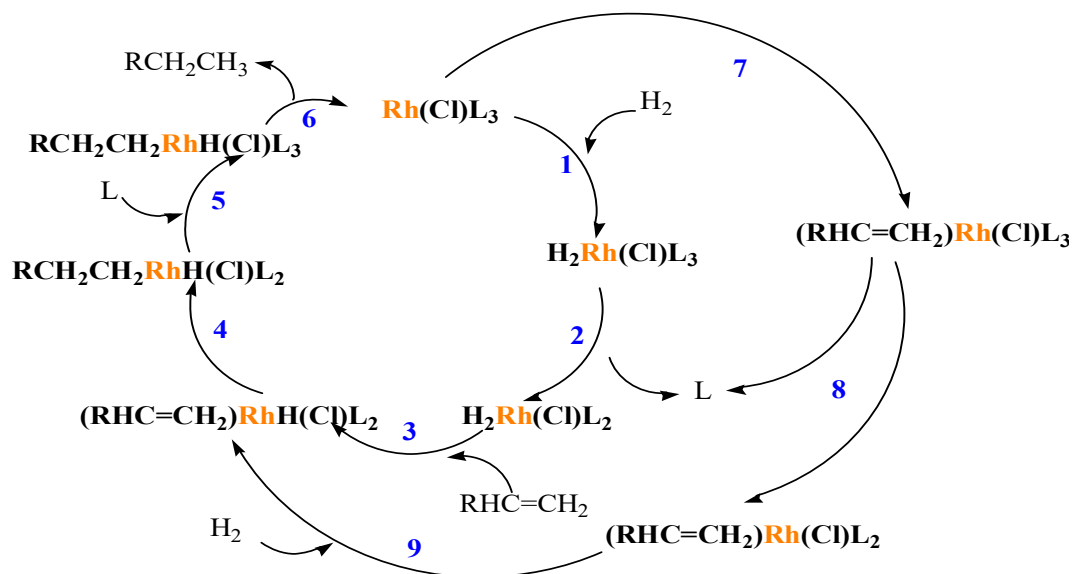


Schéma 1: Mécanisme de catalyse d'oléfine par le complexe de Wilkinson.

En 1977, Halpern a proposé un mécanisme de réduction d'oléfines (schéma 2), catalysée par le complexe cationique d'Osborn (1976) : $[L_2RhS_2]^+$ (S : solvant polaire tel que THF, CH₃CN)

Le mécanisme proposé par Halpern est basé sur l'addition oxydante de l'oléfine (1) suivie de l'addition oxydante de l'hydrogène (étape déterminante). Après l'insertion (3), l'alcane est obtenu par l'élimination réductrice (4) (schéma 2)

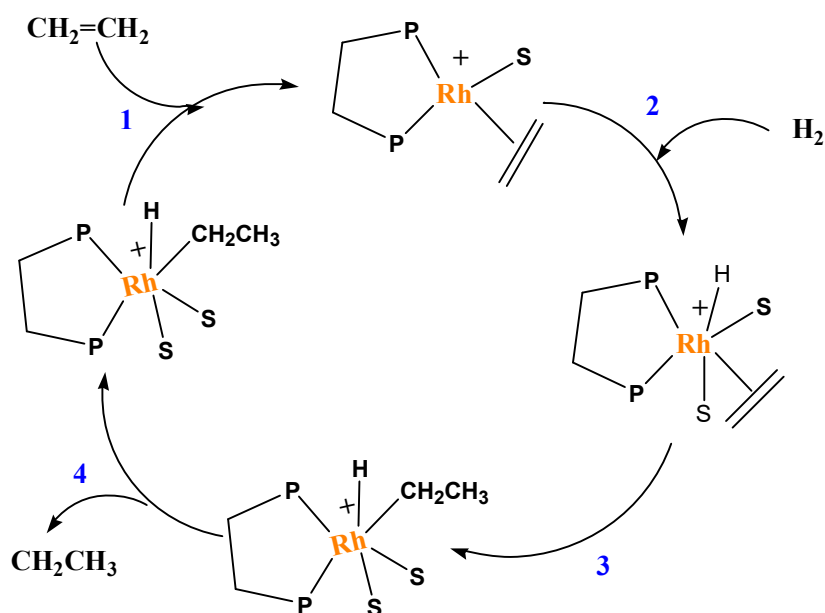
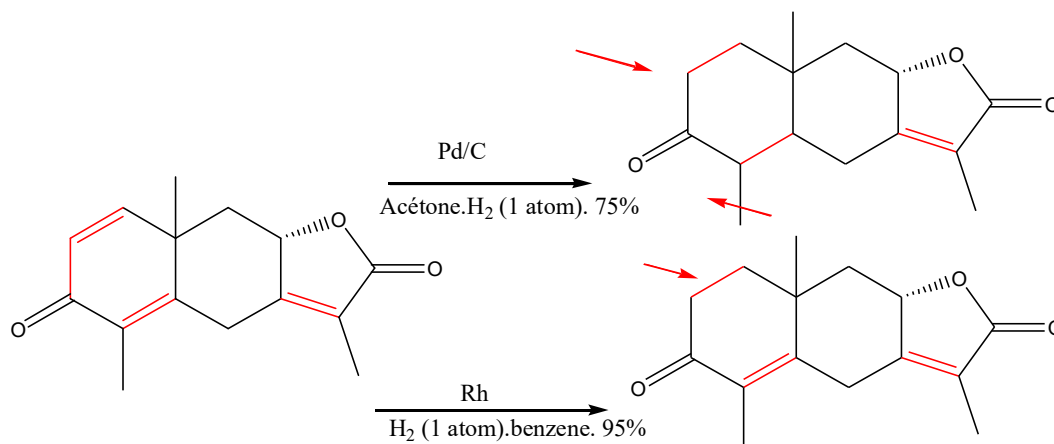


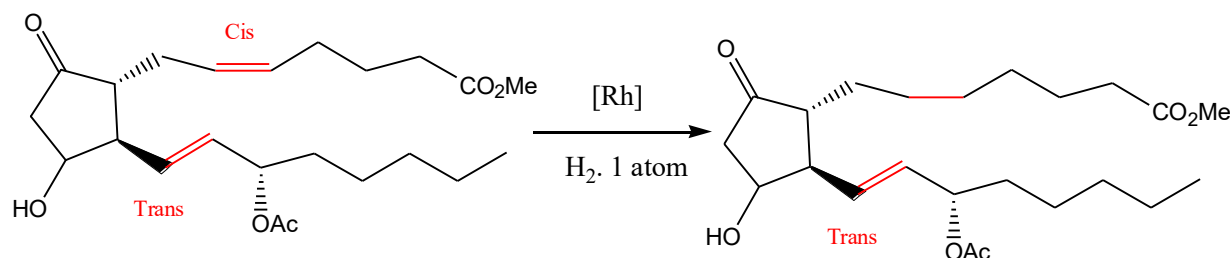
Schéma 2: Mécanisme de catalyse d'oléfine par hydrogénation d'Halpern 1977.

II-1-b- Catalyse au palladium :

Les complexes du rhodium offrent une meilleure régiosélectivité que les complexes du palladium.



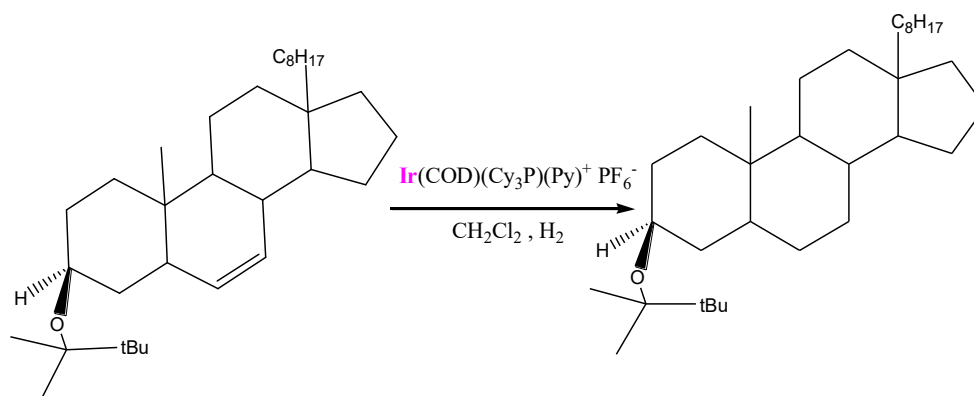
Les doubles liaisons cis sont plus réactives que les doubles liaisons *trans*.



On peut favoriser un diastéréoisomère par rapport à un autre par effet stérique.

II-1-c-Catalyse a l'iridium :

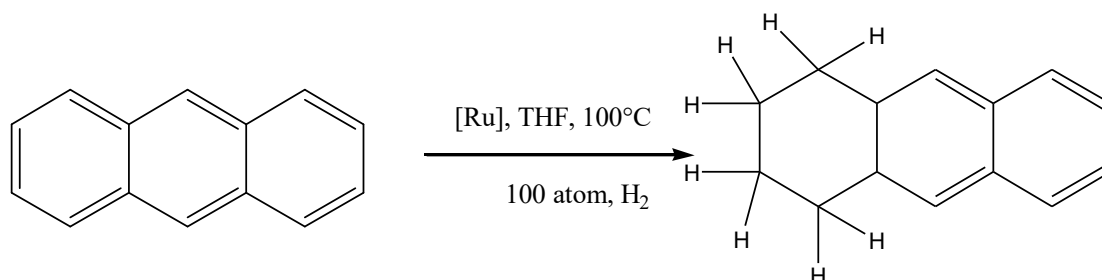
Le catalyseur de Crabtree, $\text{Ir}(\text{COD})(\text{Cy}_3\text{P})(\text{Py})^+ \text{PF}_6^-$, est très efficace dans l'hydrogénation d'oléfines encombrées comme dans le stéroïdes suivant :



II-1-d- Catalyse au ruthénium :

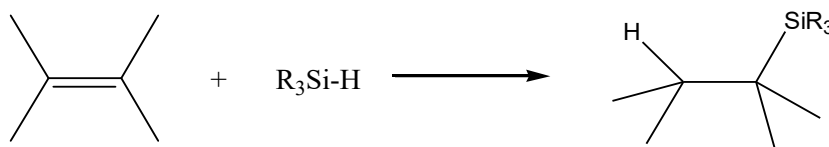
Halpern a utilisé le catalyseur de Grey et Pez dans l'hydrogénation d'arènes polycycliques telles que l'anthracène :

Halpern propose un mécanisme basé sur l'addition oxydante de H_2 sur le catalyseur hydrure suivie de la coordination de l'anthracène. L'addition de 4 moles d'hydrogène a l'intermédiaire formé conduit au tétrahydroanthracène.



II-2-Hydrosilylation des oléfines :

L'addition est *Cis* comme pour l'hydrogénation.



Les catalyseurs usuellement utilisés sont H_2PtCl_2 , $Co_2(CO)_8$, $NiCl_2(PPh_3)_2$ et le catalyseur de Wilkinson (schéma 3).

La réaction a lieu via le mécanisme représenté dans le schéma 3 dont l'étape clé est l'addition suivie de l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-H (étape 2).

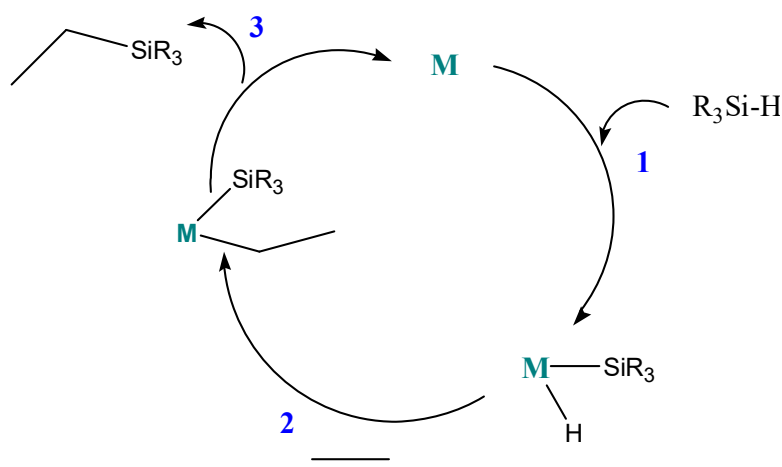
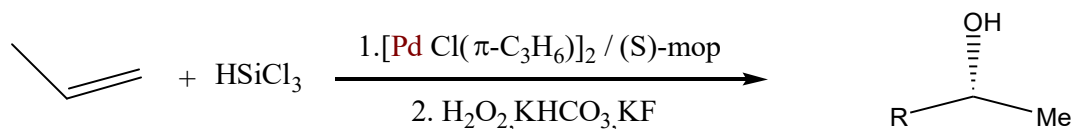
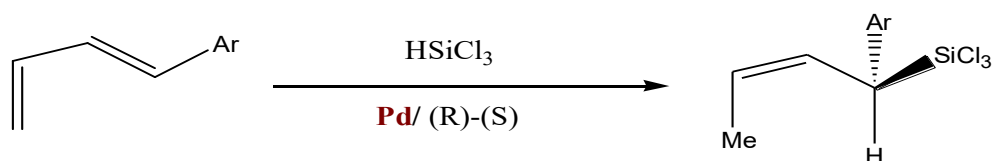


Schéma 3 : Mécanisme d'hydrosilylation d'oléfine.

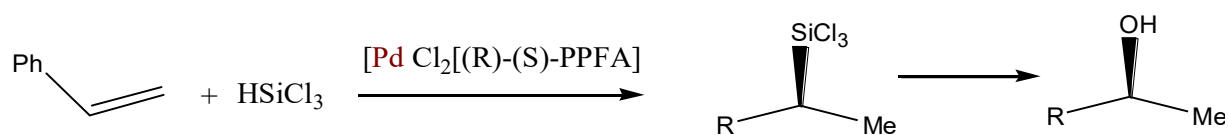
Hayashi et Coll, ont montré que les complexes chiraux du Pd portant un ligand monophosphine catalysent l'hydrosilylation d'oléfines terminales, d'oléfines internes, de norbornènes et de dihydrofuranes.



Les complexes du palladium contenant un ligand phosphine monodenté sont plus efficaces que leurs homologues bidentés dans la catalyse de l'hydrosilylation de l'oléfine. L'hydrosilylation asymétrique est souvent difficile à contrôler. L'hydrosilylation asymétrique de diènes avec le trichlorosilane catalysée par le complexe PPFA-Pd procède via la formation de l'intermédiaire π -allylpalladium formé par migration d'hydruure de l'espèce hydridosilylpalladium sur le carbone terminal du diène.

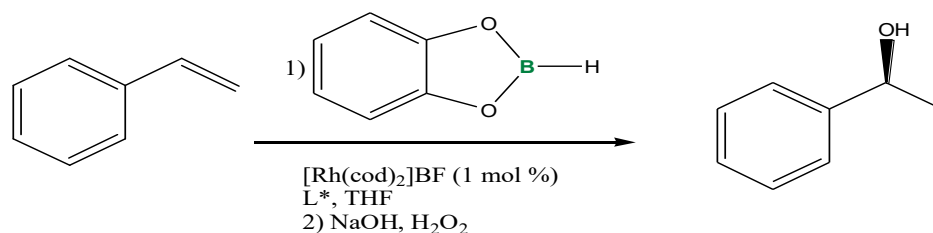


Le complexe palladium ferrocénylmonophosphine $\text{PdCl}_2 [(\text{R})\text{-(S)-PPFA}]$ a montré son efficacité dans l'hydrosilylation du norbornène et du styrène, dans ce cas on obtient l'énantiomère habituel.



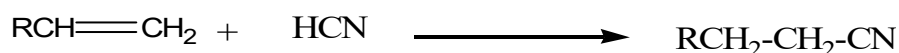
II-3- Hydroboration des oléfines :

Les alkylboranes ont trouvé leurs applications en synthèse organique, plus particulièrement le B-alkyl-9-boracyclo [3,3,1] nonane obtenu par hydroboration d'oléfines. L'hydroboration asymétrique d'oléfines peut être réalisée avec un borane asymétrique ou avec le catécholborane en présence d'un catalyseur au rhodium portant un ligand chiral. La «Josiphos » est l'un des ligands chiraux les plus utilisés dans l'hydroboration asymétrique.



II-4- Hydrocyanation des oléfines :

Les catalyseurs fréquemment utilisés dans l'hydrocyanation des alcènes sont le tétrakis (triphénylphosphine) nickel $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ ou tétrakis (triphénylphosphite) nickel $\text{Ni}(\text{OPPh}_3)_4$.



Cette réaction sert à la synthèse industrielle de l'adiponitrile, matière première de précurseurs servant à préparer le nylon :



Le schéma 4 montre que l'espèce active est $\text{L}_2\text{Ni}(\text{H})\text{CN}$, l'étape clé étant l'addition suivie de l'insertion de l'oléfine dans la liaison Ni-H (étape 2).

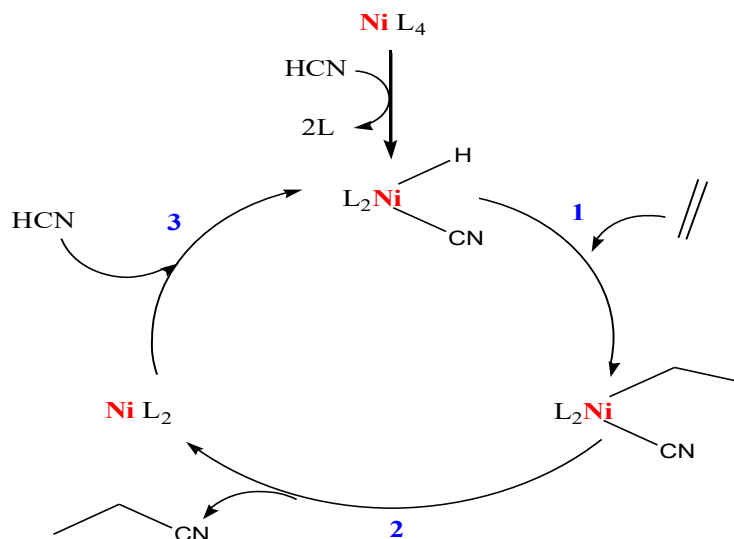
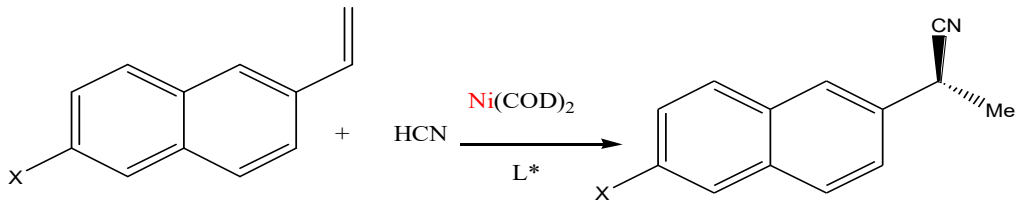


Schéma 4 : Mécanisme d'hydrocyanation d'oléfine.

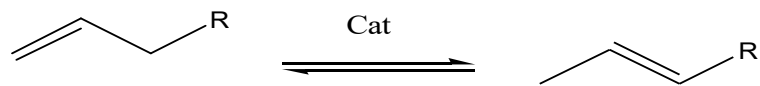
Parmi les quelques travaux décrits sur l'hydrocyanation asymétrique d'oléfines, l'hydrocyanation de dérivés 2-vinylnaphtalènes, catalysée par $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence de phosphinite conduit au produit d'hydrocyanation sous forme de cristaux avec une bonne régio- et énantiosélectivité et une grande pureté optique.



III- Réaction de transformation des oléfines

III-1 isomérisation des oléfines :

Il existe 2 voies d'isomérisation des oléfines, catalysées par les métaux de transition. Le premier fait appel à des catalyseurs de type M-H haut-valent alors que la deuxième utilise des catalyseurs de type M bas-valents.



III-1-a-Catalyseurs de type M-H :

L'isomérisation procède par addition réversible de la double liaison au métal-hydrure, l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-H conduit à la formation d'une espèce γ -alkyle puis l'oléfine est obtenue par β -élimination. Ce mécanisme est favorisé par les catalyseurs du Rh, Pd, Pt, Ni. Ces complexes doivent être au moins à 16 électrons puisqu'ils sont le siège d'une coordination de l'oléfine (schéma 5).

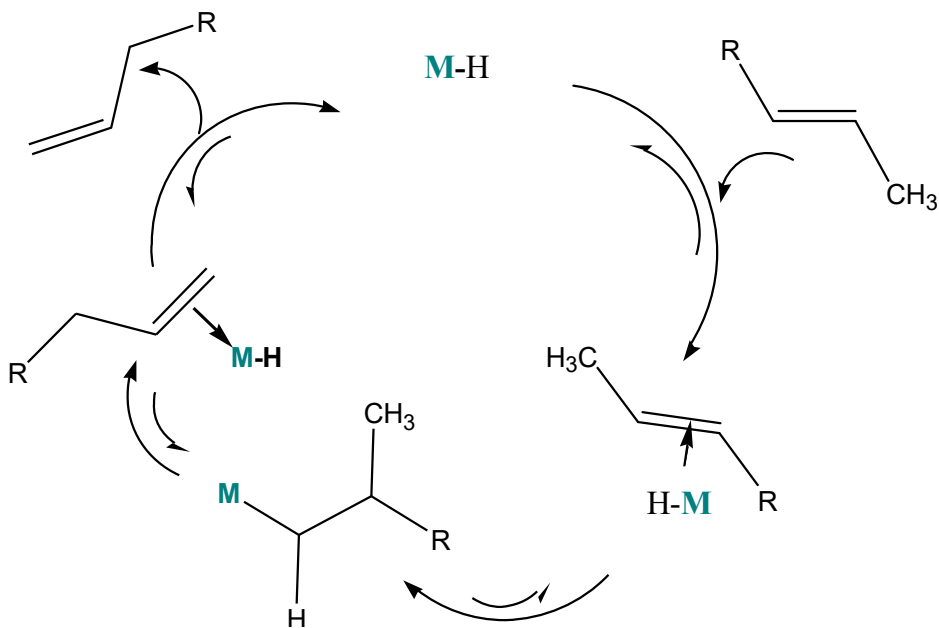
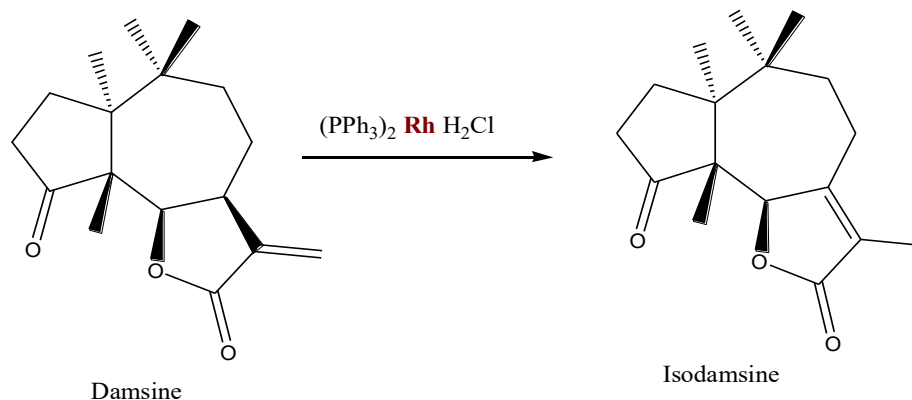
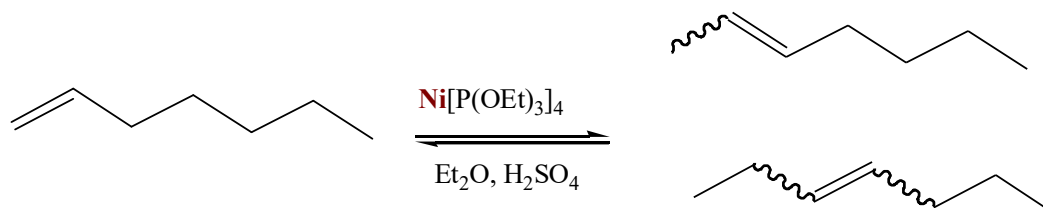


Schéma 5 : Mécanisme d'isomérisation d'oléfine catalysée par M-H.

Ce mécanisme explique l'isomérisation de la sesquiterpène lactone damsine en son isomère isodamsine en présence d'un catalyseur Rh-H, étudiée par Jung et coll, le catalyseur de Wilkinson étant inactif dans ce cas :



Le complexe Ni $[P(OEt)_3]_4$ est utilisé dans l'isomérisation catalytique réversible de l'hept-1-ène en hept-2-ène et hept-3-ène dans les proportions : 1 : 20 : 78 (hept-1-ène :hept-2-ène :hept-3-ène).



La protonation du complexe Ni(0) conduit à la formation, in situ, du nickel-hydrure $HNi[P(OEt)_3]_4$ qui perd un ligand triéthylphosphite. La catalyse est initiée par une réaction de dissociation de ligand qui libère un site de coordination sur le métal pour conduire à l'espèce à 16 électrons 2. L'association de l'alcène suivie de son insertion dans la liaison métal-hydrure conduit à l'espèce 4 qui, par β -élimination, conduit au produit d'isomérisation et la régénération du catalyseur (schéma 6).

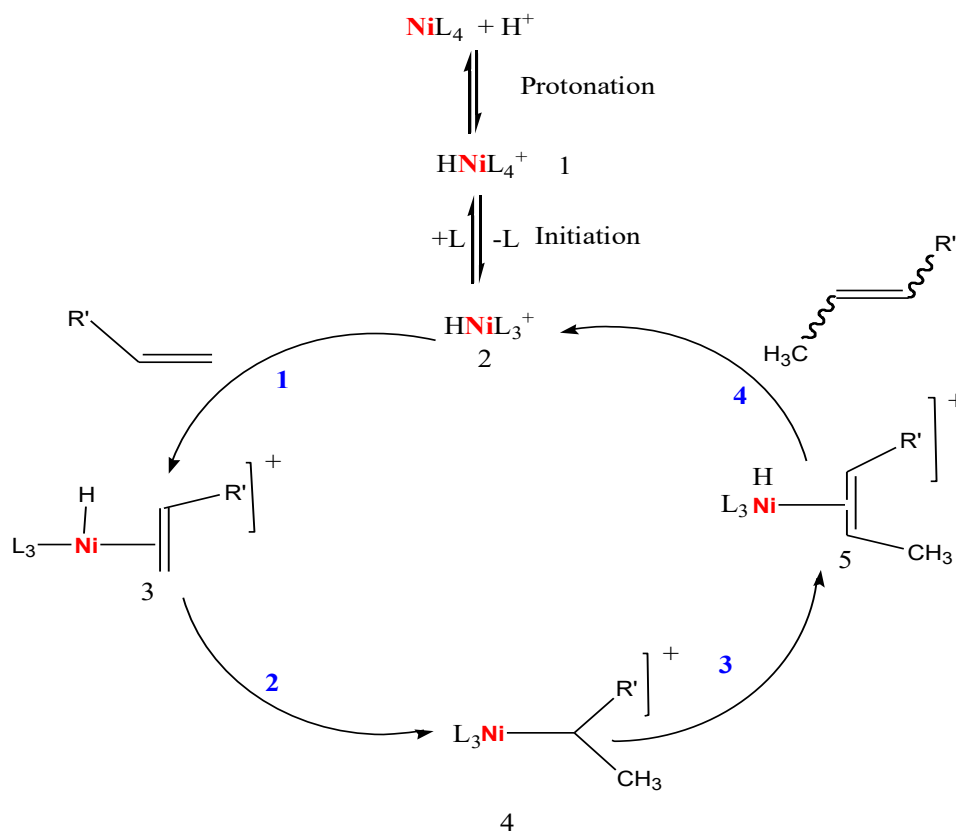


Schéma 6 : Isomérisation d'oléfines par $\text{HNi}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$

III-1-b- Catalyseur du type M de basse valence :

Le deuxième mécanisme fait appel à la coordination de l'oléfine suivie d'une insertion conduisant à l'espèce π -allylique (schéma 7).

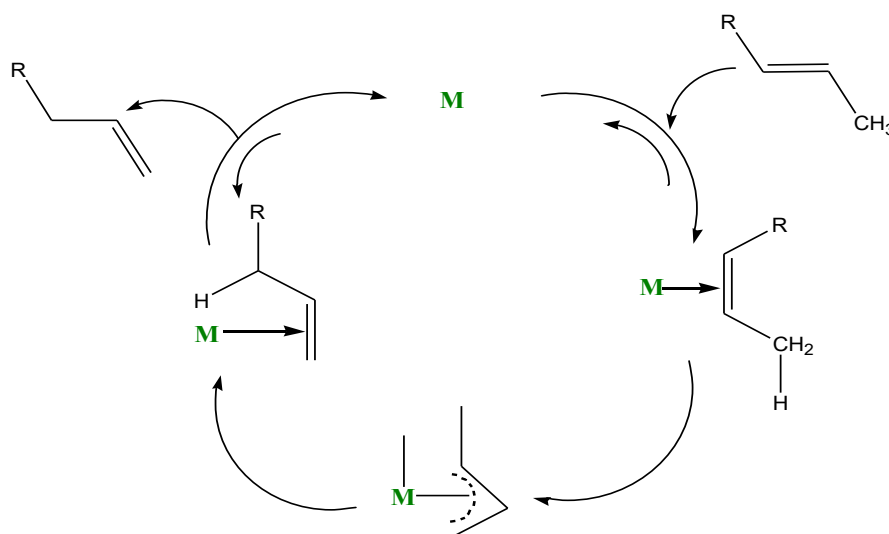


Schéma 7: Mécanisme d'isomérisation d'oléfines via le complexe allylique.

Un complexe à 14 électrons est nécessaire pour permettre une coordination η^3 -allyle au métal-hydrure formé.

Le 1-hexène est ainsi isomérisé en hex-2-ène et hex-3-ène en présence d'un catalyseur fer-carbonylé (schéma 8).

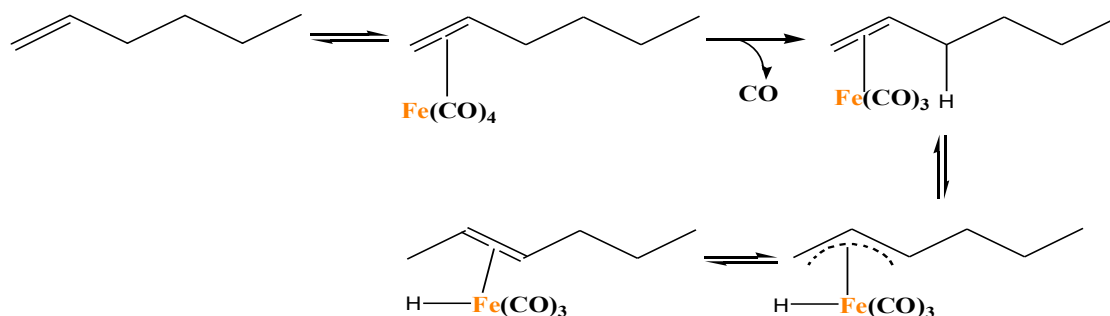


Schéma 8 : Isomérisation de l'hexène.

L'insertion des diènes se fait via la formation du complexe π -allyle (schéma 9).

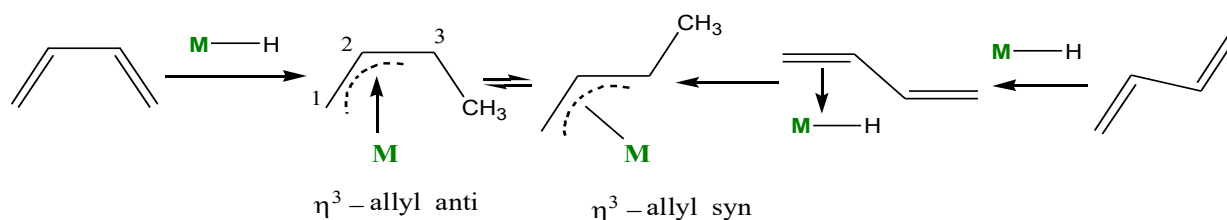
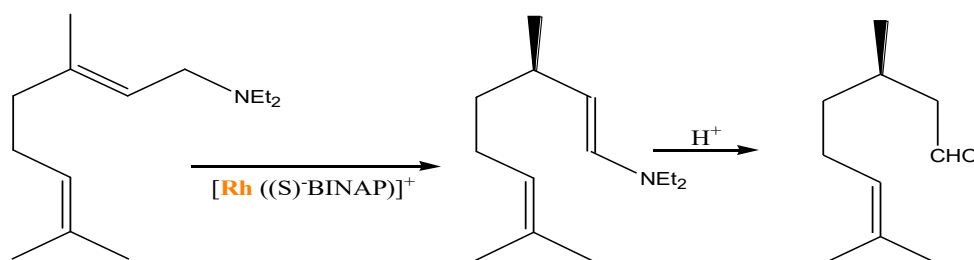


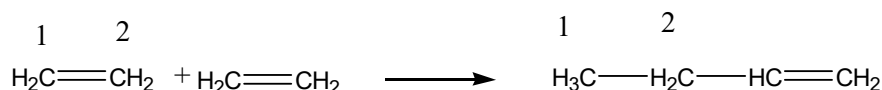
Schéma 9 : Isomérisation de diènes.

III-1-c- Catalyseur chiral :

Lorsque le catalyseur est chiral. L'isomérisation est asymétrique. L'isomérisation énantiosélective d'amines d'éthers ou d'alcools allyliques a trouvé d'intéressantes applications. Par exemple, l'isomérisation énantiosélective de la diéthylgermanylamine, catalysée par le complexe Rh-binap, a été appliquée à l'échelle industrielle dans la synthèse du (-) menthol.



III-2-Dimerisation des oléfines :



III-2-a-Catalyseurs de type M-H

Le schéma 10 montre que l'étape clé du cycle catalytique est l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-H, suivie de l'addition non oxydante de la deuxième molécule d'oléfine. Le métal hydruire de départ est régénéré alors par élimination du dimère obtenu mais une troisième molécule d'oléfine peut aussi s'additionner à cet intermédiaire pour conduire au trimère.

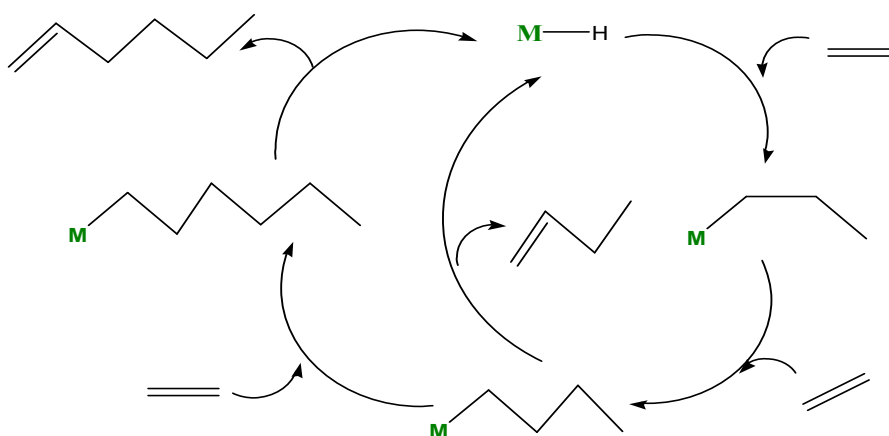


Schéma 10 : Mécanisme de dimérisation d'oléfines.

Les catalyseurs M-H ne donnent pas de β-élimination. Ni-H est le catalyseur le plus utilisé dans les dimérisations : le précurseur étant L₂NiHX (Schéma 11).

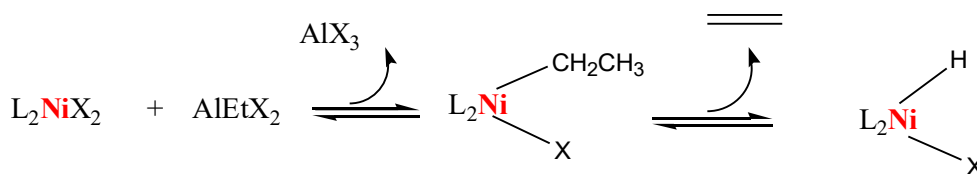
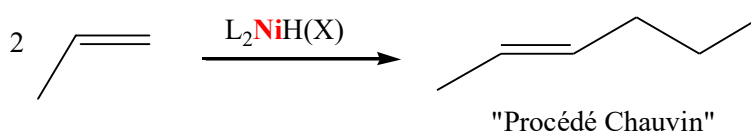


Schéma 11 : Précurseur de catalyseur de dimérisation.

Le nickel va préférentiellement sur le carbone le plus substitué.



III-2-b- Catalyseurs de type M

Le mécanisme de la réaction est basé sur le couplage oxydant (étape 3) suivi de l'élimination β (étape 4 du schéma 12).

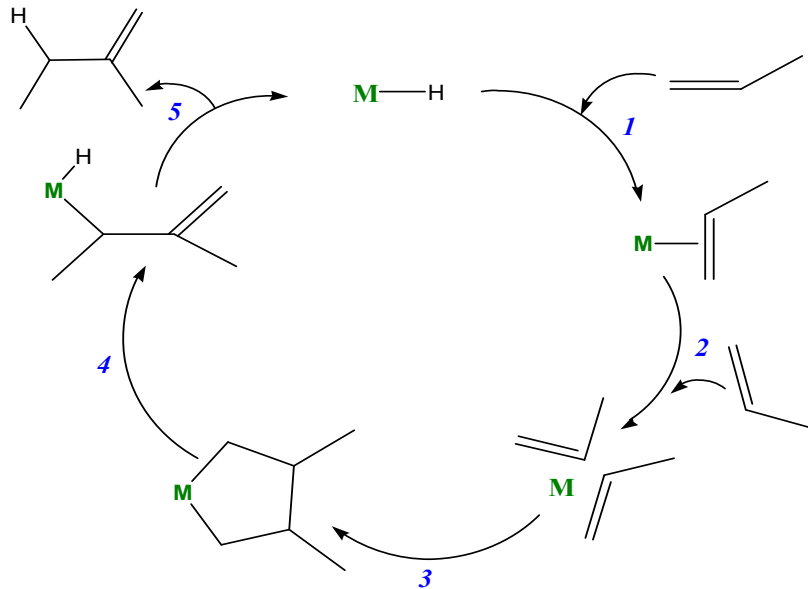


Schéma 12 : Mécanisme de dimérisation d'oléfines via un couplage oxydant.

III-3- Polymérisation des oléfines :

La polymérisation est le couplage C-C $n > 100-50000$

La dimérisation est le couplage de 2 unités

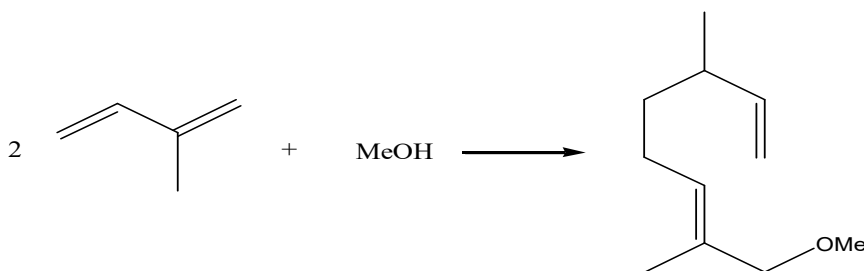
L'oligomérisation est le couplage de quelques unités $n > 2-100$

A partir du même monomère

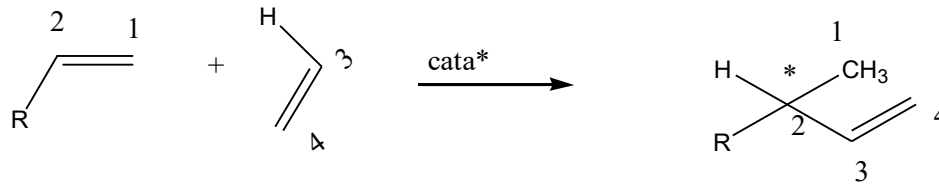
La co-dimérisation est le couplage de 2 monomères différents.



La télomérisation est le couplage de 2 monomères + une dérive portant un téteroatome qui empêche la polymérisation.



L'hydrovinylation est une réaction de co-dimérisation. Elle est asymétrique lorsque le catalyseur utilisé est chiral.

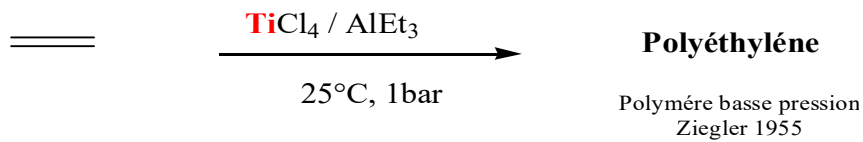


Le catalyseur chiral le plus utilisé est $(R_3P^*)Ni(H)(Cl)$

Polymérisation de l'éthylène

Il y a deux types polymères et deux types de catalyseurs :

- Polymère basse densité (B.D) : chaîne linéaire, catalyseur : M-H
- Polymère haute densité (H.D) : processus radicalaire à haute pression (2000 atm).



Les catalyseurs utilisés sont du type Philipps (Cr-H) ou Ziegler-Natta ($TiCl_4/AlEtX_2$) ($X=Cl$ en général). Il y a d'abord formation de l'espèce catalytique par substitution de Cl- par Et- (schéma 13).

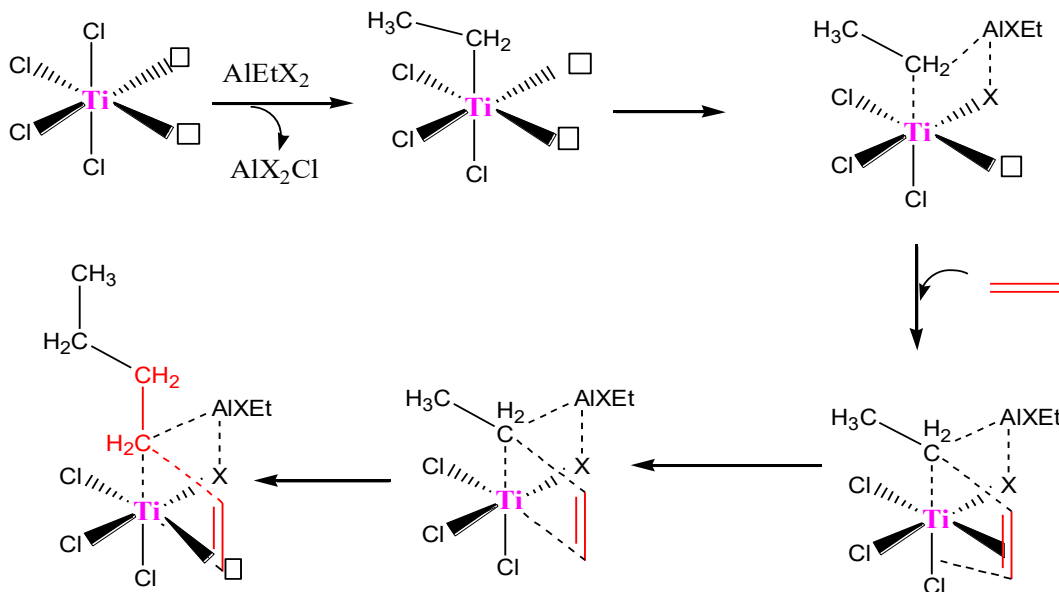


Schéma 13 : Mécanisme d'action du catalyseur de Ziegler-Natta dans la polymérisation de l'éthylène.

L'étape clé du mécanisme est l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-C.

Le catalyseur modèle est $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEtCl}_2$.

Le complexe a base de zirconium $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlEt}_3$ est aussi utilisé (Schéma 14).

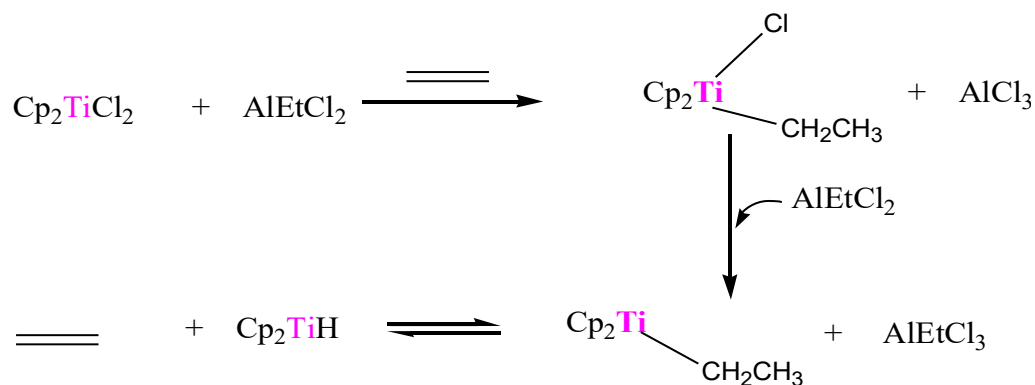
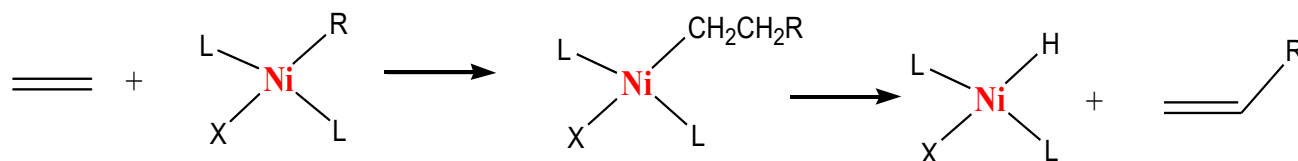


Schéma 14 : Catalyseurs de polymérisation de l'éthylène.

III-4-Oligomérisation des oléfines :



Les catalyseurs utilisés sont du type NiX_2L_2 . Le schéma 15 montre que le cycle catalytique procède via l'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-carbone conduisant à l'espèce métallure par élimination du produit d'isomérisation.

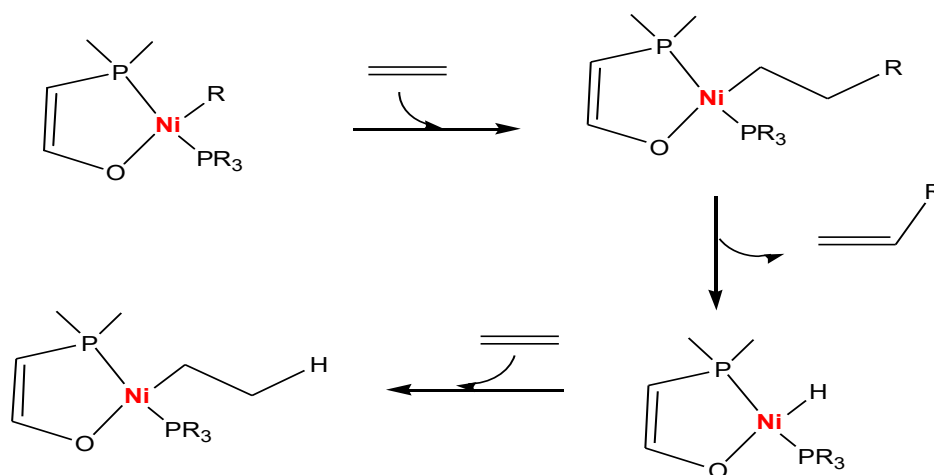
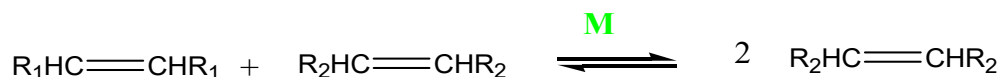


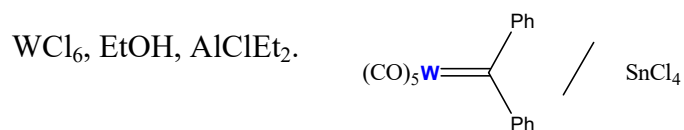
Schéma 15 : Mécanisme d'oligomérisation d'oléfines.

III-5- Métathèse des oléfines :

Elle consiste à échanger les groupements alkylidènes entre deux oléfines.



Cet échange a été mis en évidence en 1968 par catalyse hétérogène, en utilisant le mélange



Le mécanisme de métathèse (Schéma 16) est basé sur le découplage réducteur (étape 3) suivie de l'élimination réductrice (étape 4).

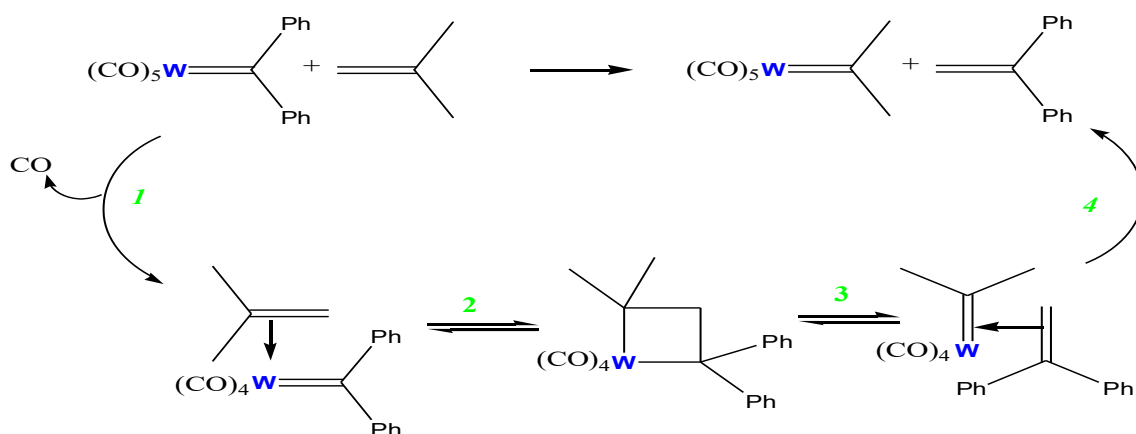
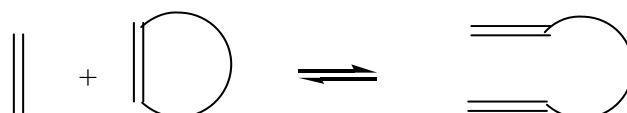
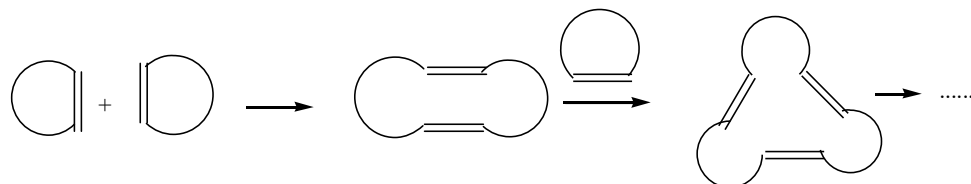


Schéma 16 : Mécanisme de métathèse d'oléfines.

La métathèse peut aussi concerner des alcènes cycliques :



La métathèse est aussi utilisée pour polymérisation des oléfines cycliques.



III-6- Métathèse croisée :

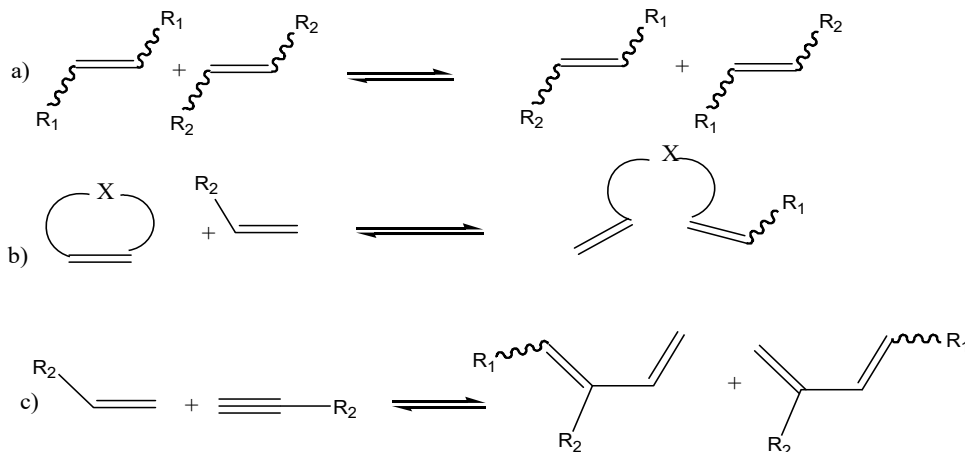
La métathèse croisée ou « cross-metathesis » est décrite comme un échange mutuel intermoléculaire d'alkylidène (ou carbène) entre deux oléfines, catalysé par un complexe métallique de type carbène.

Il existe trois principales variantes de la métathèse croisée :

a)- métathèse croisée

b)- métathèse croisée avec ouverture de cycle

c)- métathèse d'énynes.



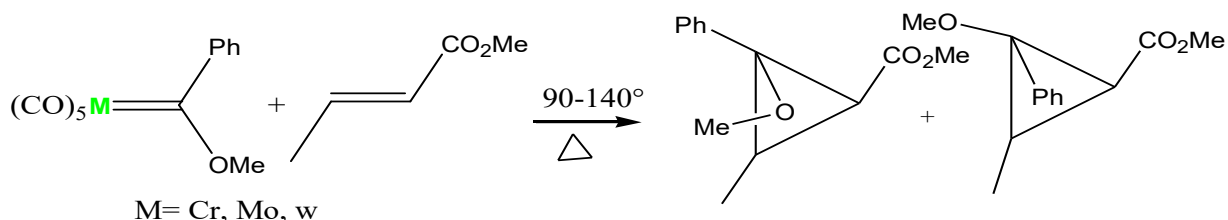
En tant que formation de liaison C-C acyclique, la métathèse croisée a de nombreux avantages : procédé catalytique, excellents rendements obtenus, grande tolérance de fonctionnalités du substrat, réaction réversible et formation de produit secondaires généralement gazeux, haut niveau de chimio-,régio- et stéréo-sélectivité.

III-7-cyclo-propanation et cyclo-butane des oléfines :

III-7-a- Cyclopropanation :

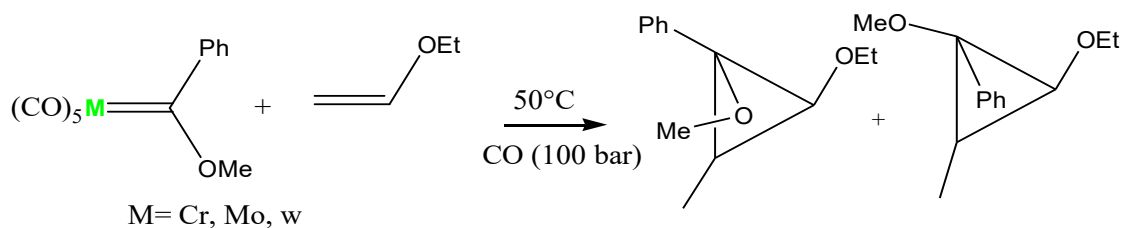
La cyclopropanation d'alcènes est effectuée par réaction avec des complexes carbènes.

✓ Cas d'une oléfine pauvre en électrons :



✓ Cas d'une oléfine riche en électrons :

L'addition de CO sous pression est nécessaire afin d'éviter la compétition avec la réaction de métathèse.



✓ **Cyclopropanation intramoléculaire :**

Le produit de cyclopropanation est obtenu après couplage oxydant suivi d'une élimination réductrice (schéma 17).

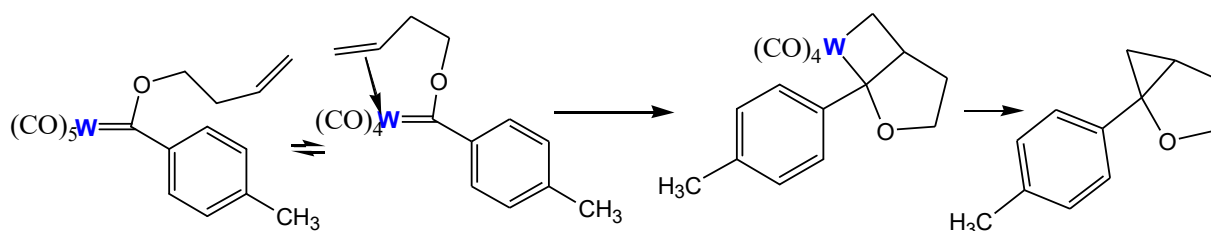


Schéma 17: Mécanisme de cyclopropanation intramoléculaire d'oléfines.

Les carbènes électrophiles du type petit sont des agents efficaces de cyclopropanation (schéma 18).

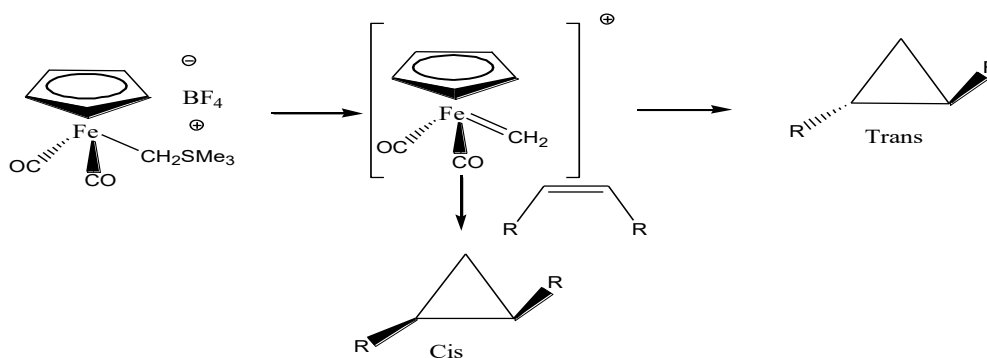
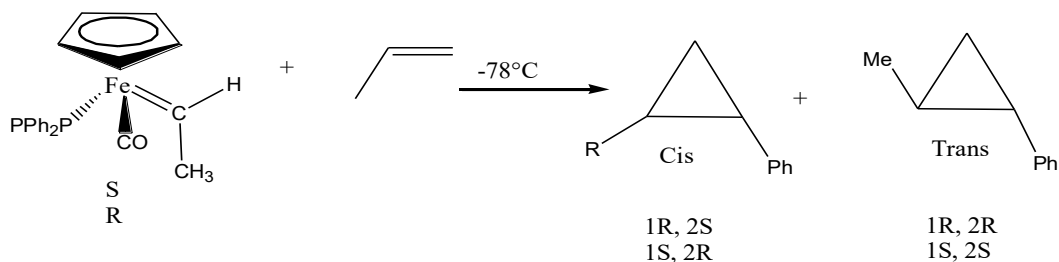


Schéma 18: Cyclopropanation par les complexes de Pettit.

✓ **Cyclopropanation éntiosélective :**

La chiralité sur le fer est responsable de l'induction asymétrique. C'est une réaction stéréo-sélective avec inversion de configuration.



III-7-b- Cyclobutananation :

Les carbènes de Fischer sont efficaces dans la synthèse de cyclobutanones sous irradiation (schéma 19). La réaction est stéréosélective.

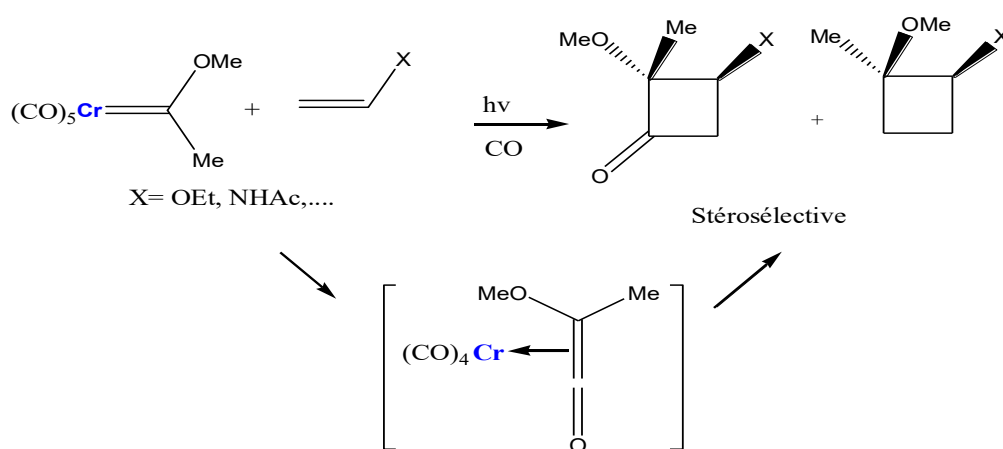
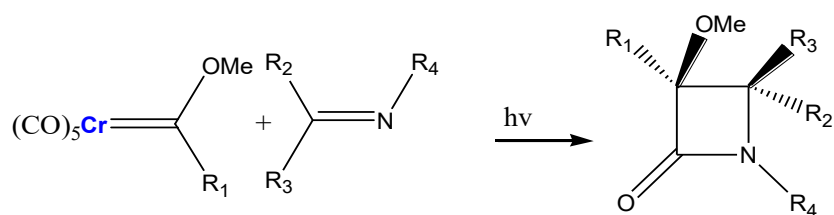
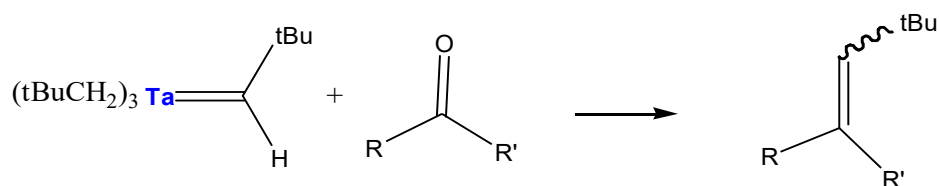


Schéma 19 : Mécanisme de cyclobutananation d'oléfines par les complexes de Fischer.

La meilleure application de cette réaction est la synthèse de β -lactames par action des imines :

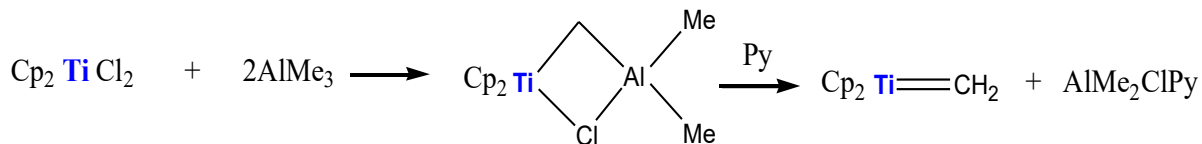


A noter que les carbènes nucléophiles (Schrock) sont des agents d'oléfination de cétones, d'aldéhydes, d'ester et d'amides (analogues d'ylures de Wittig) :

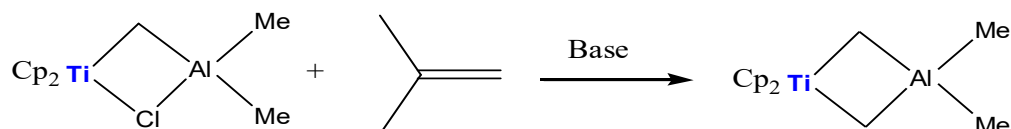


Le réactif de Tebbe est un bon précurseur de carbène de Schrock ($\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$), agent d'oléfination.

- Réactif de Tebbe :



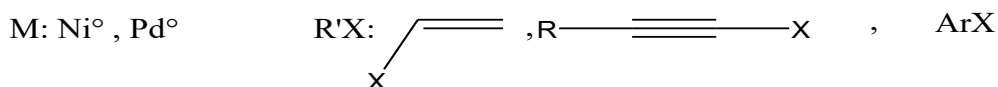
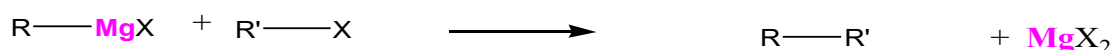
- Réaction avec des oléfines :



III-8-Réaction de couplages croisés :

III-8-1- Couplage de Kumada-Corriu :

Depuis la description du couplage de Kumada-Corriu, basé sur la réaction d'un organomagnésien avec un halogénure d'alkényle ou d'aryle en présence de catalyseur du nickel, plusieurs réactifs de couplage croisés ont vu le jour. Les organomagnésiens peuvent être remplacés par les organolithiens, ou par des organoboranes, ou silanes etc.....



L'étape clé est le couplage oxydant du magnésien suivi de l'élimination réductrice du produit de couplage (schéma 20).

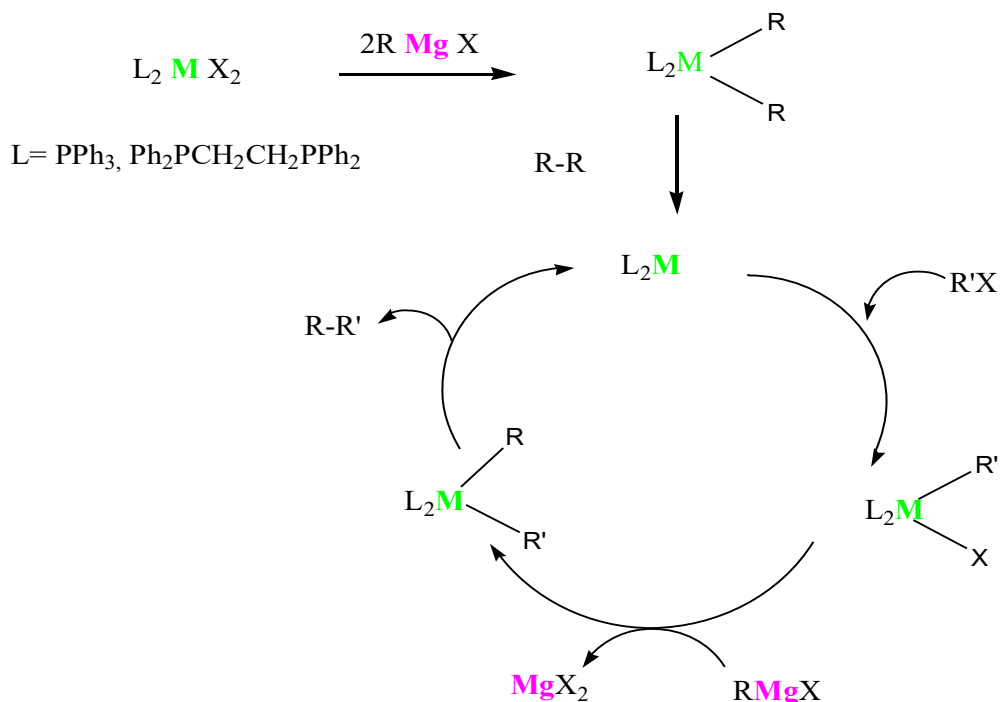
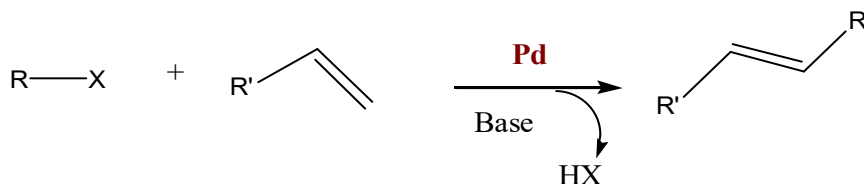


Schéma 20 : Mécanisme de couplage.

III-8-b- Réaction de Heck :

C'est la réaction entre un halogénure insaturé ou triflate avec une oléfine en présence de catalyseur au palladium (0) pour former un alcène substitué.



III-8-c- Couplage de Suzuki :

C'est la réaction entre un acide aryl- ou vinylboronique et un halogénure d'aryle ou de vinyle, catalysée par le Pd⁰. Elle est utilisée dans la synthèse de poly-oléfines, styrènes et de biphényles disubstitués (Schéma 21).



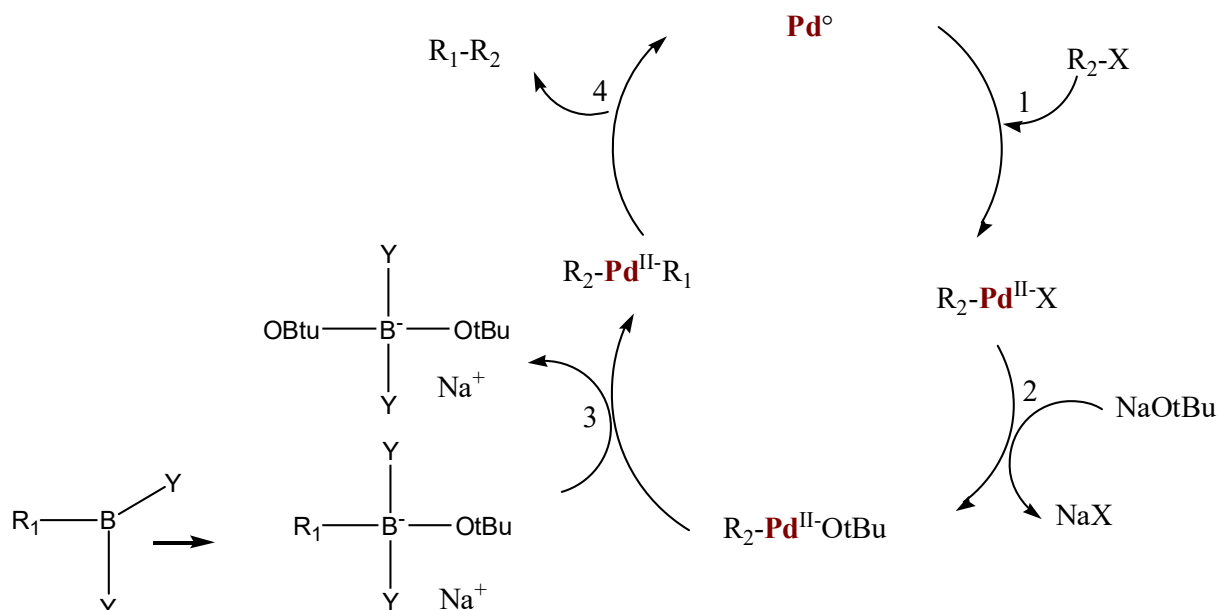
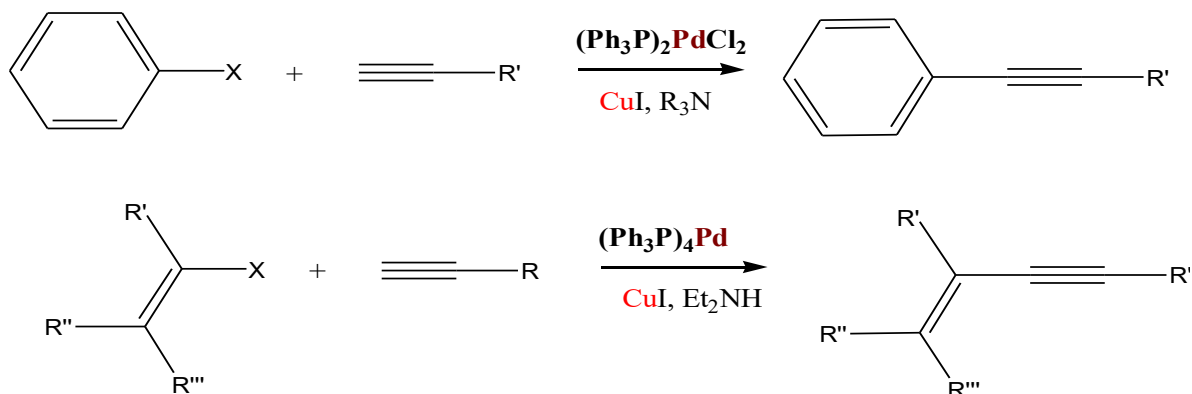


Schéma 21: Mécanisme de couplage de Suzuki-Miyaura.

III-8-d- Couplage de Sonogashira :

C'est le couplage d'alcynes terminaux avec des halogénures d'aryle ou de vinyle catalysé par le palladium en présence de co-catalyseur au cuivre (I) et d'une amine comme base.



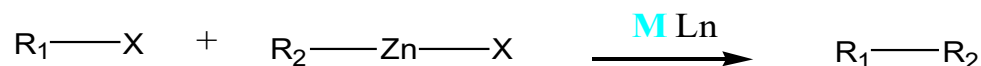
III-8-e- Couplage de Stille :

C'est la réaction de couplage entre un dérivé organostannane avec un halogénure saturé, en présence de catalyseur du palladium.



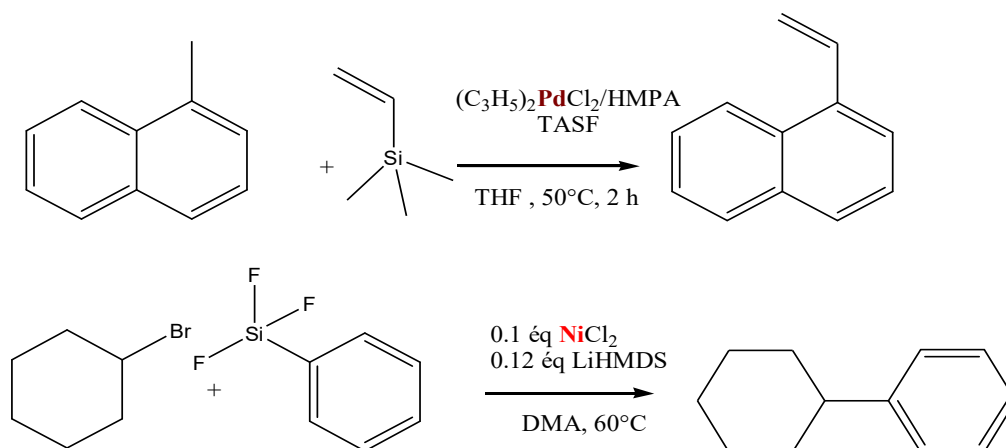
III-8-f- Couplage de Negishi :

C'est une réaction de couplage croisé entre un dérivé organozincique et un halogénure, catalysé par le nickel ou le palladium, formant une nouvelle liaison C-C covalente.



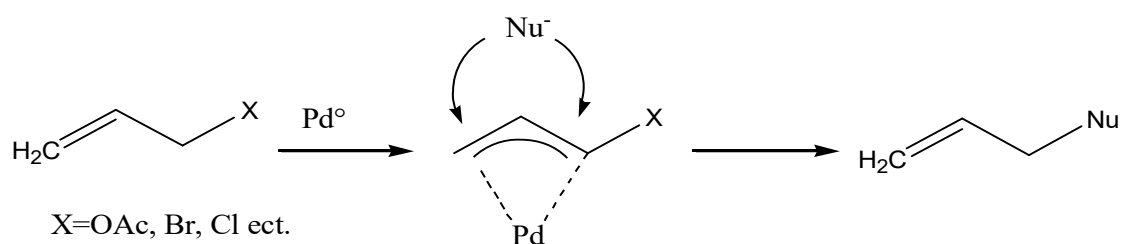
III-8-g- Couplage de Hiyama :

C'est une réaction de couplage croisé entre des organosilanes avec des halogénures ou des triflates, catalysé par le nickel ou le palladium. A l'origine on a fait réagir le 1-iodonaphtalène avec le triméthylvinylsilane en catalysant avec le dimère du chlorure allylpalladium dissous dans HMPA, en présence de TASF comme source de fluor.



III-8-h- Réaction de Tsuji-Trost :

La réaction de Tsuji-Trost est aussi une réaction de couplage : c'est la réaction de substitution d'un groupement allyle par un nucléophile du type énolate ou carbanion stabilisé en présence de catalyseur au palladium.

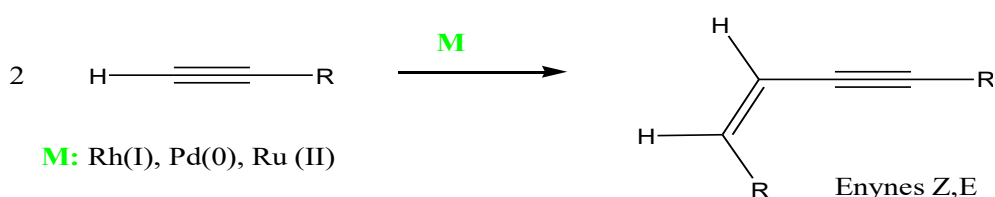


IV- Activation et transformation d'alcynes :

L'activation d'acétylénique par des métaux de transition constitue un thème important notamment dans les synthèses de matières inaccessibles ou difficile à obtenir par voie ordinaire. Des α -énynes ou allénynes peuvent être obtenus par couplage alcyne-alcyne alors que des dérivés aromatiques sont obtenus par cyclotrimérisation d'alcyne.

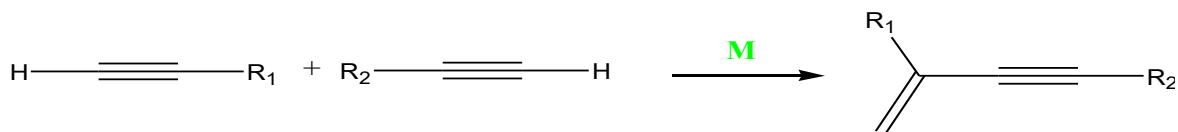
IV-1-dimerisation des alcyne vrais :

La dimérisation des alcyne est souvent catalysée par des complexes du palladium, rhodium ou du ruthénium.



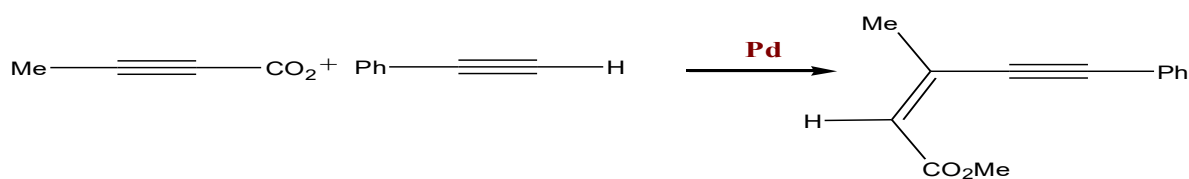
La régiosélectivité de la réaction dépend du métal, des ligands et de l'alcyne.

Dans le cas de deux alcyne vrais différents la réaction procède de la même manière.



IV-2- Couplage mixte alcyne terminal-alcyne disubstitue :

Trost a montré que le complexe du palladium Pd(OAc)₂ est efficace dans le couplage de deux alcyne différents et dont l'un au moins est terminal, conduisant à des ényne fonctionnalisés.



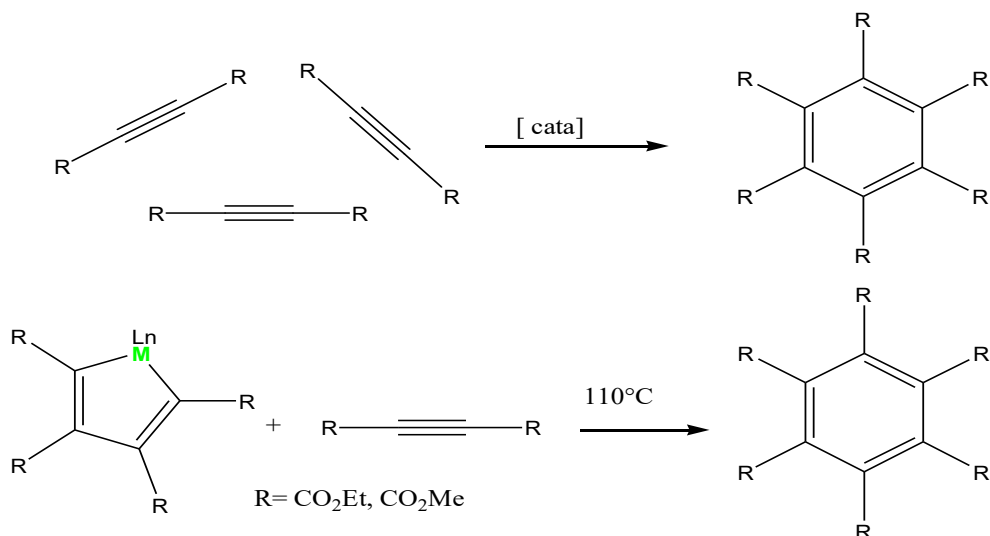
IV-3- Cyclotrimérisation des alcyne :

La cyclotrimérisation des alcyne nécessite l'intervention de trois systèmes insaturés :

- ✓ Trois triples liaisons carbone-carbone conduisant à des dérivés arènes
- ✓ Deux triples liaisons carbone-carbone et une triple liaison carbone-hétéroatome conduisant à des hétérocycles aromatiques.

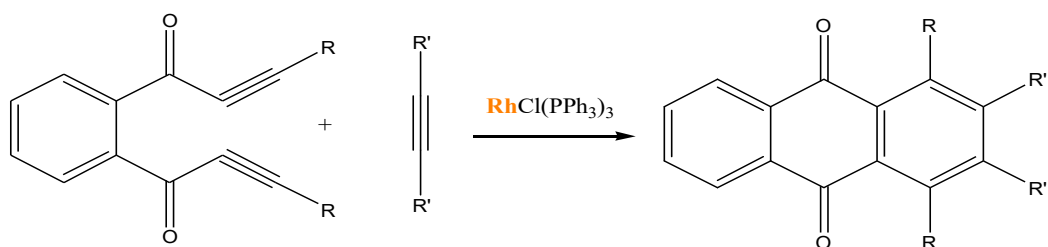
IV-3-a- Synthèse d'arènes :

La première cyclotrimérisation, réalisée à base de couplage de 3 systèmes insaturés, a été décrite par Reppe en 1949.



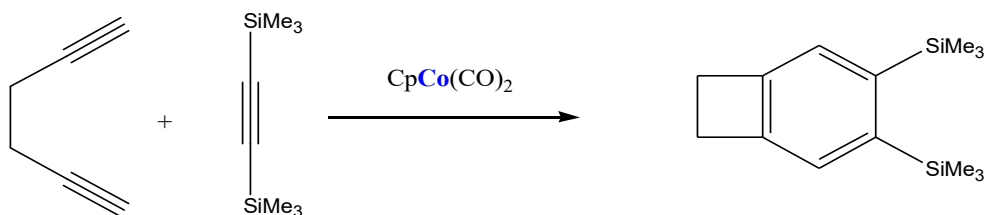
IV-3-b- Couplage oxydant de diynes :

Les complexes du cobalt du type Cp(Co)(CO)₂ et le catalyseur de Wilkinson catalysent les réactions de cycloaddition [2+2+1] :



IV-3-c- Réaction de Vollhardt :

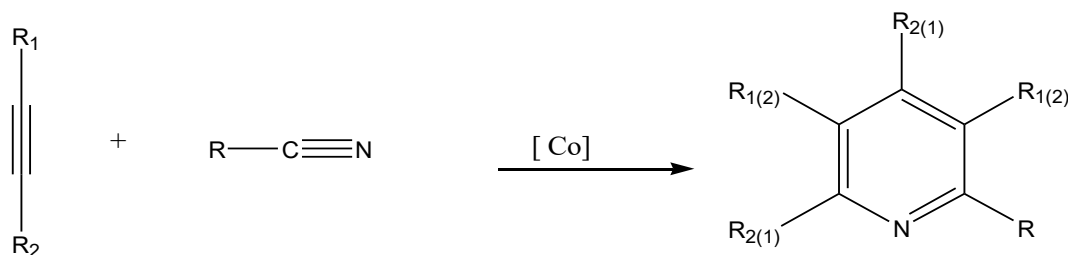
La co-cyclotrimérisation du 1,5-diyne avec un alcyne disilylé, le bis-(triméthylsilyl) acétylène (BTMA) qui ne cyclotrimérise pas, est catalysée par le cobalt.



IV-3-d- Synthèse de pyridines, d'isoquinolines et d'alcaloïdes :

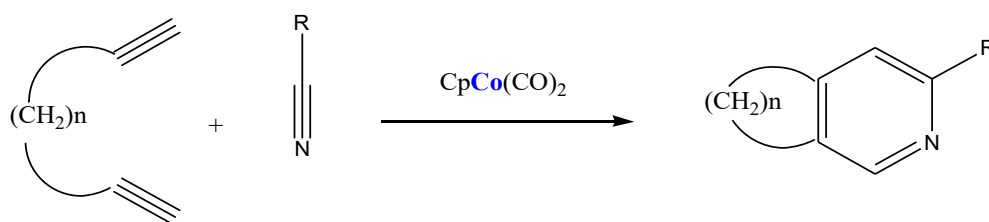
- Synthèse de pyridines :

Le groupement nitrile ne trimérise pas mais il co-trimérise avec des alcynes produisant un mélange de pyridines. La réaction est catalysée par les complexes du cobalt : elle procède via le même mécanisme proposé pour la synthèse d'arènes.



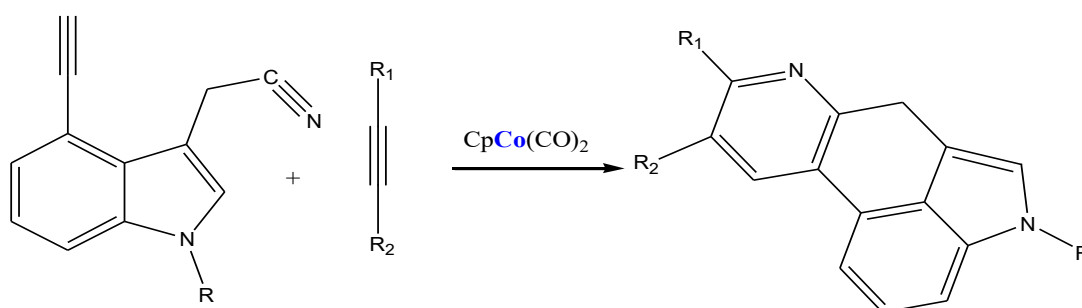
• **Synthèse d'isoquinolines :**

Vollhardt et coll. ont obtenu des isoquinolines par réaction de nitriles avec un diyne, en présence de complexes du cobalt.



• **Synthèse d'alcaloïdes :**

Vollhardt et coll. ont effectué des réactions de cyclotrimérisation d'alcynes et nitriles appropriés conduisant à la formation d'alcaloïdes de (=) Lysergène et (+)-LSD.



IV-4- Couplage alcyne-alcène :

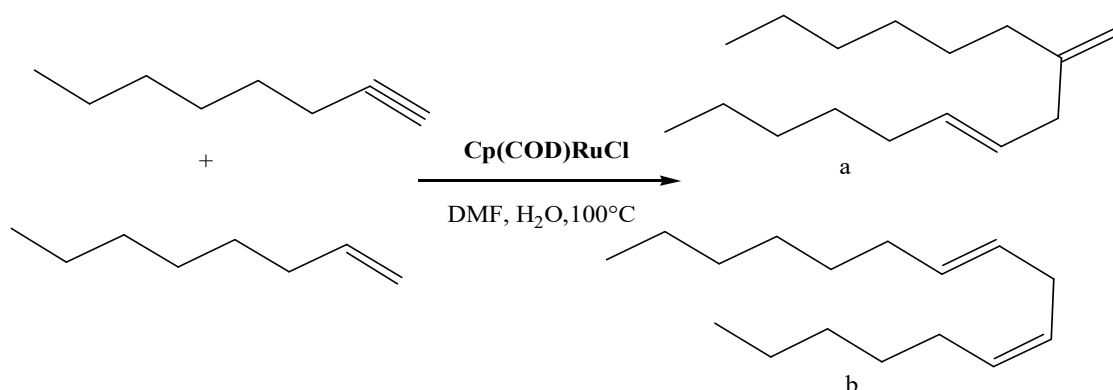
Les réactions de couplage alcyne-alcène sont généralement catalysées par le rhodium, le ruthénium ou le palladium conduisant à des produits insaturés ou à des cycloalcanes par

cyclisation intramoléculaire. L'alcène doit être fonctionnel ou systèmes deux insaturations (diènes conjugués etc

IV-4-a- Synthèse de produits insaturés non cycliques :

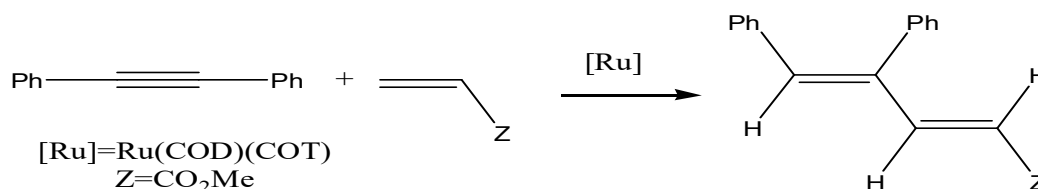
- Cas des alcynes terminaux :

Trost et coll. Ont effectué la réaction de couplage d'un alcyne et d'une oléfine en présence du catalyseur du ruthénium $\text{Cp}(\text{COD})\text{RuCl}$.



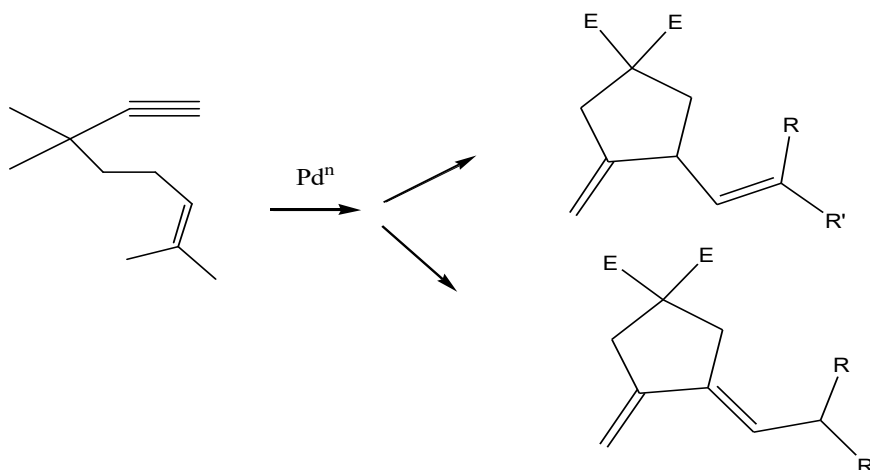
- Cas des alcynes substitués :

Watanabe et coll. Ont effectué la réaction de codimérisation sélective entre des alcynes disubstitués et des alcènes possédant un groupement attracteur conduisant à des diènes.



IV-4-b-Couplage ényne intramoléculaire :

Contrairement aux réactions décrites précédentes de couplage du carbone terminal de l'alcyne vrai, les réactions de cyclisation d'énynes procèdent par couplage carbone-carbone entre le carbone-2 de l'alcyne terminal et le carbone de la double liaison le moins éloigné de la triple liaison sur la chaîne en-yne.

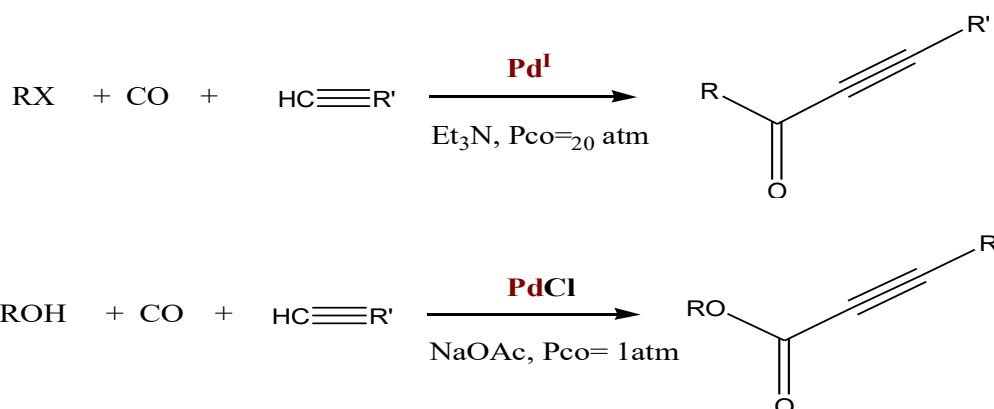


IV-5- Carbonylation des alcynes :

Le couplage des alcynes avec CO conduit à des acides, des esters α , β -insaturés et a des composés cycliques.

- **Couplage des alcynes avec CO sans réduction de la triple liaison :**

Tanaka et coll. ont montré que les complexes du palladium (II) sont très efficaces dans le couplage et la carbonylation d'alcynes terminaux et 'halogénures d'alkyle conduisant à des cétones acétyléniques.

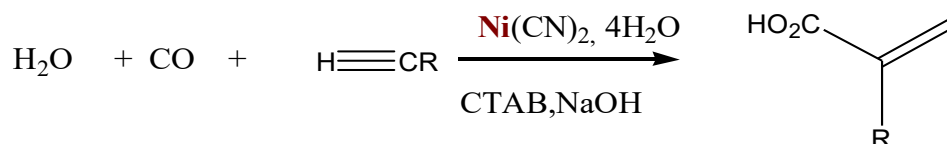


- **Couplage des alcynes avec CO avec réduction de la triple liaison :**

La carbonylation des alcynes se fait souvent avec réduction de la triple liaison en double liaison en présence de métaux des groupes 9 et 10.

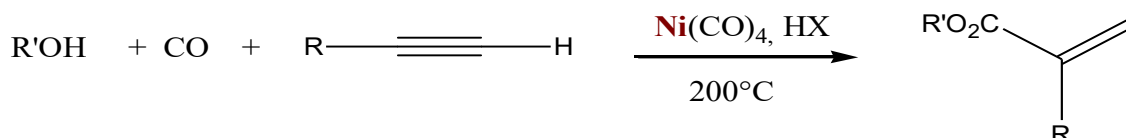
- **Synthèse d'acide α , β -insaturés :**

Alpet et Coll. ont mis au point une méthode de carbonylation d'alcynes en présence d'agent de transfert permettant d'éviter les conditions sévères de chauffage et de pression.



- *Synthèse d'esters α , β -insaturés :*

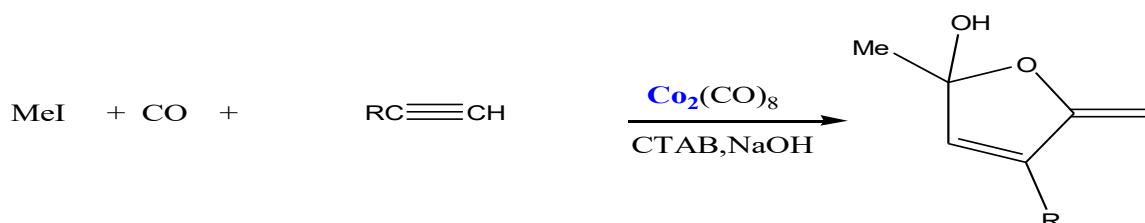
La réaction de carbonylation d'alcynes est basée sur l'insertion de l'alkyne dans la liaison métal-hydrure conduisant à l'intermédiaire métal-vinyle qui semble être l'étape clé du cycle catalytique.



- *Cyclocarbonylation :*

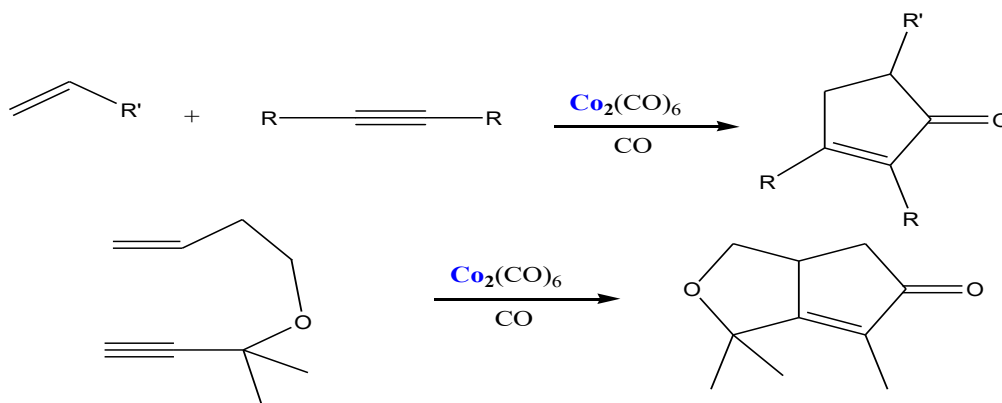
Les alcynes peuvent se cycliser avec incorporation de CO dans le cycle conduisant à des dérivés cycliques fonctionnalisés.

Halper et coll, ont décrit la cyclocarbonylation d'alcynes monosubstitués, en milieu biphasique liquide-liquide, en présence de complexe de cobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et d'halogénures d'alkyles conduisant à des furanones hydroxylées.



IV-6- Réaction de Khand-Pauson :

La réaction d'alcynes disubstitués avec les alcènes sous pression de CO, catalysée par l'hexacarbonyldicobalt conduit au produit de cyclisation. Elle est intramoléculaire dans le cas d'un énéyne terminal.

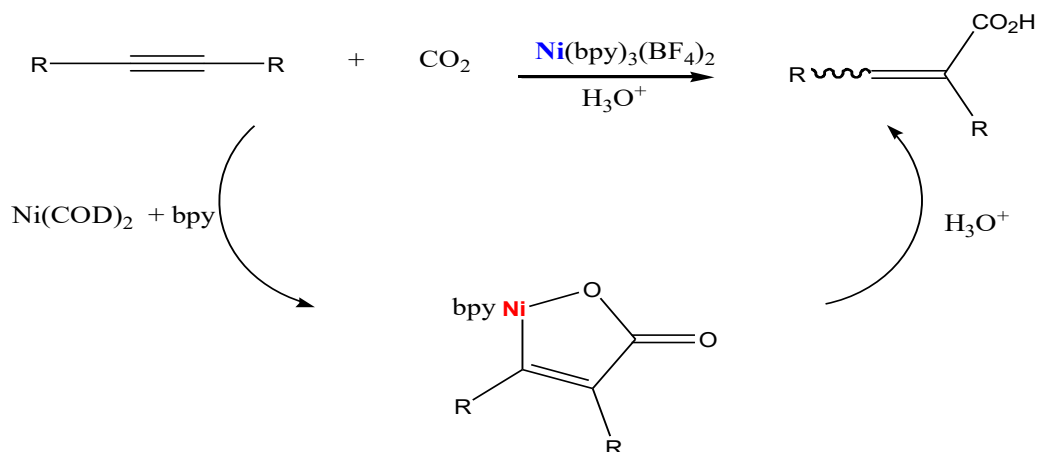


IV-7- Couplage des alcynes avec CO₂ :

L'incorporation de CO₂ dans les alcynes conduit à des acides carboxyliques α, β-insaturés. Lorsque les alcynes sont fonctionnalisés, des dérivés hétérocycliques peuvent être formes.

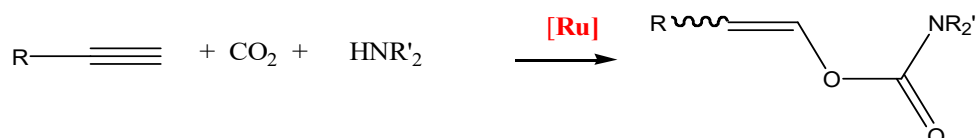
- **Synthèse d'acides α, β-insaturés :**

Périchon et coll. ont décrit la réaction de couplage d'alcynes disubstitués avec CO₂ en présence de catalyseur du nickel généré électro-chimiquement.



- **Synthèse de carbamates :**

Dixneuf et coll. ont décrit la synthèse de carbamates vinyliques par réaction d'alcynes vrais avec la diéthylamine, sous pression de CO₂, en présence de catalyseurs du ruthénium Ru(II) ou RuCl₃, 3H₂O.

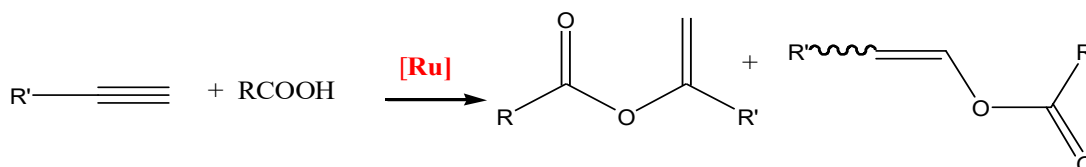


IV-8-Addition de nucléophiles :

L'addition d'amines, d'alcools ou d'acides carboxyliques aux acétyléniques permet d'accéder à des dérivés utilisés en industrie.

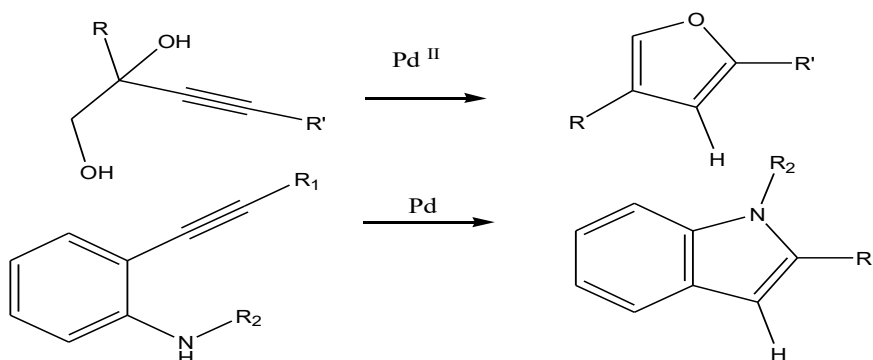
- *Addition d'acides carboxyliques :*

L'addition d'acides carboxyliques aux alcynes vrais conduit à la formation régiosélective d'ester d'enol G, lorsqu'elle est catalysée par les complexes mononucléaires du type $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ (arène). Cette réaction conduit aux esters d'acides aminés N-protégés avec de très bons rendements lorsque les acides carboxyliques sont remplacés par des acides aminés N-protégés.



- *Addition d'alcoolates ou d'amines :*

Les alcools ou les amines ne s'additionnent pas aux alcynes sauf lorsque ceux-ci sont dans la même molécule.



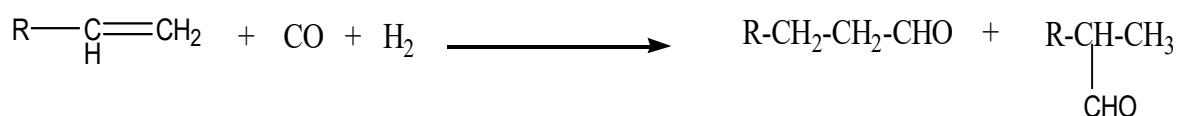
V-Carbonylations :

V-1- Hydroformylation des oléfines (synthèse OXO) :

La réaction d'hydroformation des alcènes, aussi appelée « procédé oxo » a été découverte par Roelen en 1938.



Le procédé initial a été catalysé par un complexe hydrure $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ du cobalt, issu d'un cobalt octacarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, à 90-150°C et sous une pression de 100 à 400 bar.



Le précurseur de catalyseur est $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ qui conduit au catalyseur $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (schéma 22).

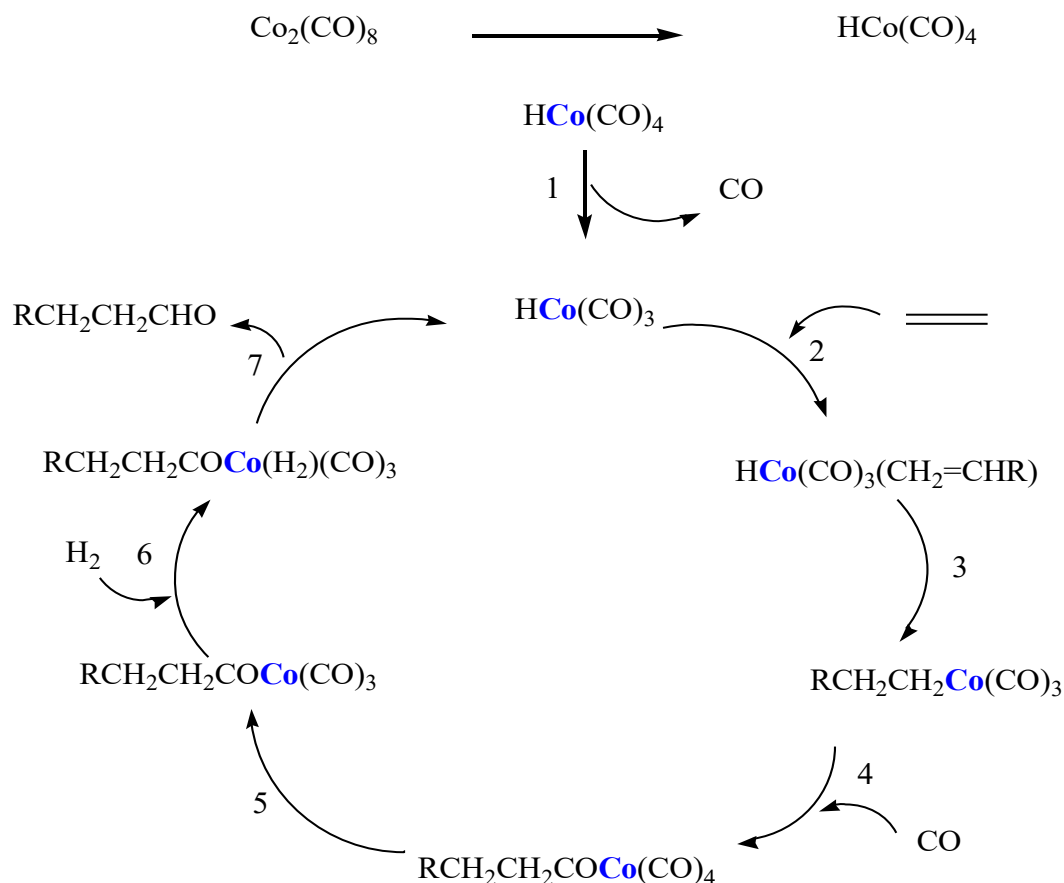
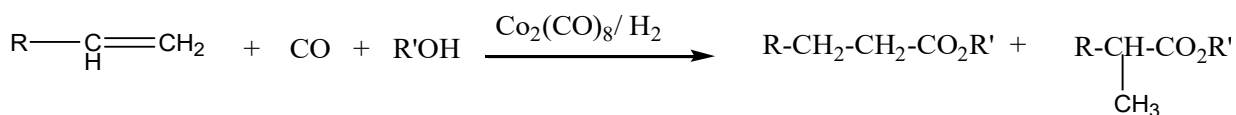
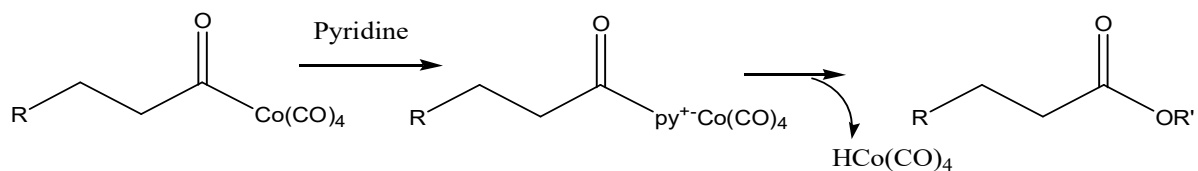


Schéma 22 : Hydroformylation d'oléfines (procédé oxo).

V-2- Alcoxycarbonylation des oléfines :



Le cycle catalytique ressemble à celui de l'hydroformylation dans les premières étapes. La dernière étape qui est une réaction d'addition de $\text{R}'\text{OH}$ est favorisée par la présence de quantité catalytique de pyridine (schéma 23).



La réaction peut être aussi catalysée par un complexe du palladium L_2PdCl_2/HCl ($L=PPh_3$).

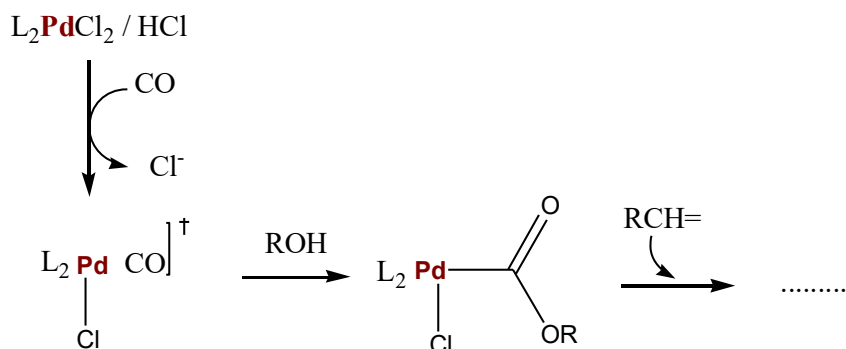
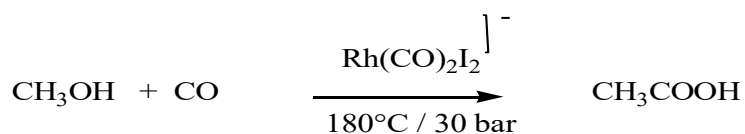


Schéma 23 : Mécanisme d'alkoxy-carbonylation d'oléfines.

V-3- Carbonylation du méthanol (Procédé Monsanto) :



L'étape clé du cycle catalytique est l'insertion de CO dans la liaison métal-carbone (étape 1) (schéma 24).

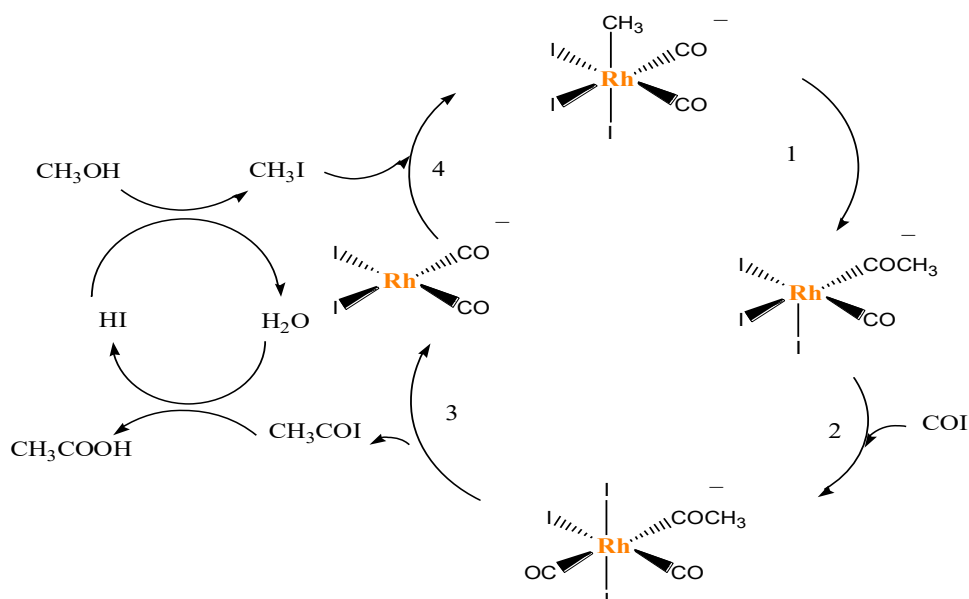
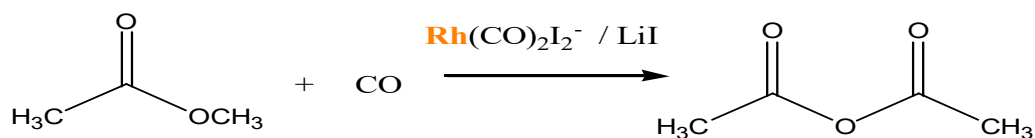


Schéma 24 : Mécanisme de carbonylation du méthanol (procédé Monsanto)

V-4- Carbonylation de l'acétate de méthyle (Procédé Eastman) :



Le mécanisme de synthèse de l'anhydride acétique est analogue à celui de l'acide acétique (schéma 25).

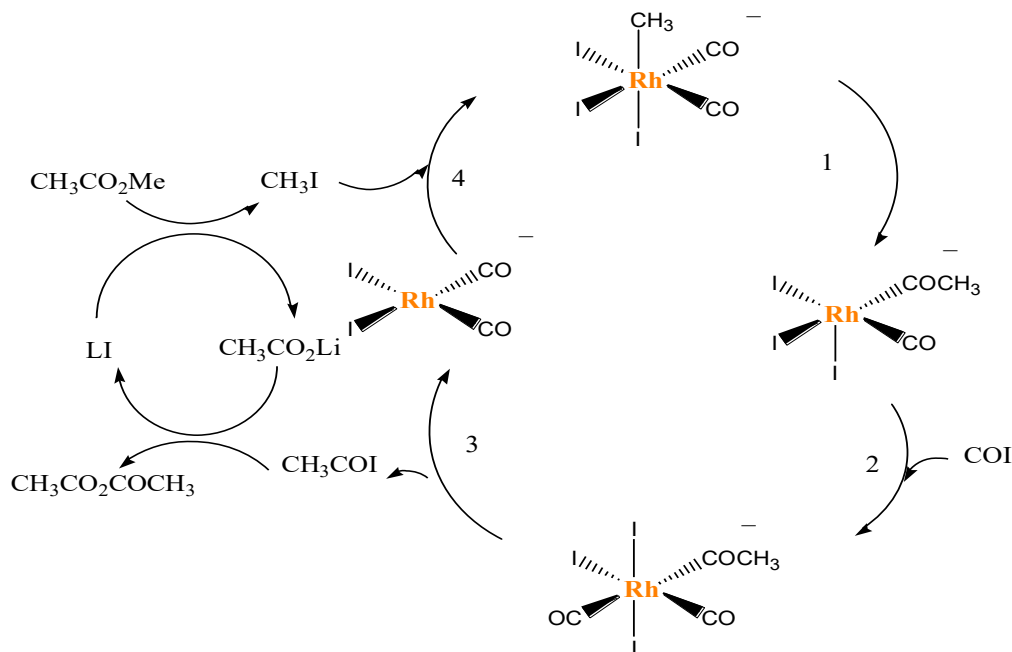
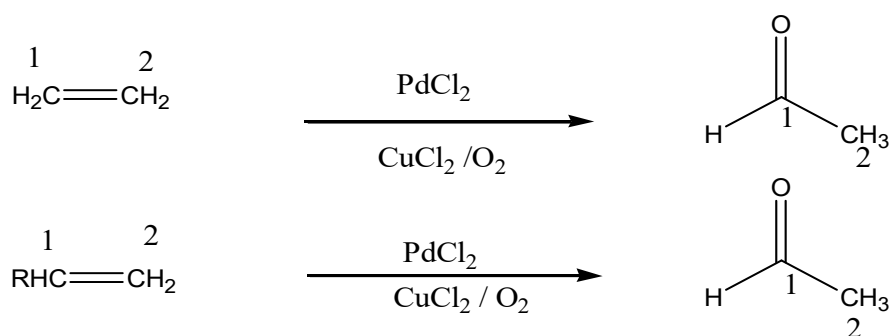


Schéma 25 : Mécanisme de carbonylation de l'acétate de méthyle (procédé Eastman).

VI-Oxydation :

VI-1- Procédé Wacker :

L'oxydation de Wacker permet de transformer l'éthylène en acétaldéhyde par oxydation catalysée au Pd(II), en présence de Cu(II)/O₂.



Le cycle catalytique (schéma 26), schématisant le mécanisme de la réaction, a été prouvé par marquage au deutérium de l'hydrogène éliminé sous forme de DCl après insertion (étape 5) suivie de l'élimination réductrice de l'acide acétique (étape 6).

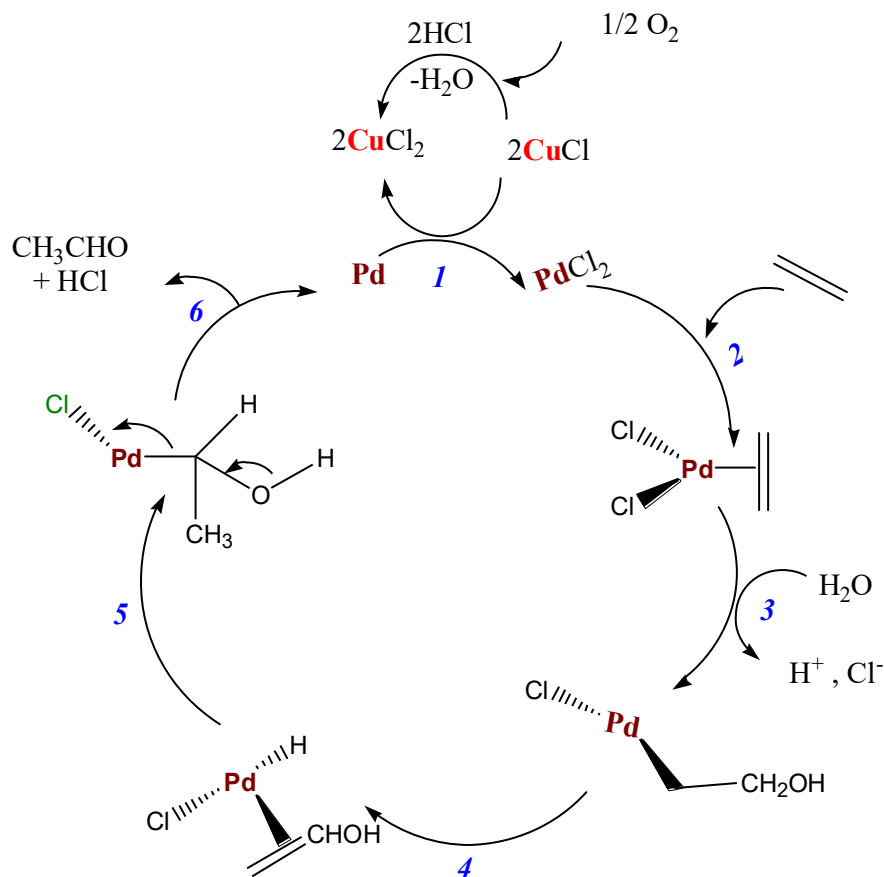
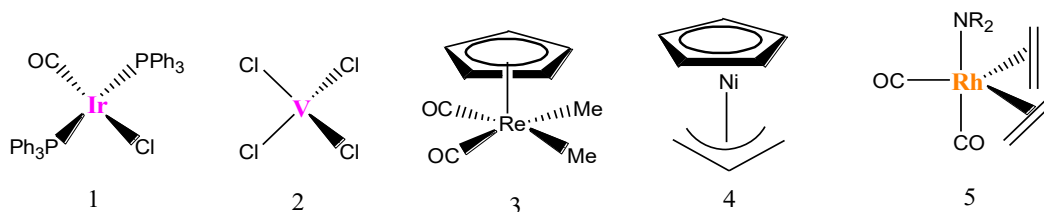


Schéma 26 : Mécanisme de l'oxydation de Wacker.

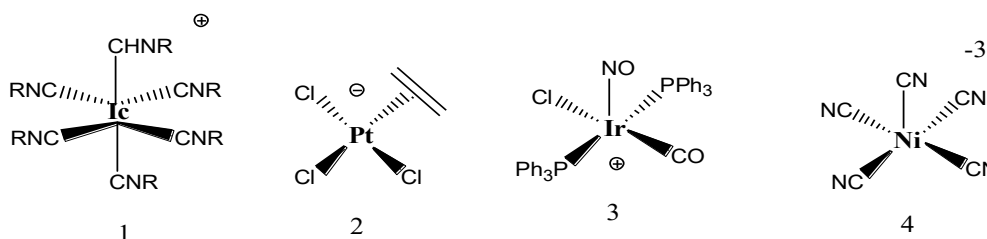
Exercice

Exercice 1 :

Donnez le formalisme de Green des complexes neutres suivants, en indiquant le nombre d'électrons.



Donnez le formalisme de Green des complexes chargés suivants, en indiquant le nombre d'électrons.



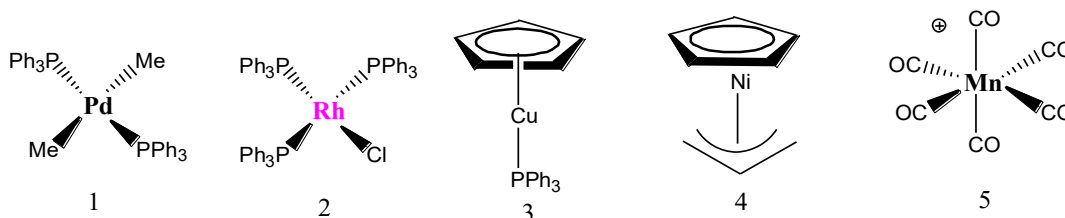
Exercice 2 :

Proposez une structure plausible pour les complexes suivants. Représentez clairement sur votre schéma la géométrie autour du métal et les liaisons avec les ligands. Déterminez le nombre d'électrons périphériques des complexes en indiquant le détail de vos calculs.

- 1) $\text{CpReCl}_2(\eta^2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})$
- 2) $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$
- 3) $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

Exercice 3 :

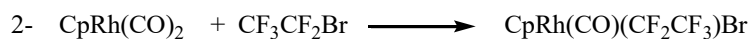
Donnez le nombre d'électrons et le degré d'oxydation des complexes suivants.



Exercice 4 :

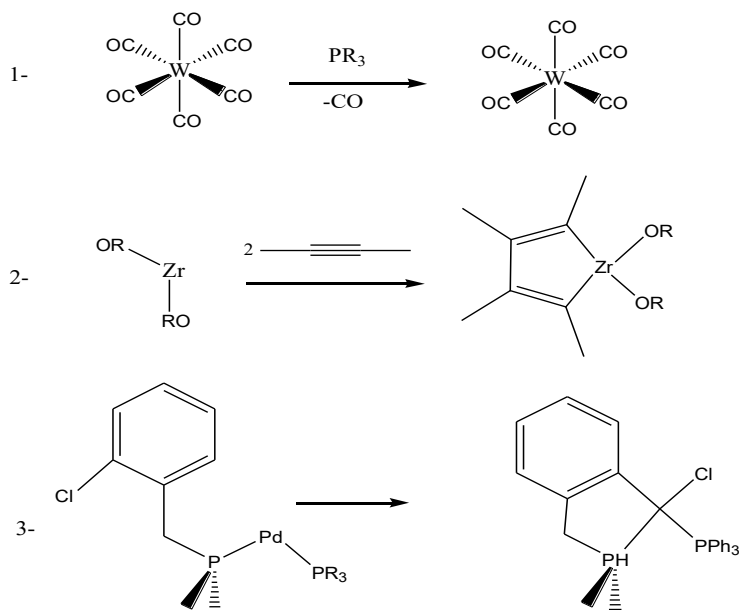
Indiquez pour chacun des réactions suivantes les étapes élémentaires qui la composent et l'ordre dans lequel ces étapes se déroulent.

Exercice



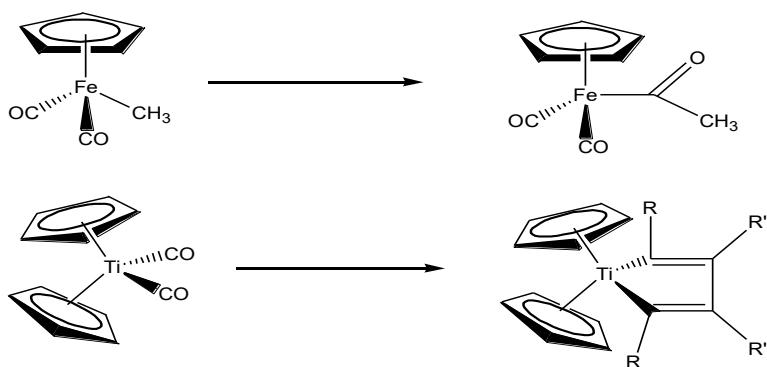
Exercice 5 :

Nommez les réactions suivantes :



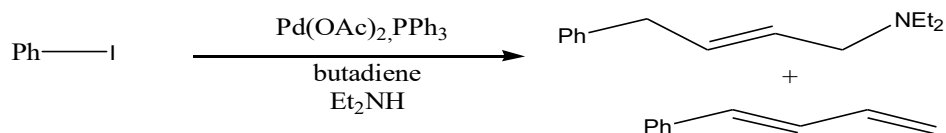
Exercice 6 :

Quels sont les réactifs nécessaires pour effectuer les réactions suivantes



Exercice 7 :

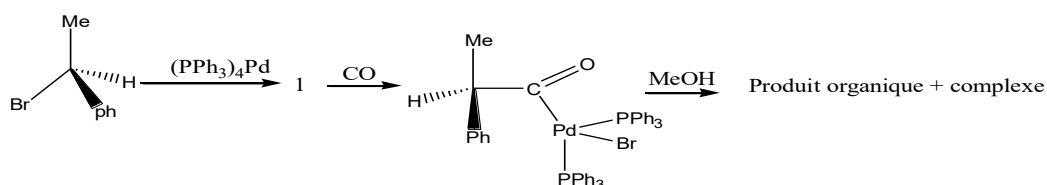
Proposer un mécanisme pour la formation des deux produits de la réaction suivante :



Exercice

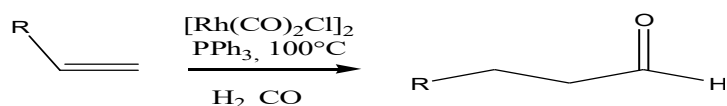
Exercice 8 :

Complétez les réactions suivantes :

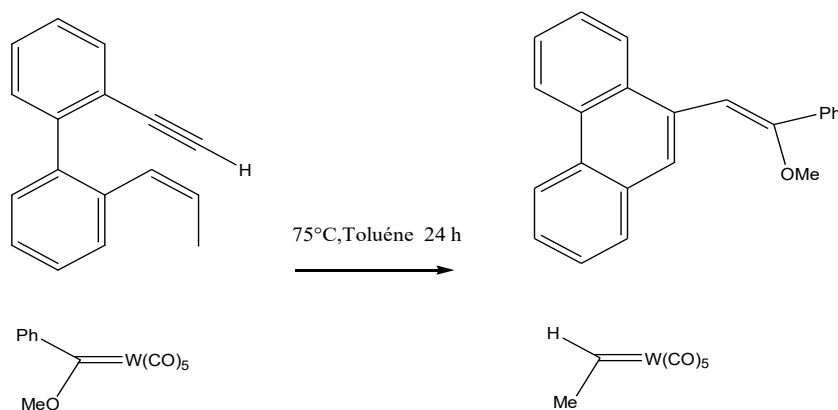


Exercice 9 :

Proposez un mécanisme pour la réaction suivante

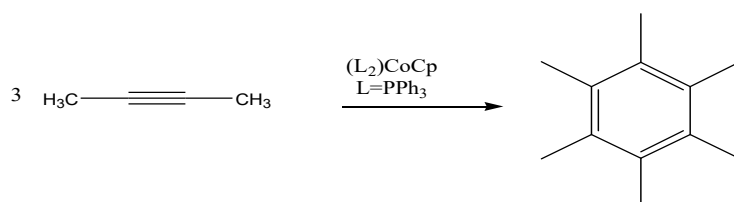


Proposez un mécanisme pour la réaction de métathèse suivante



Exercice 10:

Proposez un mécanisme de synthèse catalytique de l'hexaméthylbenzène (H.M.B) selon la réaction



Référence

1. Didier Astruc, Chimie Organométallique, EDP SCIENCES, 2000, France.
2. Manfred Bochmann, Organometallics 1 Complexes with Transition Metal-Carbon σ -Bonds, Oxford Science Publications, Oxford, 1994.
3. Manfred Bochmann, Organometallics 2 Complexes with Transition Metal-Carbon π -Bonds, Oxford Science Publications, Oxford, 1994.
4. Pierre Guzerh, Anna Proust, Introduction à la chimie organométallique, Université Pierre & Marie Curie, France, 2007.
5. Yves Jean, Les orbitales moléculaires dans les complexes ; Les éditeurs de l'école polytechnique ; 2006 ; France.