

PARTIE A : Généralités sur la catalyse métallique

1 Introduction

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.

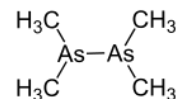
Pour ce cours, nous nous intéresserons principalement aux réactions catalytiques impliquant des complexes (organo)métalliques et leur application en synthèse organique.

Supports :

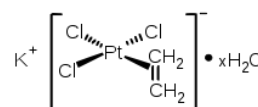
- Chimie organométallique et catalyse, D. Astruc, EDP Sciences 2013.
- Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules, L. S. Hegeudus and B. C. G. Söderberg, University Science Books 2010.
- Fundamentals of Organometallic Catalysis, D. Steinborn, Wiley-VCH 2012.

1.1 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.



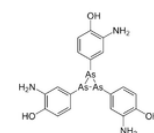
1848 Edward Frankland (UK) découvre le diéthylzinc

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

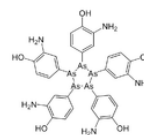
1890 Ludwig Mond (GE) découvre le carbonyle de nickel.

1899 Introduction de la réaction de Grignard (FR).

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 (1^{er} 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 organocuprates lithiés (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.

1.2 Catalyse : rôle du catalyseur, définitions catalyse homogène/hétérogène

La plupart des réactions biologiques qui forment le corps humain sont des réactions catalytiques. La catalyse joue un rôle également déterminant dans des processus industriels majeurs comme la synthèse de l'ammoniac, le raffinage du pétrole ou la réduction des oxydes d'azote dans les pots catalytiques. Un catalyseur est un composé qui rend possible une réaction chimique mais qui sort indemne de la transformation. Un catalyseur peut agir sur un acte élémentaire ou sur le bilan d'une réaction complexe ; enfin il peut orienter vers une réaction plutôt qu'une autre. La catalyse concerne tous les domaines de la chimie (source : https://www.canal-u.tv/video/universite_de_tous_les_savoirs/la_catalyse.1088).

La plupart des réactions chimiques requièrent, pour avoir lieu, un apport d'énergie, l'énergie d'activation. Certaines substances sont susceptibles de diminuer cette énergie d'activation et favorisent donc la réaction ; elles interviennent par une ou plusieurs des fonctions suivantes : disposition des partenaires réactionnels dans un arrangement énergétiquement et stériquement favorable, levée des restrictions imposées par les règles de sélection des orbitales moléculaires, introduction d'un nouveau chemin réactionnel efficace grâce à des interactions spécifiques entre les partenaires réactionnels et elles-mêmes.

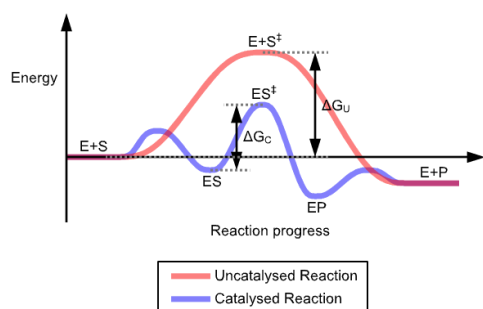


Figure 1. Profil énergétique d'une réaction catalytique

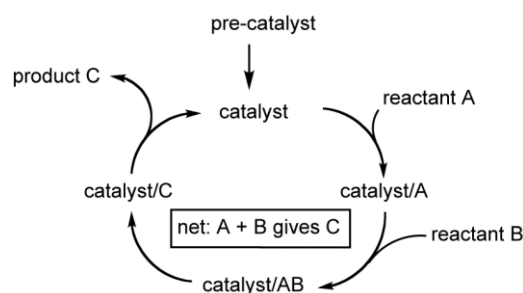


Figure 2. Cycle catalytique

Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment une seule phase, généralement liquide ou gazeuse. Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux. La vitesse de la réaction augmente lorsque l'état de division du catalyseur augmente. En effet, plus la surface de contact entre le catalyseur et les réactifs est élevée, et plus la réaction est rapide. On utilise généralement un catalyseur en poudre ou en mousse plutôt qu'en fil ou en lame.

2 Complexes de métaux de transition

2.1 Classification des ligands et formalisme de Green

Il faut garder à l'esprit que tout ce qui suit est étroitement lié au comportement électronique des complexes. La chimie théorique est actuellement utilisée pour comprendre les mécanismes réactionnels et accéder à des intermédiaires de réaction difficilement isolables expérimentalement. On va ici développer le formalisme de Green, c'est un outil qui permet d'instaurer un dialogue entre la vision du chimiste quanticien et celle de l'expérimentateur. Ce formalisme permet de donner des informations sur le nombre d'électrons de valence du complexe et/ou le degré d'oxydation du métal. La simple donnée de ces grandeurs permet généralement de décrire qualitativement quelques étapes élémentaires de cycles catalytiques complexes.

2.1.1 Définitions :

Hapticité : Le terme hapticité est utilisé pour décrire la coordination d'un groupe contigu d'atomes d'un ligand à un atome central. L'hapticité d'un ligand est désigné par la lettre grecque η (« éta »). En général cette notation est complétée par le nombre d'atomes de ligand liés à l'atome central, placé en exposant.

Denticité : La denticité décrit le nombre de centres de coordination entre le ligand et l'élément lié, ces centres n'étant pas forcément reliés entre eux directement. Ainsi, un ligand polydentate est un ligand qui se coordonne via plusieurs centres de coordination. Dans ce cas, les atomes coordonnés sont décrits en utilisant une notation κ (« kappa »), comme dans le cas de la coordination du 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) au NiCl_2 formant le dichloro[éthane-1,2-diylbis(diphénylphosphane)- $\kappa^2\text{P}$]nickel(II).

Ligands 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.

Ligands L : ou ligands « pairs » notés L ou L_n , 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.

Ligands 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 (ex : BH_3 , AlMe_3).

Summary of ligands: most common modes


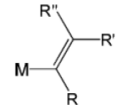

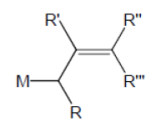

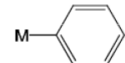

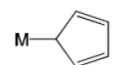
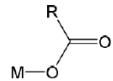
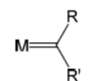
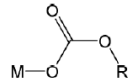
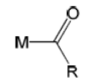
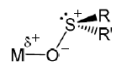
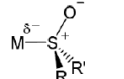
Ligands	Type	Number of electrons given to the metal
H, CH ₃ , Ph	X	1
C ₂ H ₄ , CO, PPh ₃ , O ₂ , N ₂	L	2
π -allyl, π -enyl, dtc	LX	3
diolefin, diphosphine, diamine	L ₂	4
Cp, dienyl	L ₂ X	5
porphyrinato	L ₂ X ₂	6
arene, triolefin	L ₃	6
cycloheptatriene	L ₃ X	7
cyclooctatetraene	L ₄	8

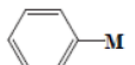
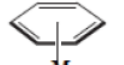
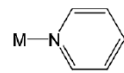
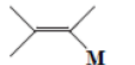
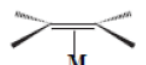
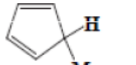

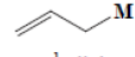
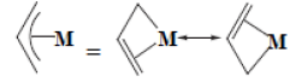
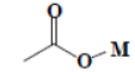
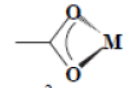
Ambivalent ligands

Ligands	Type	Number of e	Condition
F, Cl, Br, I, OR, NR ₂ , PR ₃ , NO, allyl	$\left\{ \begin{array}{l} X \\ LX \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array} \right\}$	according to metal need
carbenes	$\left\{ \begin{array}{l} \leftarrow\text{CR}_2 \\ =\text{CR}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 2 \end{array} \right\}$	electrophilic carbene nucleophilic carbene
oxo, imido, phosphinidene O, NR, PR	$\left\{ \begin{array}{l} X_2 \\ LX_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 4 \end{array} \right\}$	according to metal need
carbyne	$\left\{ \begin{array}{l} \equiv\text{CH} \\ \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} X_3 \\ LX \end{array} \right\}$	electrophilic carbyne nucleophilic carbyne
nitride	$\left\{ \begin{array}{l} \equiv\text{N} \\ \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} X_3 \\ LX_3 \end{array} \right\}$	according to metal need
alkyne	$\left\{ \begin{array}{l} \text{RC}\equiv\text{CR} \\ \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} L \\ L_2 \end{array} \right\}$	according to metal need

2.1.2 Décompte des électrons pour les ligands les plus communs pour les modèles ioniques et covalents

(n/a = not applicable)

η^1 contd.		<u>ionic model</u>		<u>covalent model</u>		η^1 contd.		<u>ionic model</u>		<u>covalent model</u>	
		formal charge	# of e ⁻ donated	formal charge	# of e ⁻ donated			formal charge	# of e ⁻ donated	formal charge	# of e ⁻ donated
Hydride	M—H	-1	2	0	1						
Alkyl (e.g. methyl)	M—CH ₃	-1	2	0	1	Aqua		0	2	n/a	n/a
Alkenyl		-1	2	0	1	Hydroxyl		-1	2	0	1
Alkynyl	M—C≡R	-1	2	0	1	Oxo	M=O	-2	4	n/a	n/a
Allyl		-1	2	0	1	Alkoxide (Thiolate O = S)		-1	2	0	1
Aryl		-1	2	0	1	Ether (Sulfide/Thioether O = S)		0	2	n/a	n/a
Cyclopentadienyl		-1	2	0	1	Carboxylate		-1	2	0	1
Carbene		0	2	n/a	n/a	Carbonate		-1	2	0	1
Carbyne	M—C≡R	0	4	n/a	n/a	Cyanate (Thiocyanate O = S)	M—O—C≡N	-1	2	0	1
Acyl		-1	2	0	1	Sulfoxide		0	2	n/a	n/a
Carbon monoxide	M—C≡O	0	2	n/a	n/a			0	2	n/a	n/a
Nitrile	M—C≡N	-1	2	0	1						
Fulminate	M—C≡N ⁺ O ⁻	-1	2	0	1						

η^1		<u>ionic model</u>		<u>covalent model</u>							
		formal charge	# of e ⁻ donated	formal charge	# of e ⁻ donated	η^1 -coordination	Formal charge	# of e ⁻ donated	η^x -coordination	Formal charge	# of e ⁻ donated
Isocyanate (Isothiocyanate O = S)	$M-N=C=O$	-1	2	0	1						
Nitrogen	$M-N\equiv N$	0	2	n/a	n/a		-1	2		0	6
Amine	$M-NR_3$	0	2	n/a	n/a	η^1 -aryl					
Pyridyl		0	2	n/a	n/a		-1	2		0	2
Imine	$M-N=C(R)R'$	0	2	n/a	n/a	η^1 -alkynyl					
Amide	$M-NR_2$	-1	2	0	1	$R-C\equiv C-M$	-1	2	$R-C\equiv C-H$	0	2
Isonitrile	$M-N\equiv C^-$	0	2	n/a	n/a	η^1 -alkynyl			η^2 -alkyne		
Nitrosyls	$M-N=O$	-1	2	0	1		-1	2		-1	6
Nitro	$M-N\equiv O^+$	+1	2	n/a	n/a	η^1 -Cp (cyclopentadienyl)			η^5 -Cp (cyclopentadienyl)		
Nitro	$M-N(O^-)=O$	-1	2	n/a	n/a		-1	2		-1	4
Nitrito	$M-O-N=O$	-1	2	0	1	η^1 -allyl					
Phosphine	$M-PR_3$	0	2	n/a	n/a		-1	2		-1	4
Phosphide	$M-PR_2$	-1	2	0	1	η^1 -acetate					
Halide (e.g. Cl)	$M-Cl$	-1	2	0	1						

2.1.3 Caractéristiques du métal de transition dans les complexes

2.1.3.1 Nombre d'électrons de valence, **NEV**

C'est le nombre total d'électrons dans ce que l'on définit comme la couche de valence du métal de transition, à savoir l'ensemble des sous-couches ns , $(n-1)d$, np . Il comprend les électrons initialement présents dans la couche de valence du métal et les électrons apportés par les ligands.

X

avec : n_L = nombre de ligands L, n_X = nombre de ligands X, q = charge du complexe

n_M = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal

2.1.3.2 Nombre d'électrons non-liants, **NENL**

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands. On appelle d^n un métal ou ion ayant n électrons non-liants dans un complexe ($n = \text{NENL}$).

X

2.1.3.3 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 :

X

2.1.3.4 Nombre de coordination, **C**

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L_2 ou LX occupe 2 sites, un ligand L_3 ou L_2X occupe 3 sites. Quand on a mis le complexe sous la forme $ML_nX_p^q$, la coordination est $C = n_L + p_X$ (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X_2 ou X_3 qu'il ne faut compter que pour 1 X).

2.1.3.5 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 antiliantes 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.

X

2.2 Géométrie des complexes

Coordination number (C)

C			Example
2	linear		$[\text{NC-Ag-CN}]$
3	trigonal		$\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pt}-\text{PPh}_3$
	T shape		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	tetrahedron		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Ph} \\ \\ \text{Ti} \\ / \quad \backslash \\ \text{PhH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{Ph} \\ \\ \text{CH}_2\text{Ph} \end{array}$
	square planar		$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \backslash \quad \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} \quad \text{ } \quad \text{Cl}^-$
5	trigonal bipyramid		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Ta} \\ / \quad \backslash \\ \text{mesityl} \quad \text{mesityl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
	square-based pyramid		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$
6	octahedron		$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{W} \\ / \quad \backslash \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \\ \text{CO} \end{array}$
	pseudo-octahedral		
	antiprism		$[\text{WMe}_6]$
7	capped octahedron		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$
	pentagonal bipyramid		$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$

2.3 Liaison métal-ligand : nature des ligands

2.3.1 σ -donneurs :

Dans (presque) tous les cas, il y a une orbitale de type σ responsable de la liaison. Les orbitales σ sont en général les HOMO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant. La construction du diagramme d'interaction est simple et se fait en étudiant les orbitales du ligand ayant un recouvrement non nul avec le métal. On parle de ligand σ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison σ . On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal. Tous les ligands d'haptacité 1 (η^1) sont σ -donneurs.

2.3.2 σ -donneurs et π -donneurs :

Dans certains cas, l'approche est trop restrictive si on se limite à la HOMO de type σ pour le ligand. Le recouvrement de type π de la HOMO-1 avec les orbitales du métal est également non négligeable et doit être pris en compte. Si uniquement les orbitales π doublement occupées entrent en compte, on parle alors de ligands π -donneurs. C'est le cas pour les halogénures : chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un recouvrement σ et deux recouvrements π avec les orbitales du métal. Les orbitales p des halogénures sont en dessous des orbitales du métal car ils sont plus électro-négatifs que les métaux.

2.3.3 σ -donneurs et π -accepteurs :

La dernière catégorie de ligand possible est celle des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Cette fois, les orbitales du ligand ayant un fort recouvrement avec le métal sont des orbitales π vacantes – comme pour CO et CN^- . Le ligand donne des électrons au métal via son orbitale σ , mais il récupère de la densité électronique via l'orbitale π^*_{CO} . Expérimentalement on voit le peuplement de l'orbitale antiliante en spectroscopie infrarouge : on note un affaiblissement du nombre d'onde de la vibration d'élongation de CO.

2.4 Résumé

THE MONOMETALLIC TRANSITION-METAL COMPLEXES

1 - The ligands (considered as neutral by convention)

Even ligands L_n bringing one or several electron pairs to the metal (e.g., ethylene).

Odd ligands (radicals) L_nX bringing an odd number of electrons to the metal (e.g., H).

2 - The formal characteristics of the transition-metal in the complexes

Number of valence electrons $NVE = n_M + 2 n_L + n_X - q$.

Number of non-bonding valence electrons $NNBE = n_M - n_X - q = n_M - DO$.

Oxidation state $OS = n_X + q$ (mononuclear complexes).

Coordination number $C = n_L + n_X$ (except if there are X_2 , X_3 or single-site LX ligand in the complex).

3 - Hapticity

Number n of ligand atoms bonded to the metal in the complex (notation: η^n -ligand).

Example: the cyclopentadienyl ligand Cp usually is pentahapto (in this case, the hapticity is most of the time not indicated), but it can also be monohapto, and, rarely, even trihapto.

Linear notation of the complexes: $[\text{NiCp}_2]$ for nickelocene, but in the following ambiguous case: $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$.

One Cp is pentahapto, and the other is monohapto, so that $NVE = 18$.

4 - 18-electron rule: tendencies and exceptions

In *most* complexes, the number of valence electrons, NVE , is 18, but there are many other possibilities.

Examples: $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ ($NVE = 8$), $[\text{VCp}_2]$ ($NEV = 15$), $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ($NVE = 16$),

$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]$ ($NVE = 20$), $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)]$ ($NEV = 14$).

5 - π Acceptor (CO, ethylene) and π donor (halogeno, alkoxy, amido) ligands

π Acceptor: backbonding from the filled d metal orbital to antibonding ligand orbital.

π Donor: π bond from the filled p orbital of the ligand to the empty metal d orbital.

6 - Molecular orbitals

Molecular orbital calculations give a detailed description of the ligand-metal orbital interactions and resulting energy diagram of the complex.

3 Réactions élémentaires et mécanismes réactionnels (non exhaustif)

3.1 Echange de ligands

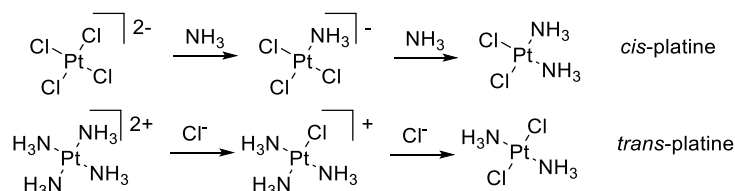
3.1.1 Par paires d'électrons

3.1.1.1 Mécanisme associatif

On le rencontre la plupart du temps dans des échanges de ligands des complexes à 16 électrons, les cas classiques étant les complexes d^8 à géométrie plan-carrée de Pd^{II} , Pt^{II} et Rh^I . Le mécanisme et la cinétique ($v = k[ML_n][L']$) sont analogues à ceux de la réaction organique S_N2 et est soumis à « l'effet *trans* » des ligands :

- étape lente : $ML_n + L' \xrightarrow{k} L'ML_n$
- étape rapide : $L'ML_n \longrightarrow L'ML_{n-1} + L$

Effet *trans* (Chernaev, 1920) : l'effet *trans* d'un ligand se définit par son aptitude à provoquer le départ du ligand situé en *trans*. Les ligands ayant un fort effet *trans* sont ceux ayant une liaison σ forte avec le métal tels que « H^- » ou « CH_3^- » et ceux donnant une liaison π forte tels que CO et C_2H_4 . La conséquence de cette liaison forte est l'affaiblissement de la liaison située en *trans*. Ce phénomène d'affaiblissement est appelé « influence *trans* », de nature thermodynamique et ne doit pas être confondu avec « l'effet *trans* », de nature cinétique. L'effet *trans* est la conséquence de l'influence *trans*. L'application la plus spectaculaire de cet effet *trans* est la synthèse sélective du « *cis*-platine », un anti-tumoral bien connu, alors que l'isomère *trans* est inactif.



3.1.1.2 Mécanisme dissociatif

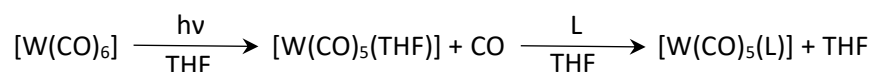
C'est le mécanisme que l'on rencontre généralement pour les complexes à 18 électrons :

- étape lente : $ML_n \xrightarrow{k} ML_{n-1} + L$
- étape rapide : $ML_{n-1} + L' \longrightarrow L'ML_{n-1}$

La cinétique est du type : $v = k[ML_n]$, comme pour les réactions organiques S_N1 . L'énergie d'activation est voisine de la force de la liaison M-L et la variation d'entropie d'activation est positive (l'état de transition est moins ordonné que l'état initial). Le mécanisme dissociatif s'applique aux ligands L, mais pas aux ligands X, LX ou L_2X . L'échange de ligands impairs ne pourra se faire qu'en mettant en jeu un réactif acide de Lewis tel que $AlCl_3$ ou « Ag^+ » capable d'arracher X^- , LX^- ou L_2X^- .

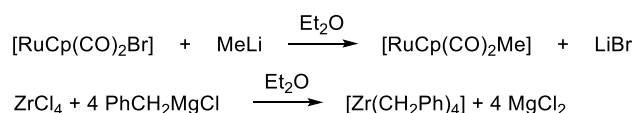
3.1.1.3 Echanges de ligands photochimique

Cette technique est particulièrement utilisée, principalement à partir des complexes métal-carbonyle et métal-arène. L'irradiation a pour effet de propulser un électron d dans le niveau d_{σ} de caractère antiliant par rapport à la liaison M-CO. Dans ces conditions, la dissociation est plus rapide que le retour à l'état fondamental. Le ligand CO est alors remplacé par un ligand L faiblement lié comme une molécule de solvant (i.e. THF).



3.1.2 Echanges de ligands XL_n (n =0-2)

Les échanges de ligands apportant au métal un nombre impair d'électrons, c'est-à-dire X, LX, L2X, sont aussi très utiles pour la synthèse des complexes organométalliques. Les principaux ligands concernés sont ceux que l'on trouve dans les matières premières commerciales, c'est-à-dire les ligands halogéno Cl, Br ou cyano, le ligand acétylacétonato (acac) et le ligand cyclopentadiényle (Cp). Les ligands rentrants peuvent être des alkyles, aryles, alcényles, alcynyles, ényles ou polyényles, cyano ou des ligands inorganiques variés. Les réactifs porteurs de ces ligands rentrant sont principalement les réactifs alcalins, magnésiens, zinciques et aluminiques :



3.1.3 Transmétallation

La transmétallation est un type générique de réaction en chimie organométallique qui consiste en l'échange de ligands entre deux centres métalliques. Les centres métalliques ne sont pas nécessairement les mêmes, et les ligands R et R' peuvent être organiques ou non (alkyle, aryle, alkynyle, allyle, halogène...). La réaction de double déplacement y est conceptuellement rattachée.



La réaction est généralement un processus irréversible due à des raisons thermodynamique et cinétique. La thermodynamique favorisera les réactions basée sur l'électronégativité des métaux et la cinétique favorisera la réaction s'il existe des orbitales vides sur chaque métal. La transmétallation est une étape importante dans la synthèse de nombreux composés organométalliques, notamment dans les réactions de couplages croisés (voir § chimie du palladium).

3.1.4 Résumé

1 - Pairwise mechanisms

- ▶ dissociative, SN₁ type (18e complexes) or associative, SN₂ type (16e complexes);
- ▶ photochemical CO or arene substitution in 18e complexes;
- ▶ very fast ligand L substitution in 17e and 19e complexes due to rapid interconversion of these species in the absence of bulk;

2 - Chain mechanisms: $\text{ML} + \text{L}' \rightarrow \text{ML}' + \text{L}$ by electron-transfer-chain (ETC) or atom-transfer-chain (ATC)

ETC catalysis is very efficient: it is used in substitutionally inert 18e complexes, the kinetic gain being enormous (10^6 to 10^{10}) at the 17e - 19e level.

An exergonic cross redox propagation step should be planned. Therefore, if L' is a better donor than L: initiate by reduction; if L' is a less good donor than L: initiate by oxidation.

ATC catalysis (H, Cl, etc. transferred in the propagation step) is initiated by a radical and requires that the M-H or M-Cl bond in the final product be stronger than in the starting complex.

3 - Substitution of XL_n ligands (n = 0 - 2)

Examples: Cl⁻, Br⁻, CN⁻, acac⁻, etc. by alkyl, allyl or Cp, etc. proceed thermally.

3.2 Addition oxydante et élimination réductrice

L'addition oxydante d'un substrat A-B par un complexe ML_n consiste pour le métal à couper la liaison entre A et B pour former deux liaisons M-A et M-B, A et B devenant ligands X pour le métal. La réaction inverse, l'élimination réductrice, consiste à produire une molécule A-B à partir de deux ligands X du métal que sont A et B dans le complexe $M(A)(B)$:

X

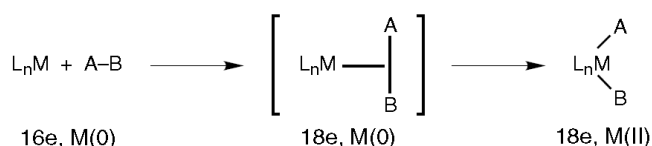
3.2.1 Addition oxydante

Les variations des caractéristiques du complexe notées ci-dessus imposent des contraintes pour réaliser la réaction. Le complexe subissant l'addition oxydante doit avoir :

- au plus 16 électrons de valence (règle des 18 électrons)
- au moins 2 électrons non liants qui seront consommés dans la formation des 2 liaisons avec A et B
- un bas degré d'oxydation (puisque ce degré est appelé à monter de 2 unités au cours de la réaction)
- une coordinence au plus égale à quatre (les complexes plan-carrés sont des candidats idéaux car ils produisent des complexes octaédriques).

3.2.1.1 Ligands non électrophiles non « cassants » → mécanisme concerté à 3 centres

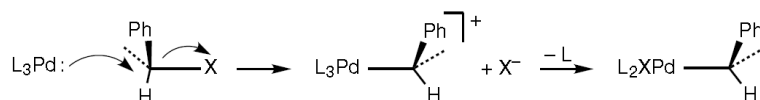
Les réactions classiques sont celles concernant l'addition oxydante de RH (R = H, alkyle, $SiMe_3$) sur des complexes à 16 électrons. On suppose que dans un 1^{er} temps, un complexe intermédiaire analogue à ceux formés entre un métal et le ligand H_2 est formé. Puis dans une deuxième étape plus rapide, le transfert électronique du métal dans l'orbitale anti-liante σ^* de la liaison A-B provoque la rupture de celle-ci.



La cinétique est du 2nd ordre ($v = k [ML_n][A-B]$) et l'entropie d'activation est négative, ce qui correspond à un état de transition ordonné.

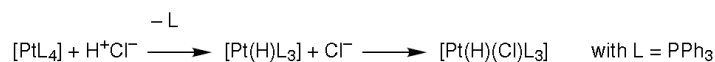
3.2.1.2 Ligands électrophiles → mécanisme polaire

- Le mécanisme S_N2 : S'appliquant aux substrats RX fortement polaires, ce mécanisme présente toutes les caractéristiques classiques de la réaction S_N2 organique : cinétique de 2nd ordre, entropie négative d'activation, accélération par les solvants polaires, les bons groupes partants ($Ts > I > Br > Cl$) et la meilleure nucléophilie du métal, inversion de configuration sur l'atome de carbone :



L'intermédiaire étant cationique, l'anion X⁻ peut ensuite attaquer en *cis* ou en *trans* par rapport à R (dans le cas d'un complexe à 18 électrons, le complexe libère un ligand L pour avoir un site vacant).

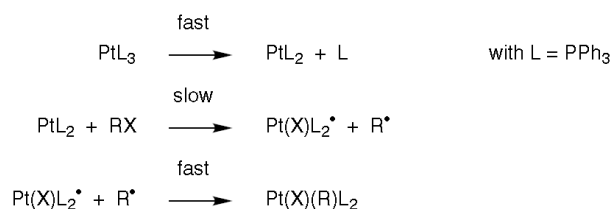
- Le mécanisme ionique : Cas particulier des hydracides : la simple protonation d'un complexe à 18 électrons donnant un hydrure est considérée comme une addition oxydante spéciale. Si l'on utilise un complexe à 16 électrons ou que le complexe perd un ligand L lors de la déprotonation et que l'anion est coordinant, il se coordine rapidement à l'intermédiaire cationique à 16 électrons. Dans tous les cas, la cinétique du 2nd ordre est définie par l'étape lente de protonation : $v = k(\text{complexe})(\text{H}^+)$



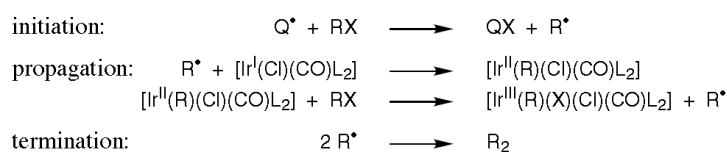
3.2.1.3 Ligands intacts → mécanisme radicalaire

Il existe plusieurs variantes. Ces mécanismes, rencontrés avec les halogénures d'alkyle RX, commencent par un transfert d'électron par sphère externe ou par un transfert d'atome (c.-à-d. un transfert d'électron par sphère interne).

- Mécanisme n'impliquant pas de chaîne : La réaction est favorisée par la basicité du métal, la transférabilité de X allant de pair avec sa polarisabilité (RI > RBr > RCl) et la stabilité du radical favorisant sa formation (R tertiaire > R secondaire > R primaire)



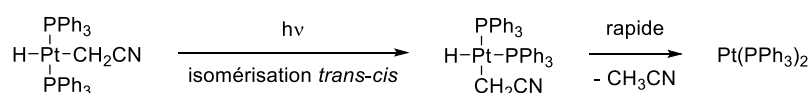
- Mécanisme en chaîne : Il a été découvert par Osborn avec un complexe de Ir(I) analogue du complexe de Vaska riche en électron (L = PPh₃) et le bromure d'éthyle ou de benzyle :



3.2.2 Elimination réductrice

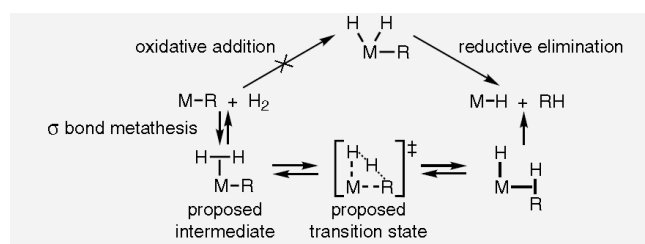
L'élimination réductrice est favorisée par les hauts degrés d'oxydation, l'oxydation ou la protonation du métal et l'encombrement stérique autour du métal. Elle concerne en priorité la formation de liaisons C-H ou C-C d'alcane à partir d'un ligand H et d'un ligand alkyle ou, encore mieux, acyle ou 2 ligands alkyles respectivement. Elle joue un rôle essentiel en catalyse puisqu'elle permet la formation du produit final de la réaction et son élimination irréversible de la sphère de coordination du métal, le plus souvent par le mécanisme concerté.

Le mécanisme à 3 centres est le plus répandu. Il est exactement symétrique de celui décrit pour l'addition oxydante, suivant le principe de micro-réversibilité. Il a pu effectivement être montré que cette réaction est intramoléculaire. Les ligands doivent se situer en position *cis* pour pouvoir subir l'élimination réductrice :



3.2.3 Métathèse de liaison σ

La métathèse de liaison σ équivaut à une addition oxydante suivie d'une élimination réductrice et a lieu quand l'addition oxydante est impossible (réaction de H_2 ou de H^+ avec les complexes d^0 ou de haut degré d'oxydation) :



3.2.4 Résumé

1 - Outer-sphere electron transfer occurs without the formation of intermediate bond between the donor and the acceptor, and if the driving force is adequate.

Thermodynamics (Weller's equation):

$$\Delta G^\circ (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 23.06 [(E^\circ_D - E^\circ_A) + (Z_A - Z_D - 1)] e^2 f / \epsilon d$$

Kinetics (Marcus equation): activation energy $\Delta G^\ddagger = \lambda/4 (1 + \Delta G^\circ/\lambda)^2$

For an *electron-transfer from a photo-excited state*, the driving force is increased by the photo-excitation energy for oxidation as well as for reduction. For instance, electron transfer between the two partners of a *charge-transfer complex* is induced by irradiation at the wavelength of the specific absorption of the charge-transfer complex.

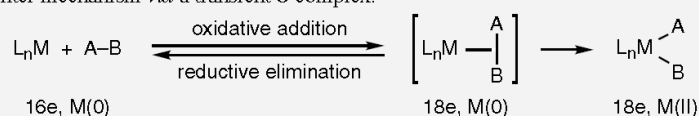
Mixed-valence complexes are found when the two oxidation states of a binuclear complex are different whereas *average-valence* (symmetrical binuclear) complexes are those giving an infrared absorption intermediate between those of the two monomers with the different oxidation states.

2 - Inner-sphere electron- and atom-transfer

The inner-sphere electron-transfer is much more rapid than the outer-sphere one due to the formation of a ligand-bridged intermediate within which fast electron transfer occurs. The atom transfer $A^* + BH \rightarrow AH + B^*$ depends on the relative energies of the A-H and B-H bonds and eventually of a follow-up reaction.

3 - Oxidative addition, reductive elimination and σ -bond metathesis

Three-center mechanism *via* a transient σ complex:

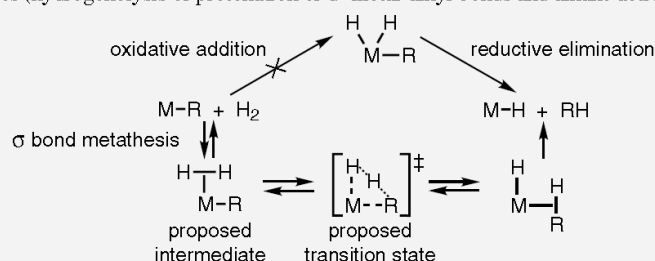


There are also SN_2 , ionic and radical (non-chain and chain) mechanisms.

Reductive elimination proceeds according to the mechanism reverse of the oxidative addition mechanism (microreversibility principle) from $M^II(A)(B)$ to give M^0 and A-B.

Oxidative coupling - Example: $M^n(\eta^2-C_2H_4)_2$ gives a M^{n+2} metallacyclopentane and, more commonly, addition of 2 equiv. alkyne to M^n yields M^{n+2} metallacyclopentadiene complexes or the bis-carbene mesomers.

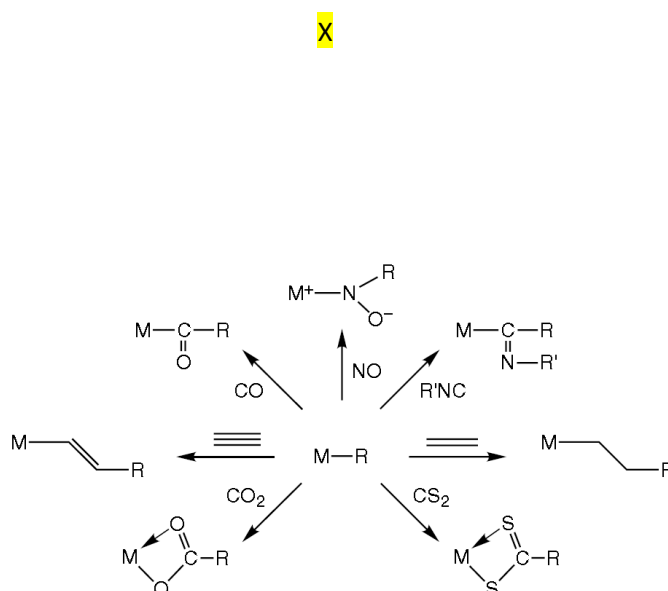
σ -bond metathesis is equivalent to an oxidative addition followed by a reductive elimination and occurs in d^0 complexes (oxidative addition being impossible). Ex.: reactions of H_2 or H^+ with d^0 complexes (hydrogenolysis or protonation of d^0 metal-alkyl bonds and alkane activation).



C-C oxidative addition is unknown with linear alkanes, but can be designed in specific systems in which it is driven by the thermodynamics (cyclopropane releasing ring strain by giving metallacyclobutane) or by displacing the reaction (for instance if methane is produced).

3.3 Insertion et élimination

L'insertion d'une molécule insaturée (potentiellement ligand L) dans une liaison M-R (R = ligand X : H, alkyle, hydroxyle, alcoyle, amino...), est un processus très répandu. La réaction d'insertion conduit à une nouvelle entité M-L-X par formation d'une liaison covalente entre L et X. Le nouveau ligand X' est un ligand radicalaire à 1 électron, comme X. Elle s'accompagne d'une diminution de deux unités du NEV et d'une unité de la coordinence C (libération d'un site de coordination), le NEVL et le degré d'oxydation DO restant inchangé. La réaction inverse s'appelle l'extrusion ou β -élimination.



General scheme summarizing the insertion reactions (R = H or alkyl)

Pre-coordinated ligands that are instable in the free state such as $=CH_2$ or CS can also be inserted.

3.3.1 Insertion

3.3.1.1 CO \rightarrow Mécanisme insertion-1,1 et migration

Le monoxyde de carbone, ligand η^1 , conduit à une insertion-1,1, c.-à-d. pour laquelle, dans le produit d'insertion, le métal et le fragment X (X = alkyle) sont tous deux liés au premier atome du ligand CO, l'atome de carbone (métal-acyle).

X

L'insertion de CO dans la liaison métal-alkyle est en fait une migration du ligand alkyle positionné en *cis* par rapport au CO, d'où le nom d'insertion migratoire. La réaction est d'autant plus rapide que le ligand extérieur est meilleur nucléophile, elle est aussi considérablement accélérée par les facteurs rendant le métal plus électrophile.

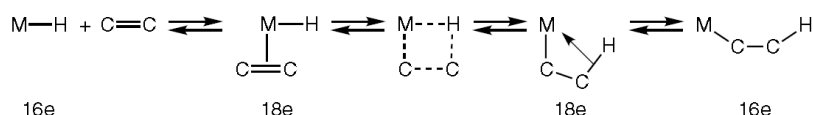
Généralement, l'insertion de CO dans les liaisons M-H, M-COR et M-CF₃ n'est pas favorable thermodynamiquement.

3.3.1.2 Insertion migratoire 1,2 des alcènes et des alcynes dans les liaisons M-H et sa réaction inverse la β -élimination : processus *syn*

L'insertion de l'éthylène, ligand η^2 , est au contraire une insertion-1,2, c.-à-d. que, dans le produit d'insertion, le métal est lié à un premier atome de carbone (métal-alkyle) tandis que le fragment X est lié au deuxième atome de carbone de l'éthylène. L'insertion dans une liaison métal-H est thermodynamiquement favorable pour les oléfines.

X

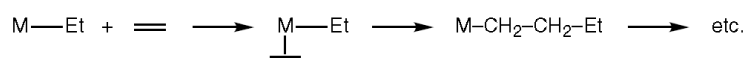
La réaction d'insertion (comme son inverse, la *syn*- β -élimination) fait intervenir un complexe intermédiaire métal-hydrure-oléfine et nécessite donc, dans un sens comme dans l'autre, que l'on dispose d'un site vacant, c.-à-d. que l'on parte d'un complexe ayant au plus 16 électrons de valence. L'état de transition fait ensuite intervenir une structure coplanaire carrée. Enfin, un dernier intermédiaire est le complexe à liaison C-H agostique, en équilibre avec le complexe métal-alkyle final.



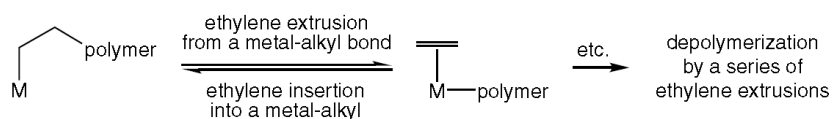
La continuité de l'interaction M-H-C au cours du mécanisme entraîne une stéréosélectivité *syn* avec rétention de configuration sur les deux carbones de la double ou triple liaison insérée. L'équilibre est déplacé vers la formation du complexe M-Alkyle pour les alcènes ou alcynes porteurs de substituants attracteurs, mais cela reste aussi sujet à l'encombrement stérique.

3.3.1.3 Insertion des alcènes dans les liaisons Métal-Alkyles et réaction inverse : activation C-C par élimination d'alkyle en β

Les oléfines peuvent s'insérer dans les liaisons métal-alkyle quand un site vacant est disponible sur le métal. Cette réaction peut être répétée même quand le ligand alkyle devient plus long, ce qui conduit au mécanisme de Ziegler-Natta (voir cours + loin).



Bien que la réaction inverse la plus courante, la β -élimination (extrusion d'oléfine) soit une β -élimination de H, la β -élimination d'alkyle est parfois observée avec les complexes d⁰ métal-alkyle des métaux de transition de gauche et des terres rares. Cette réaction est la base de la dépolymérisation des polymères.

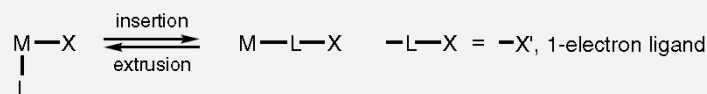


La β -élimination d'alkyle est favorisée par l'encombrement. Si cet encombrement diminue, la β -élimination de H devient majoritaire.

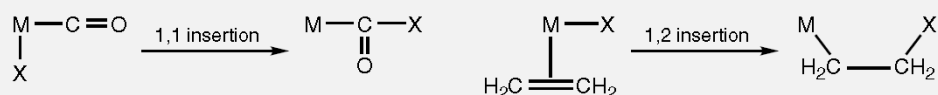
3.3.2 Résumé

1 - Insertion and extrusion

The L ligands (CO, alkene, alkyne, CNR', CS₂, CO₂) can insert into an M-R bond (R = H, R, OH, OR, NR₂). The reverse reaction is extrusion (or, in the case of alkene insertion, β-H elimination from a metal-alkyl complex containing at least one β-H).



CO 1,1-insertion and ethylene 1,2-insertion (R migrates onto the 2nd ethylene carbon):



CO insertion into an M-alkyl bond is a migratory insertion liberating the site of the alkyl group. Such an insertion is much accelerated by stoichiometric or catalytic (ETC) single-electron oxidation.

CO insertion is possible in an M-alkyl bond, but energetically unfavorable in M-H (except with rare earths).

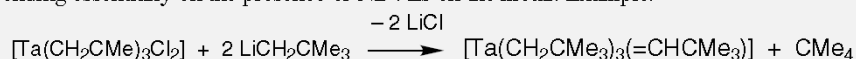
The reverse, CO extrusion is favorable: $\text{M}-\text{CHO} \longrightarrow (\text{CO})\text{M}-\text{H}$.

Alkene insertion can occur either in an M-H bond or in an M-alkyl bond (see also Chap. 14).

2 - Decomposition of metal-alkyl complexes

The extrusion of an alkene from a metal-alkyl (β-H elimination) explains the instability of metal-alkyl complexes having both NEV < 18 and at least one β-H atom. β methyl abstraction is also known, but only with early transition-metals and rare-earth complexes.

In the absence of β-H atom, other decomposition routes are viable: α- and γ-elimination. The α-H elimination is the classic bulk-induced synthetic route to early-transition-metal-alkylidene complexes. Both α- and γ-elimination can occur by oxidative addition or σ-bond metathesis depending essentially on the presence of NBVEs on the metal. Example:



3.4 Réactions des nucléophiles et des électrophiles avec les complexes

1 - Nucleophilic attacks

Additions on unsaturated hydrocarbon ligands

- ▶ with decrease by one unit of the hapticity of the ligand (example: η^3 -allyl \rightarrow η^2 -olefin)
- ▶ *endo* stereochemistry of the attack with respect to the metal
- ▶ if the reaction is under charge control: the Mingos-Davies-Green rules apply with the following priority order:
 - even ligand before odd ligand,
 - open ligand before closed cyclic ligand,
 - terminal carbon of open ligand before inner carbon.

These rules do not apply if orbital control conflicts with charge control (then orbital control has priority; steric control can also change the priorities).

Reduction of activated η^1 ligands. Example of CO (model of heterogeneous Fischer-Tropsch process).

Aromatic nucleophilic substitution of halide

$M(\eta^6\text{-ArX}) + \text{Nu}^- \text{ or } \text{NuH} \rightarrow M(\eta^6\text{-ArNu}) + \text{X}^-$; activating power of the 12 e^- fragments:
 $\text{Mn}(\text{CO})_3^+ > \text{CpFe}^+ > \text{Cr}(\text{CO})_3$

Deprotonation of hydride MH, of methyl ligand (α) to $=\text{CH}_2$, or in β position (exocyclic to π hydrocarbon ligand).

2 - Electrophilic reactions

Addition: in β position (with increase of the hapticity by one unit), in γ , or on the metal.

Substitution: ferrocene chemistry: $\text{FcH} + \text{E}^+ \rightarrow \text{FcE} + \text{H}^+$. Hard E attacks the ligand (*exo*), soft E attacks the metal first, then jumps to *endo* ligand position. Mono- and 1,1'-disubstitution are selective with acyl.

Abstraction: using Ph_3C^+ , of H^- ($-\text{CH}_3 \rightarrow =\text{CH}_2$) or alkyl \rightarrow alkene), F^- ($-\text{CF}_3 \rightarrow =\text{CF}_2$), OH^- (in β position).

In all these reactions of nucleophiles and electrophiles with metal complexes, electron transfer from a reducing nucleophile or to an oxidizing electrophile competes and sometimes inhibits the reaction.

PARTIE B : Applications en synthèse organique

1 Hydrogénation/Hydroélémentation

1.1 Hydrogénation des oléfines

Réaction habituellement employée pour réduire ou saturer des composés organiques. Elle nécessite en général une catalyse pour ne pas employer de hautes températures.

H₂ est très stable, chimiquement inerte → généralement aucune réaction ne se produit à une température inférieure à 480 °C et en l'absence de catalyseur.

1.1.1 Catalyse hétérogène

Catalyse hétérogène : le catalyseur est insoluble : son élimination se fait par simple filtration en fin de réaction. Il est possible de chauffer à haute température (T >>> à celles que supportent les catalyseurs homogènes). Cette catalyse est très efficace et utilisée en pétrochimie.

Les réactions d'hydrogénation suivent un mécanisme classique au contact de la surface des particules.

Métal : Pt, Pd, Cu, Rh, Ru, Ni

Support : charbon

Le métal actif se présente sous la forme de très petites particules dispersées sur un support (charbon). La cavité des catalyseurs peut être ajustée en changeant l'environnement du métal c'est-à-dire sa sphère de coordination.

X

1.1.2 Catalyse homogène

Catalyse homogène : tout est soluble dans la phase liquide.

Tous les mécanismes connus d'hydrogénation des oléfines passent par la formation d'un complexe hydrure métallique M-H. Il existe quatre modes de formation de ces hydrures qui correspondent aux quatre mécanismes de catalyse d'hydrogénation des oléfines :

- Addition oxydante mono- ou binucléaire
- Métathèse de liaison σ homo- ou hétérolytique.

1.1.2.1 Mécanisme avec AO

- AO mononucléaire

Il s'agit du mécanisme le plus courant et le mieux connu qui utilise souvent le catalyseur de Wilkinson-Osborn $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Complexe à 16 e- et Rh au degré d'oxydation +1). Le mécanisme se fait en quatre étapes :






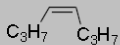

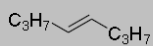
- 1) A.O. de H_2 puis dissociation de deux hydrures
 - 2) Substitution par l'oléfine d'une phosphine pour former un complexe à 18 e-. Adsorption de l'oléfine en *trans* de l'hydrures \rightarrow rapprochement des centres réactionnels
 - 3) Insertion de l'oléfine dans la liaison M-H \rightarrow hydrogénation
 - 4) E.R. des ligands alkyles et hydrures pour donner l'alcane
- Etapes réversibles (étapes 1, 2, 3)
Etape irréversible (étape 4)

X

On pourrait envisager la dissociation de PPh_3 pour donner un complexe à 14 e- très réactif (qui peut être stabilisé par une molécule de solvant) puis A.O. de H_2 , complexe π -oléfinique, insertion et E.R. de l'alcane.

Ce catalyseur est très réactif \rightarrow la vitesse de réaction varie en fonction des oléfines selon i) la présence d'un groupement fonctionnel à proximité de C=C et ii) du degré de substitution du fragment C=C. Un groupement polaire peut accélérer la catalyse en assistant la coordination de l'oléfine au rhodium. Les diènes conjugués réagissent moins vite. L'hydrogénation d'une C=C internalisée ou d'alcène substitué est plus lente. Enfin, les alcènes de configuration *Z* sont plus rapides à hydrogéner que les *E*.

Exemple de vitesses relatives de réaction :

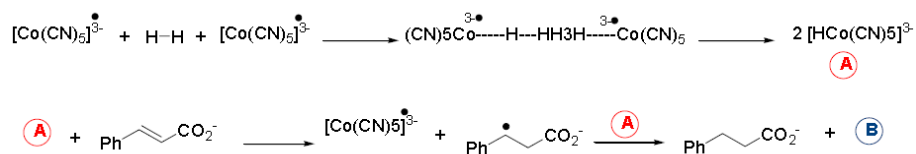
 OEt	1.8	 C_4H_9	1.0
 Ph	2.6	 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	0.75
 OH	3.4	 $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}=\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$	0.54
 CN	14.7	 $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}=\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$	0.17

Ce catalyseur est compatible avec diverses fonctions : cétone, ester, acide carboxylique, nitrile, nitro, éther.

X

- AO binucléaire

→ 1942, Igushi : Le mécanisme est basé sur l'activation de H₂ par un complexe à 17 e- [Co(CN)₅]³⁻ servant de réservoir d'atomes d'hydrogène. Ces atomes sont transférés un à un par l'hydrure de cobalt (18 e-) sur l'oléfine. On a un mécanisme radicalaire qui nécessite que le radical organique formé intermédiaire soit stable (ex. radical benzyle) → nécessité d'une oléfine activée.

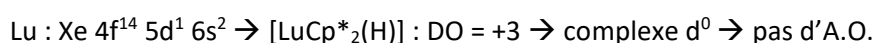


Le dihydrogène est activé homolytiquement par un complexe paramagnétique ou encore le cobalt active le dihydrogène par une A.O. binucléaire. Une fois que **A** a été formé, un atome H[•] est transféré au substrat dans une 2^{ème} étape (une réaction qui ne nécessite pas de site vacant sur le métal mais nécessite au radical qui se forme d'être relativement stable). Dans une dernière étape, le radical alkyle arrache un radical H[•] sur le complexe hydrure pour donner l'alcane et régénérer **B**.

1.1.2.2 Mécanisme par métathèse de liaison sigma

- Mécanisme homolytique

Ce mécanisme fait intervenir des complexes de lanthanides tels que [LuCp*₂(H)] qui sont très efficaces pour l'hydrogénation des oléfines terminales.



La métathèse de liaison σ peut être vue comme un échange concerté entre une liaison σ métal-ligand et une liaison σ d'un substrat. Cette réaction procède via une cycloaddition [2σ + 2σ]. Comme c'est un processus concerté, l'étape formelle de cycloaddition est un état de transition plutôt qu'un intermédiaire. Ainsi les réactions qui procèdent par une métathèse de liaison σ vont favoriser les

substrats qui ont des orbitales plus favorables pour être engagées dans une liaison covalente malgré la contrainte géométrique de l'état de transition à 4 centres.

X

Coordination et insertion de l'oléfine dans la liaison M-H → complexe M-alkyl

Addition de H₂ pour donner un complexe intermédiaire de H₂ qui évolue en alcane et M-H par métathèse de liaison σ. Seule la dernière étape du cycle est irréversible.

Quelques exemples :

X

La plupart des groupements protecteurs des alcools est tolérée sauf les acétates allyliques et les chlorures allyliques qui inhibent la catalyse.

X

Pour des alcènes 1,1-disubstitués, donc plus encombrés, il faut un complexe moins contraint stériquement (à base de samarium Cp*₂SmCH(TMS)₂ ou d'ytterbium Cp*₂YbCH(TMS)₂) qui permet à ces substrats de réagir efficacement et parfois même avec de très bonnes diastéréosélectivités.

X

- Mécanisme hétérolytique

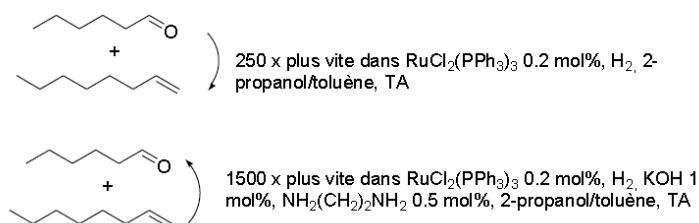
Cette voie est similaire au mécanisme vu avec le catalyseur de Wilkinson. Le complexe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [ruthénium (II) dichlorotris triphénylphosphine] évolue pour donner $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$ qui est l'entité catalytiquement active. Ce complexe est formé par une activation hétérolytique de H_2 pour donner un complexe H_2 acide intermédiaire. Ce dernier est déprotonné soit par un ligand Cl très basique soit par une amine extérieure pour donner **A**.

X

Ce mécanisme permet d'obtenir le même produit que celui qui aurait été formé par une voie impliquant A.O. et E.R. mais en évitant le passage par un ruthénium au degré d'oxydation +IV qui n'est pas un état stable du Ru. Quand la molécule comporte plusieurs oléfines, la C=C la moins encombrée sera hydrogénée préférentiellement.

X

Dans l'exemple ci-après, la base jouerait un rôle dans le cleavage hétérolytique de H_2 qui serait facilité. Ainsi, la chimiosélectivité inversée pourrait être due dans un premier lieu à l'addition de la 1,2-diamine.



La réduction des alcynes par **A** en Z-alcènes se fait à une vitesse d'environ 0.1 fois celle des alcènes. Le complexe $[\text{RuH}(\text{PMe}_2\text{Ph})_5] \cdot \text{PF}_6$ réduit sélectivement les alcynes internes et terminaux sans toucher les alcènes.

1.2 Hydroélémentation

X

1.2.1 Hydrosilylation

- Cas des alcènes

X

X

Cependant, certains phénomènes [comme une période d'induction avec certains (pré)- catalyseurs ou avec la formation de vinylsilanes] ne sont pas expliqués par ce mécanisme. Un second mécanisme, dit de Chalk-Harrod modifié, a été proposé et passe par l'insertion de l'alcène dans la liaison M-Si suivie de l'E.R. de C-H.

X

Le catalyseur de Speier (acide chloroplatinique) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ donne la même régiosélectivité que le catalyseur de Wilkinson-Osborn. Il permet aussi l'isomérisation d'oléfines internes en oléfines terminales. La différence majeure entre les deux catalyseurs est que le catalyseur de Speier permet l'hydrosilylation d'oléfines cycliques :

X

Le palladium (II) peut également permettre des réactions d'hydrosilylation en présence de ligands phosphines. La vitesse de réaction dépend de la nature des phosphines : $\text{PPh}_3 > \text{PEt}_3 > \text{PBu}_3 > \text{PCy}_3$.

- Cas des alcynes

En général, l'hydrosilylation des alcynes n'est pas très régio- et stéréosélective. Mais cette réaction conduit de façon préférentielle à la formation de vinylsilanes terminaux (dans le cas des alcynes terminales) et de configuration (*E*).

1.2.2 Hydroboration

X

1.2.3 Hydrocyanation

La réaction d'hydrocyanation est importante en chimie organique puisque les nitriles sont des précurseurs des acides carboxyliques et des amines.

La réaction est catalysée par NiL_4 (complexe à 18 e-) avec $L = P(o\text{-tolyl})_3$. Il y a d'abord dissociation d'un ligand phosphite puis A.O. de HCN, puis la perte d'un second ligand pour donner le complexe catalytiquement actif à 16 e-.

X

Problème : contrôle de la régio- et stéréosélectivité → utilisation des ligands

X

DuPont de Nemours : préparation industrielle du nylon 6,6 par hydrocyanation du butadiène pour donner l'adiponitrile et l'acide adipique :

X

1.3 Isomérisation des oléfines

L'isomérisation peut avoir lieu par migration de la double liaison. Il existe deux mécanismes organométalliques :

1.3.1 Mécanisme par insertion β -élimination

X

X

- Exemple des cyclopenténones substituées :

X

- Exemple avec les alcools allyliques :

X

- Exemple de l'hydrocyanation : Procédé Dupont adiponitrile

X

1) Le mécanisme est analogue à celui de l'hydrocyanation, excepté que l'insertion du butadiène dans la liaison Ni-H génère un intermédiaire allyle. L'élimination réductrice conduit ensuite au 2 régioisomères linéaire et branché (ratio de 2:1). Il est à noter ici, que l'E.R. est réversible, car on forme des cyanures d'allyles.

X

2) L'isomérisation des pentenenitriles : L'isomérisation de (II), pour former le pent-4-ènenitrile (IV) est accomplie avec un complexe hydridonickel cationique, obtenu par la réaction de $[\text{NiH}(\text{CN})\text{L}_3]$ avec un acide de Lewis (LA) comme ZnCl_2 ou BPh_3 . L'isomérisation de II en IV est sous contrôle cinétique. Le pent-2-ènenitrile (V) est plus stable thermodynamiquement (dû à la conjugaison), mais est formé très lentement. Due à la réversibilité de l'étape de ER ($\text{I} \rightleftharpoons \text{II/III}$), l'isomérisation du nitrile branché en linéaire s'effectue en parallèle de l'isomérisation de la double liaison des dérivés nitriles linéaires (> 90 %). Ce ratio peut être encore amélioré en utilisant des ligands phosphites bidentates.

X

3) Hydrocyanation des pentènenitriles : La troisième étape implique l'hydrocyanation du mélange des isomères (II) et (IV), qui conduit à l'adiponitrile (VI) et à ses produits secondaires (VII) et (VIII). Le mécanisme correspond à l'hydrocyanation des mono-oléfines.

X

Malgré la plus grande stabilité thermodynamique de (II)/(IV), l'encombrement des ligands et la demande stérique des acides de Lewis empêche la formation du complexe cyano(isoalkyl)nickel(II), menant à la formation très majoritaire de (VI) (> 90%).

1.3.2 Mécanisme par activation C-H allylique

X

X

2 Transformation des alcènes et alcynes

2.1 Polymérisation des oléfines (Ziegler-Natta)

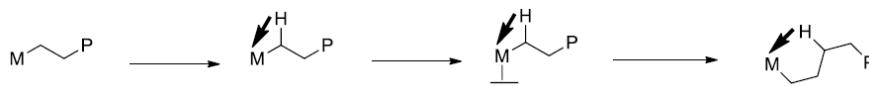
Réaction qui consiste en une insertion migratoire 1,2- dans les liaisons métal-carbone. Réaction qui utilise souvent un mélange hétérogène de TiCl_3 et Et_2AlCl ; très utilisée au niveau industriel (découverte par Ziegler et Natta). Le mécanisme n'est pas encore connu mais supposé à partir de diverses études.

Autre catalyseur : $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{AlCl}$

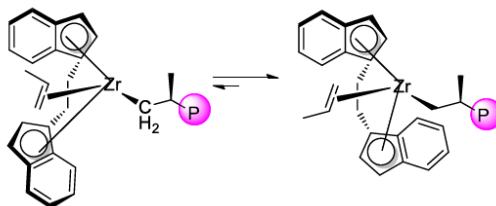
Cosse proposa que la liaison Ti-Et formée à la surface de TiCl_3 lors de l'alkylation de TiCl_3 par Et_2AlCl subit l'insertion de l'oléfine précoordinée :



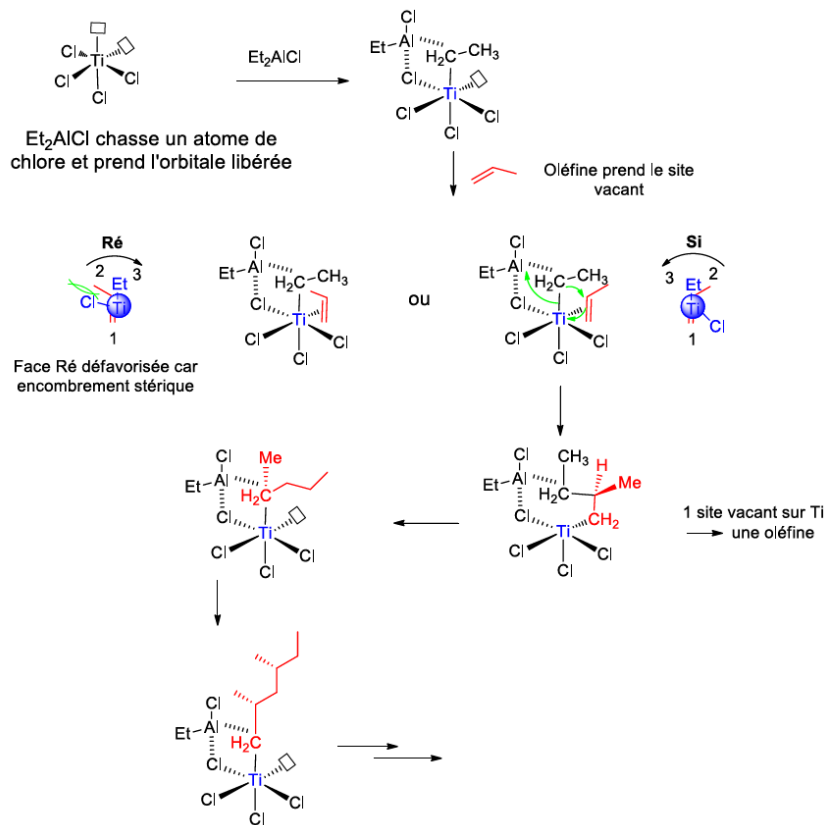
Ce mécanisme a été validé par Watson qui a découvert un initiateur soluble $[\text{LuCp}^*_2\text{CH}_3]$. Dans ce type de réaction, il existe un bon contrôle de la stéréochimie via l'intervention d'une liaison C-H agostique. Dans les complexes responsables de la polymérisation, le métal est très souvent insaturé et capte alors la liaison σ C-H du carbone en α . Si le complexe est d^0 , l'A.O. de la liaison C-H ne peut avoir lieu et la liaison agostique présente tout au long du mécanisme peut influencer sur la stéréochimie.



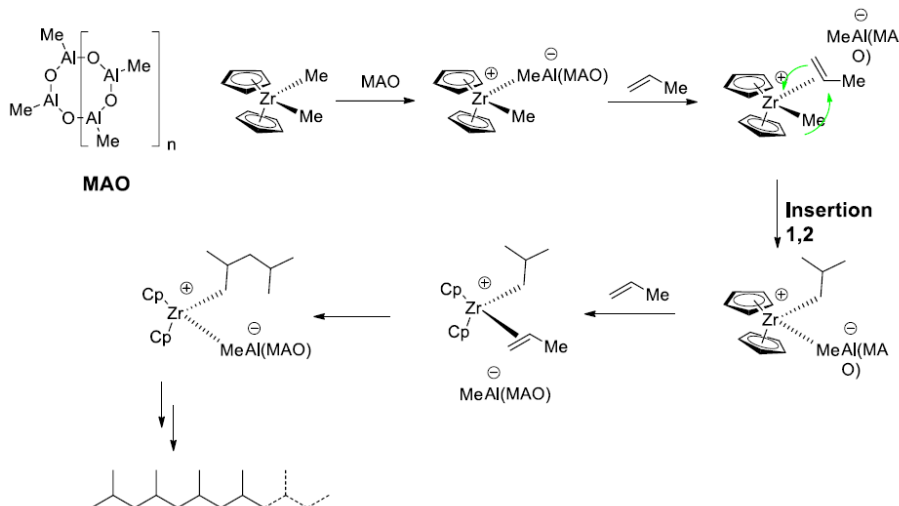
De plus, les contraintes stériques qu'imposent les ligands à la coordination de l'oléfine influent sur la stéréochimie ou la tacticité du polymère. Par exemple, avec les initiateurs bis-indenylzircocènes, la stéréosélectivité est due à l'orientation privilégiée du ligand propène :



- TiCl_3 et Et_2AlCl : polymère isotactique



- ZrCp_2Me_2 et MAO (méthylamino oxane) : formation d'un complexe cationique



- Catalyse au vanadium : principe identique, mais cette fois la lacune change de position à chaque monomère → polymère syndiotactique (alterné).

2.2 Métathèse des alcènes, alcynes et cycloalcènes

2.2.1 Généralités

X

X

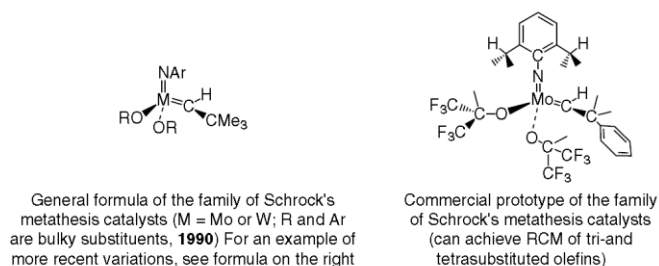
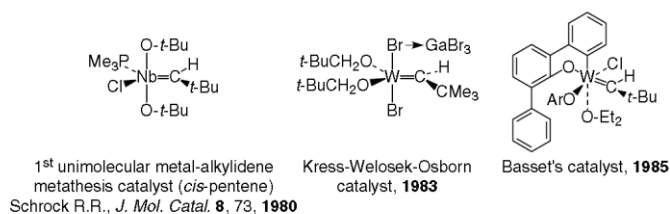
- Historique :

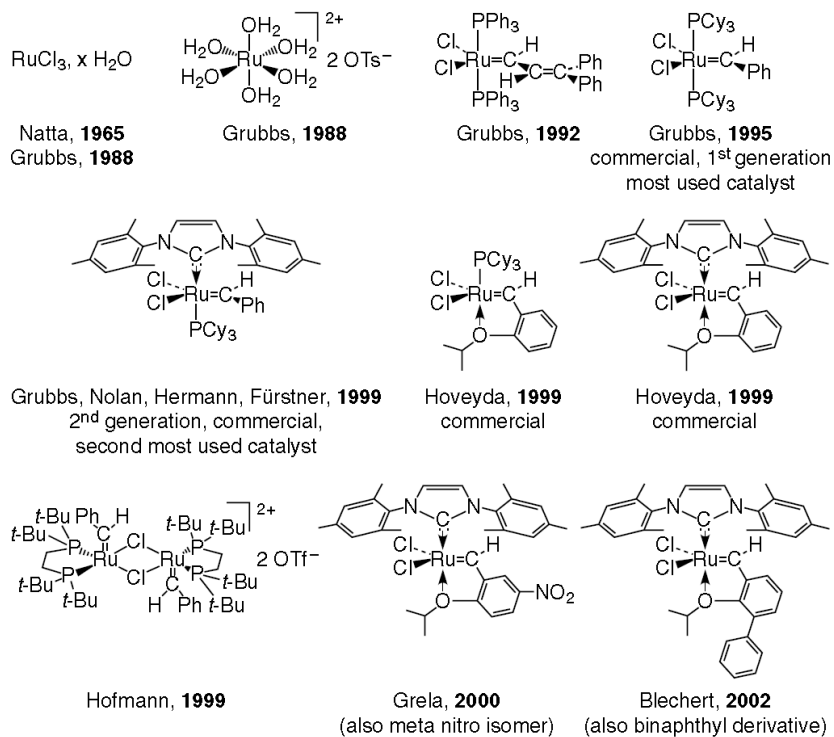
- 1964 : Banks, découverte de la réaction de métathèse d'oléfines (catalyseurs hétérogènes [Mo(CO)₆] ou [W(CO)₆] sur alumine ou Re₂O₇ sur silice).
- 1971 : Mécanisme proposé par Chauvin faisant intervenir des entités métal-carbène et des métallacyclobutanes. Les métallacyclobutanes, de topologie symétrique, peuvent subir le glissement horizontal (retour en arrière) ou vertical (métathèse). Les nouvelles entités métal-carbène formées sont des entités catalytiques actives de métathèse : ils réagissent sur l'oléfine de la même façon que le métal-carbène de départ pour donner les oléfines résultant au bilan de la métathèse. Ce mécanisme est maintenant universellement reconnu :

X

- 1975 et 1980 : 1^{er} complexe métal-alkylidène isolé (Ta=C), Schrock ; 1^{ère} vérification du mécanisme de Chauvin.
- 1990 : 1^{er} complexe Mo-alkylidène catalyseur de métathèse, Schrock
- 1992 et 1995 : 1^{er} complexe Ru=carbène catalyseur de métathèse (commercial), Grubbs.
- 1993 : 1^{er} complexe Mo-alkylidène chiral pour la métathèse énantiosélective, Schrock, puis Grubbs (Ru) en 1998.

- Evolution historique des catalyseurs :





Historic progression of the family of unimolecular ruthenium metathesis catalysts derived from Grubbs commercial 1st generation benzylidene catalyst $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$. These benzylidene catalysts are tolerant to a large variety of organic functional groups in metathesis. Analogs are known with the saturated heterocyclic carbene ligand.

- Les différentes réactions de métathèse :

X

- Généralités sur les carbènes :

X

2.2.2 Métathèse des alcènes

2.2.2.1 Intermoléculaire : métathèse croisée (cross metathesis CM)

- Caractéristiques : Réactions dans des conditions douces de température, compatibilité avec de nombreux groupements fonctionnels, sélectivité du catalyseur

X

- Mécanisme :

X

X

Les expériences en cinétiques et calculs théorique ont montré qu'en premier lieu, un ligand phosphine se dissocie du complexe avant la complexation de l'oléfine, via un mécanisme dissociatif. Le mécanisme associatif n'a pas lieu. A partir du complexe *cis*-carbène(oléfine)ruthénium(II), un nouveau complexe ruthénacyclobutane est formé via une cycloaddition [2+2] (Ru(IV)). La réaction se poursuit par une rétro-[2+2].

- Exemples

X

2.2.2.2 Métathèse de diènes acycliques : RCM (Ring Closing Metathesis) et ADMET (Acyclic Diene Metathesis polymerisation)

- Mécanisme

X

X

Ces réactions sont catalysées par les mêmes catalyseurs. Le ratio RCM/ADMET peut être influencé par différents paramètres : des solutions diluées et la formation de cycles à 5 ou 6 chaînons non-tendus sont en faveur de la RCM. Il est difficile de synthétiser des oléfines tétrasubstituées par RCM (une solution = relay RCM).

- Exemples

X

- Effets du catalyseur

X

- Effets du substrat

X

2.2.2.3 Polymérisation par métathèse des oléfines cycliques (ROMP : Ring Opening Metathesis Polymerization)

X

- Mécanisme :

X

2.2.3 Métathèse des énynes et des alcynes

2.2.3.1 Métathèse des énynes

- Mécanisme

X

1) De façon similaire à la métathèse d'oléfine, la réaction commence par la formation du complexe alkylidène à 14e-.

2) La coordination de l'alcyne conduit à la formation du complexe alcyne-alkylidène.

3) La réaction se poursuit par l'insertion de l'alcyne dans la liaison Ru=C conduisant au complexe carbène vinylique. Apparemment, il n'y a pas la formation d'un intermédiaire ruthénacyclobutène. Cependant, dans le cas de la métathèse de l'acétylène avec l'éthylène, des calculs théoriques indiqueraient la formation d'un équivalent du ruthénacyclobutène comme état de transition possible.

4) La suite du mécanisme (association de l'oléfine, cycloaddition-[2+2], retro-cycloaddition) correspond au mécanisme normal de la métathèse d'oléfine, à la différence que l'on part d'un complexe carbène-vinylique. Actuellement il est difficile de savoir qu'elle est l'étape déterminante de la vitesse de la réaction, sachant que cela semble dépendre des natures de l'oléfine et de l'alcyne misent en jeu.

- Exemples

X

2.2.3.2 Métathèse des alcynes

La métathèse a été appliquée à des alcynes dissymétriques, en utilisant des complexes hétérogènes comme MoO₃ ou WO₃, puis exemplifiée en catalyse homogène.

X

- Mécanisme

X

X

- Exemples

X

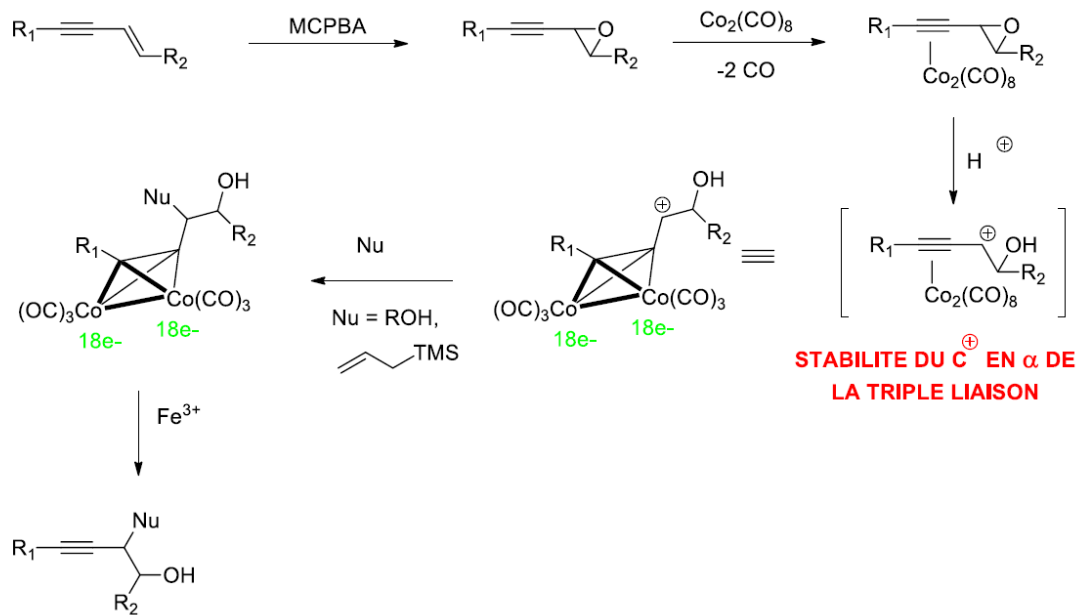
2.2.3.3 Polymérisation des alcynes

Il est aussi possible de catalyser la polymérisation des alcynes au moyen de métaux-alkylidènes ou métaux-alkylidynes. Les mécanismes font intervenir des métallacyclobutènes ou métallacyclobutadiènes de la même façon que la métathèse des alcènes et la polymérisation des cycloalcènes fait intervenir des métallacyclobutanes. Ainsi, le carbyne de Schrock (voir plus haut) initie aussi la polymérisation de l'acétylène et des alcynes terminaux, plutôt qu'il ne catalyse leur métathèse. En effet, les molécules d'alcyne vrai successives s'insèrent dans une liaison M-C du métallacyclobutadiène intermédiaire.

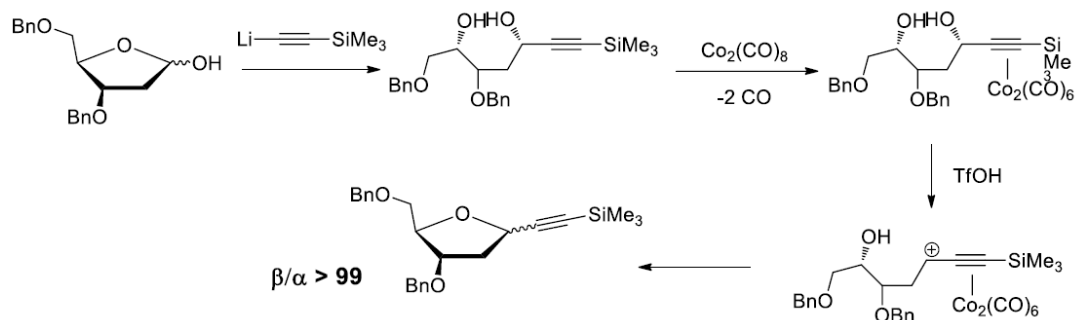
2.3 Réaction de Nicholas (stœchiométrique)

La protection des triples liaisons par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a été mise à profit dans la **réaction de Nicholas** sur les alcynes. Le complexe dinucléaire de cobalt réagit avec des nucléophiles ou électrophiles. Dans une dernière étape, la triple liaison est déprotégée par Fe^{3+} .

- Mécanisme



- Exemples



2.4 Réaction de Vollhardt

X

De nombreux métaux ont été utilisés : Ni, **Co**, **Rh**, Fe, Ir, Zr, Ti, Pd, **Ru**

Ni(cod) ₂ (Reppe)	CpCo(CO) ₂ (Vollhardt)	RhCl(PPh ₃) ₃ (Stevenson)	CpRuCl (Yamamoto)
---------------------------------	--------------------------------------	---	----------------------

- Mécanismes

1) Au préalable, le pré-catalyseur doit être capable de coordonner deux alcynes et avoir des degrés d'oxydation n et n+2 stables. CpCo(CO)₂ = catalyseur de Vollhardt nécessite une activation avec hv (ou Δ) avant utilisation, pour déplacer les ligands CO.

2) Couplage oxydant du cobalt avec un des deux ligand alcyne, puis insertion dans le second, menant au cobaltcyclopentadiène(III). La formation du cobaltcyclobutadiène par élimination réductrice de l'intermédiaire cyclopentadiène de cobalt est possible, mais cette espèce est totalement inactive dans le cycle catalytique.

3) Deux voies sont possibles en fin de mécanisme : **voie A** qui fait intervenir un processus de cycloaddition [4+2] de Diels-Alder, **voie B** qui fait intervenir l'insertion de l'insaturation dans le métallacycle et l'élimination du métal.

X

- Cas des diynes : réaction intra- et intermoléculaires

X

- Exemples

X

X

3 Réactions de carbonylation et carboxylation

Les réactions de carbonylation et carboxylation impliquent l'insertion de CO dans une liaison métal-alkyle. Cette entité métal-alkyle provient soit de l'A.O. d'un halogénure (RX) (Monsanto), soit de l'insertion d'une oléfine dans une liaison métal-hydrure (oxo, Reppe,)

3.1 Carbonylation (Monsanto)

- Généralités

La méthode la plus économique pour produire AcOH est la transformation du MeOH par carbonylation : plusieurs millions de tonnes annuelles. Dans le procédé Monsanto, le catalyseur $[\text{RhI}_3, n\text{H}_2\text{O}]$ ou $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ est accompagné d'un co-catalyseur HI qui transforme MeOH en MeI.

X

L'espèce catalytique active est $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^- + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{I}^-$. MeI subit une A.O. sur le Rh(I) avec formation de la liaison Rh-Me dans laquelle vient s'insérer CO. Enfin, ER d'iodure d'acétyl puis hydrolyse en AcOH et régénération du catalyseur HI. Il existe un couplage entre une catalyse métallique et une catalyse acide.

X

- Cycle catalytique

X

3.2 Pausand-Khand

- Généralités

La réaction de Pauson Khand est une réaction 3 composés : elle couple un alcène, un alcyne et CO. C'est une condensation [2+2+1] formant une cyclopenténone par un mécanisme non encore élucidé. Le dicobaltoctacarbonyl forme avec les alcynes des complexes très stables : la complexation peut être utilisée comme groupement protecteur des alcynes avec un changement total de l'hybridation des atomes de la triple liaison au cours de la formation du complexe.

X

- Mécanisme

X

- Exemples

X

3.3 Hydroformylation (procédé oxo)

Hydroformylation des alcènes pour donner des aldéhydes :

X

Réaction découverte par Roelen en 1938 ; le catalyseur porte toujours le nom de Roelen : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (espèce active $[\text{CoH}(\text{CO})_3]$ sous pression de H_2 et de CO) ou bien surtout $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ dans PPh_3 fondu (100 °C, 50 atm). PPh_3 stabilise l'entité catalytiquement active et encombre la sphère de coordination du métal pour favoriser l'insertion de l'alcène conduisant à l'isomère linéaire de façon préférentielle.

X

- Pour améliorer la sélectivité (\searrow de l'isomère ramifié), on \nearrow l'encombrement stérique sur le métal : $\text{HRh}(\text{CO})_4 \rightarrow$ pas de sélectivité ; $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3 \rightarrow$ sélectivité 30/1 : linéaire/ramifié.
- Dans la catalyse au cobalt, l'entité catalytiquement active à 16e- $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ est générée par A.O. binucléaire de H_2 produisant $\text{HCo}(\text{CO})_4$ puis perte réversible d'un ligand CO par chauffage.
- Dans la catalyse au rhodium, les complexes $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ sont convertis en hydrure $\text{HRh}(\text{CO})_4$ puis $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ sous pression du mélange $\text{H}_2 + \text{CO}$ en présence de PPh_3 . L'entité catalytiquement active à 16e- est formée par perte réversible d'un ligand PPh_3 .
- La formation du complexe à 18e- $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2(\text{COC}_2\text{H}_4\text{R})]$ après l'insertion-1,1 de CO conduit à une espèce catalytique non active électroniquement saturée, qui peut diminuer l'activité catalytique (réservoir), car incapable de faire l'addition oxydante de H_2 .

3.4 Carboxylation

- Mécanisme

Réaction de Reppe et les réactions apparentées au procédé oxo : insertion de l'oléfine dans la liaison M-H. L'entité M-alkyle migre sur un CO pour donner un acyle qui est capté par un nucléophile :

X

- Exemples

X

X

Dans ces conditions de T et P : réaction du gaz à l'eau permet de former le H₂ nécessaire à faire l'espèce active :

X

4 Réaction Pallado-catalysées

4.1 Introduction

4.1.1 Généralités

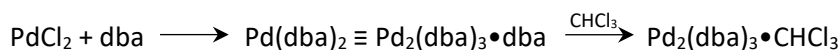
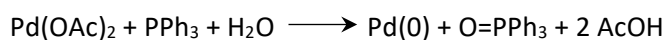
- Le palladium a été découvert en 1803 par Wollaston (raffinement du platine). Source : Afrique du Sud, Russie. Utilisation : industrie électronique, industrie automobile. Utilisation en chimie organique : procédés industriels
- Le Pd appartient au groupe 10 : Configuration électronique $4d^{10}$, nombre de coordination : NC = $(18-10)/2 = 4$ sites, degrés d'oxydation les + courants : Pd(0), Pd(II). Les sels $PdCl_2$ et $Pd(OAc)_2$ commerciaux sont les points de départ des catalyseurs Pd(II) et Pd(0).

4.1.2 Préparation des sels de Pd(II) et Pd(0)

- Sels de Pd(II) : $PdCl_2$ stable, peu soluble dans les solvants organiques, $Pd(OAc)_2$ stable, soluble dans les solvants organiques. Préparation des complexes solubles :



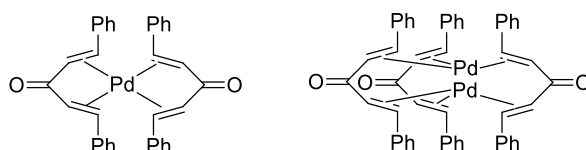
- Sels de Pd(0) : Préparation à partir de sels de Pd(II).



- Utilisation des sels de Pd(0) :

Sels commerciaux :

- $Pd(PPh_3)_4$: jaune, sensible à l'air et la lumière, $18e^-$
- $Pd(dba)_2$: violet ($18 e^-$), équivalent à $Pd_2(dba)_3$, $16e^-$ (dba : dibenzylidèneacétone, joue le rôle de ligand monodentate (L), le Pd est ligandé à 3 doubles liaisons.



Utilisation en catalyse :

- $Pd_2(dba)_3 + n PPh_3 \longrightarrow 2 Pd(PPh_3)_n + 3 dba$
- monophosphines : PPh_3 , PBu_3 , PCy_3
- diphosphines : $dppe$, $dppp$, $dppb$.

4.1.3 Chimie du palladium

4.1.3.1 Généralités

- Formation de liaisons C-C par différentes possibilités. Aucun autre métal n'offre de telles possibilités.
- Tolérance des complexes du Pd vis-à-vis d'autres groupes fonctionnels (C=O, OH libre...).
- Catalyseurs peu sensibles à l'oxygène et à l'humidité ou même aux acides (comparés par exemple au Ni(0)). Les catalyseurs contenant des phosphines nécessitent tout de même quelques précautions.

- Pd : métal non toxique, métal noble mais beaucoup moins que Rh, Pt, Os.
- Basée sur deux types d'intermédiaires :

X

- Deux types de réactions :

X

X

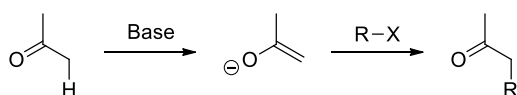
4.1.3.2 Substitutions nucléophiles à l'aide des complexes η^3 -allyles du Pd

Réaction sur un alcène : substitution en α . La double liaison a un caractère qui devient électrophile dans le complexe η^3 -allyle.

X

Impossible en chimie organique classique (addition électrophile (H^+ , Br_2 , R^+ , ...) sur un alcène).

Analogie : substitution en α de $C=O$.



4.1.3.3 Synthèse des complexes η^3 -allyles du Pd

Plusieurs méthodes peuvent conduire à ces complexes :

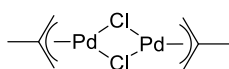
- **1^{ère} méthode** : Synthèse à partir des alcènes

X

Complexe dimère cristallin $[(allyl)PdCl]_2$: Pd(II), d^8 , plan carré. :



Autre exemple : $[(methallyl)PdCl]_2$:



X

X

Activation d'alcènes : formation de dimère, mais coupure possible du dimère en présence de ligands.

X

Autres sels de Pd(II) : PdCl₂, Pd(OAc)₂, Pd(OCOCF₃)₂, Na₂PdCl₄.

- **2nde méthode** : Réaction des diènes conjugués.

X

- **3^{ème} méthode** : Transmétallation.

X

- **4^{ème} méthode** : Insertion dans la liaison C-X.

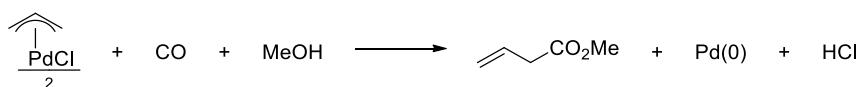
X

4.2 Tsuji-Trost

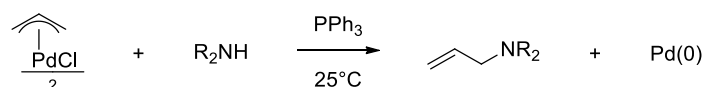
4.2.1 Introduction

Réactions stœchiométriques : Tsuji, 1963

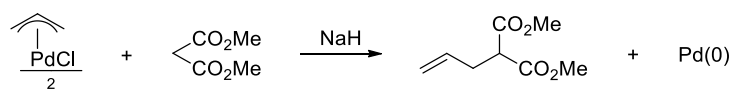
- Carbonylation :



- Amination :



- Alkylation par des méthylènes activés ($\text{CH}_2\text{EE}'$) : E, E' = CO_2R , SO_2Ph , CN ($\text{pK}_a = 10\text{-}13$)



Bilan des réactions stoechiométriques :

X

Réactions catalytiques : Tsuji-Trost, 1970

X

4.2.2 Substitution Nucléophile catalysée par le Pd(0)

X

Ex : alkylation catalysée par les complexes du Pd(0) :

- catalyse en milieu basique

X

- Catalyse en milieu neutre

X

4.2.3 Mécanisme général

X

Chemins réactionnels :

Départ d'un complexe Pd(0) comme pré-catalyseur, échange de ligands et association de l'oléfine sur le Pd(0). Addition oxydante sur le dérivé allyle générant un complexe neutre $[(\eta^3\text{-allyl})\text{Pd}(\text{II})]$. Substitution du ligand anionique X^- par un ligand L ce qui conduit au complexe cationique $[(\eta^3\text{-allyl})\text{Pd}(\text{II})]$. Tandis que le complexe neutre est relativement inerte vis-à-vis des nucléophiles, le complexe cationique (due à la plus grande électrophilie du Pd) est lui très réactif.

Nucléophiles stabilisés : Addition nucléophile. Le C-nucléophile mou réagit dans une réaction d'addition intermoléculaire avec formation d'une nouvelle liaison C-C, formant un complexe oléfine-Pd(0).

Un C-nucléophile dur (Zn, B, Sn alkyles, aryles) se transfère directement sur le Pd(II) et réagit par transmétallation. Cette étape est suivie d'une réaction d'élimination réductrice avec la formation de la nouvelle liaison C-C pour donner le produit final coordonné au Pd(0).

Dissociation de l'oléfine du complexe de Pd(0), suivie de l'addition oxydante du Pd(0) avec un nouveau dérivé allyle, ce qui permet de régénérer le complexe catalytique.

4.2.4 Sélectivité

Sur un complexe π -allylique substitué, problèmes de régio- et stéréosélectivités.

4.2.4.1 Géométrie des complexes η^3 -allyles du Pd

X

4.2.4.2 Stéréosélectivité

Ces réactions sont hautement stéréosélectives. Toutefois les règles énoncées sont générales mais non absolues ! Il existe des exceptions.

- Règles :

X

- Exemples :

X

X

4.2.4.3 Régiosélectivité

- Généralités :

X

- Effets stériques :

X

- Effets électroniques
 - Cas du substrat allylique portant un groupement donneur :

X

- Cas du substrat allylique portant un groupement électroattracteur :

X

- Effets du ligand
 - Effet électronique : plus les ligands sont électroattracteurs plus on va favoriser un état de transition type S_N1 et l'alkylation se fera préférentiellement sur le « carbocation ».
 - Effet stérique : l'encombrement stérique sur un ligand favorise l'état de transition où le substituant sur le fragment allyle est localisé en *trans* de la partie encombrée du ligand. L'addition du nucléophile se fait donc aussi en *trans* de la partie encombrée du ligand.

X

- Cas où le substrat allylique porte 2 groupements partant :

X

4.2.5 Applications

4.2.5.1 Groupement protecteur

- Groupement allyloxycarbonyle : pour libérer l'amine ou l'alcool et piper l'allyle par un nucléophile.

X

- Exemples

X

X

4.3 Carbonylation

4.3.1 Généralités

La réaction de carbonylation est la réaction d'un halogénure vinylique ou arylique en présence de Pd(0), de CO et d'un nucléophile (H₂O, alcool, amine...).

X

4.3.2 Mécanisme

X

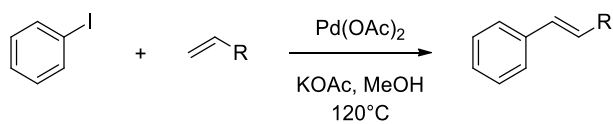
4.3.3 Exemples

X

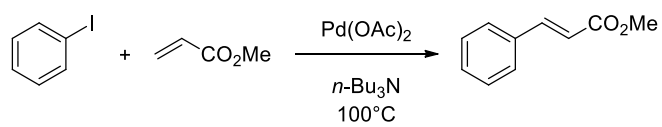
4.4 Mizoroki-Heck

4.4.1 Historique

- 1971 : Mizoroki



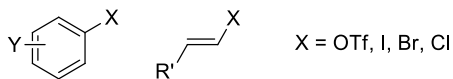
- 1972 : Heck



4.4.2 Généralités

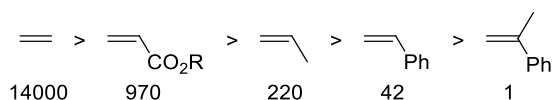
X

- Nature du dérivé halogéné :



- Réactivité I > OTf > Br >> Cl (vis-à-vis de l'addition oxydante)
- Réactivité plus grande si Y est un groupement électroattracteur

- Nature de l'alcène : Importance de l'effet stérique



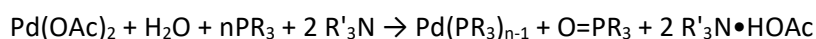
- Nature du catalyseur :
 - Pd(0) : Pd(dba)₂ + phosphine
 - Pd(II) + phosphine
- Nature de la base :
 - Minérale : K₂CO₃
 - Organique : Amine (Et₃N, (iPr)₂NEt)

4.4.3 Mécanisme

X

1- La réaction de Heck commence par la formation de l'espèce active catalytique du complexe de Pd(0) et l'addition oxydante subséquente de l'halogénure d'aryle.

Le Pd(II) est réduit in situ en Pd(0) actif, typiquement via l'oxydation d'un ligand phosphine :



2- L'oléfine se coordine au complexe ainsi formé puis s'insère dans la liaison σ -Pd-C pour former un complexe alkylpalladium(II).

3- β -H élimination/insertion : la β -H élimination conduit à la formation du produit et à un complexe hydridopalladium(II). Cette étape est réversible. A partir d'oléfine terminale (R'CH=CH₂), soit l'oléfine (E) thermodynamiquement plus stable R'CH=CHR ou CH₂=CRR' est obtenue. Les 2 étapes d'insertion/élimination procèdent de manière stéréocontrôlée à savoir une *syn*-addition et une *syn*-

élimination respectivement. De plus, la *syn*-élimination doit être précédée par une rotation autour de la liaison C-C pour que la liaison β -C-H soit *syn*-périplanaire à la liaison Pd-C.

4- Elimination réductrice : la coupure de HX avec une quantité stœchiométrique de base conduit à la régénération du catalyseur.

4.4.4 Exemples

- Réactivité des dérivés iodés et bromés :



- Réactivité des dérivés de triflates :



- Réactivité des dérivés chlorés :



- Synthèse d'alcènes substitués



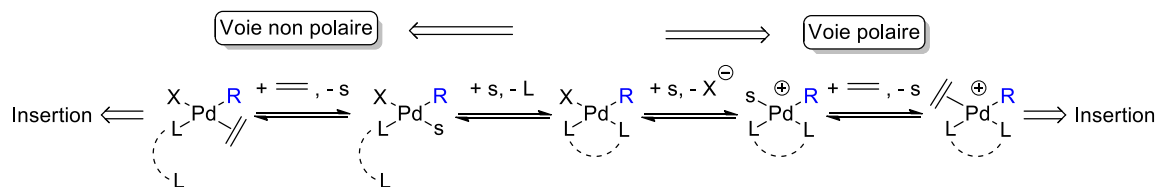
4.4.5 Réactivité des alcools allyliques



4.4.6 Régiosélectivité-Stéréosélectivité

De façon générale, le groupement R s'additionne sur l'atome de C le plus déficient en électron et l'alcène conjugué *E* est majoritaire.

Remarque : L'influence de l'anion (X^-) n'a pas été prise en compte dans le mécanisme précédent, pourtant il affecte l'activité, la régio- et la stéréosélectivité de la réaction. Les anions facilement clivables comme les triflates ou les halogénures conduisent en présence de sels d'argent à la formation de complexes cationiques (voie polaire). Les sels de Ag^+ et Tl^+ arrachent un halogénure du complexe de Pd formé par addition oxydante et rendent l'élimination réductrice au départ du complexe cationique probablement irréversible ce qui évite l'isomérisation des oléfines.



D'autre part la voie non polaire est favorisée avec des oléfines déficitaires en électrons (pauvres σ -donneur, bons π -accepteurs), alors que la voie polaire est favorisée par les oléfines riches en électrons (bons σ -donneur, pauvres π -accepteurs). La régiosélectivité de l'insertion dans la voie non-polaire est dominée par des facteurs stériques, tandis que pour l'autre voie, les facteurs électroniques dominent.

X

4.5 Sonogashira (1975)

4.5.1 Historique

- 1869 : Glaser

X

- 1955 : Cadiot-Chodkiewicz

X

- 1963 : Castro-Stephens

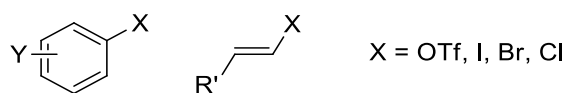
X

- 1975 : Sonogashira-Hagihara

X

4.5.2 Généralités

- Nature du dérivé halogéné :



- La réactivité augmente (vis-à-vis de l'addition oxydante) $\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} \gg \text{Cl}$ et $\text{Vinyl} > \text{Aryl}$
- La réactivité est plus grande si Y est un groupement électroattracteur.
- Nature de l'alcyne : alcyne vrai, R' très varié
- Nature du catalyseur : Pd(0) ou Pd(II) + phosphine / CuI (optionnel)
- Nature de la base :
 - Minérale : K_2CO_3
 - Organique : amine (Et_3N , Et_2NH , $i\text{-Pr}_2\text{NH}$)

4.5.3 Mécanisme

X

- cycle au cuivre :

Formation d'un complexe π -alcyne avec le cuivre cationique, ce qui rend le proton de l'alcyne vrai plus acide (E), ce qui mène en présence d'une base à la formation de l'acétylure de cuivre (F). Le composé (F) réagit ensuite avec le complexe de palladium (B) dans une réaction de transmétallation, avec régénération subséquente de l'halogénure de cuivre (G).

- cycle du palladium :

Le catalyseur inactif de palladium(II) est activé par réduction en complexe de palladium(0). Le complexe actif à 14 électrons de Pd(0)L₂ (A) réagit avec un halogénure d'aryle ou de vinyle par addition oxydante pour donner un complexe de Pd(II) intermédiaire (B) (étape cinétiquement limitante). Le complexe (B) réagit par transmétallation avec l'acétylure de cuivre (F), produit dans le cycle catalytique du cuivre, pour donner le complexe (C) et régénérer l'halogénure de cuivre. Les ligands organiques sont orientés en *trans* et sont convertis en *cis* via une réaction d'isomérisation *trans-cis* pour donner le complexe (D). Dans l'étape finale, le complexe (D) subit une élimination réductrice pour donner l'alcyne, avec la régénération de l'espèce de palladium active.

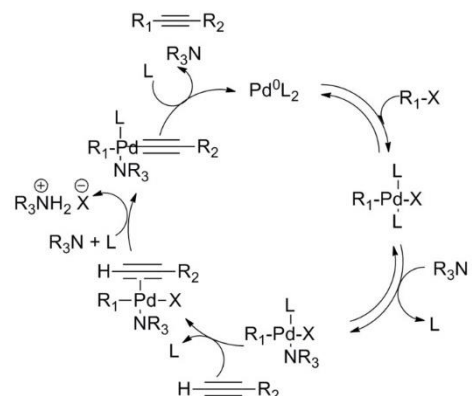
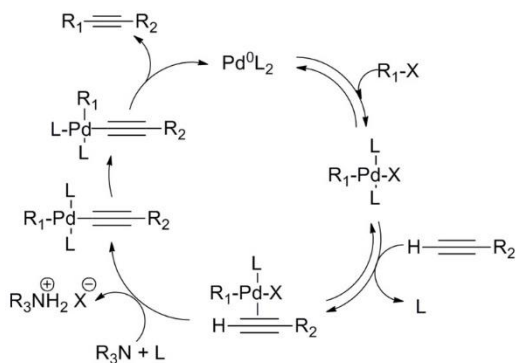
4.5.4 Exemples

X

X

4.5.5 Variantes sans cuivre

L'introduction du cuivre comme co-catalyseur augmente la réactivité, mais la présence de cuivre peut mener à la formation de dimère d'alcyne (Réaction de Glaser) dans des conditions oxydantes, d'où la nécessité de travailler dans des conditions inertes strictes. Des variations de la réaction de Sonogashira sans cuivre ont donc été développées pour éviter cette réaction parasite de dimérisation, mais le mécanisme reste encore un sujet de débat. La différence fondamentale entre ces 2 mécanismes est le rôle de l'alcyne ou de l'amine comme ligand le plus fort sur le complexe de palladium intermédiaire après l'étape élémentaire d'addition oxydante.

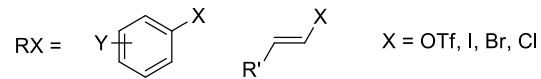


4.6 Suzuki-Miyaura (1979)

4.6.1 Généralités

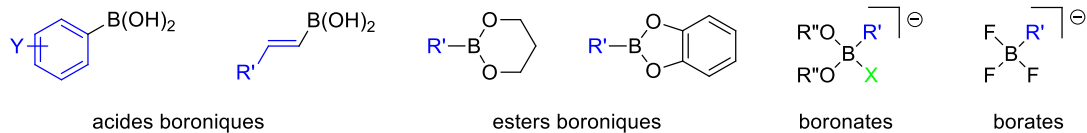
X

- Nature du dérivé halogéné :



Réactivité : $\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} \gg \text{Cl}$, et Y groupe électroattracteur > électrodonneur

- Nature du dérivé du bore : $R' =$ aryle ou alcényle



- Nature du catalyseur : Pd(0) ou Pd(II) + phosphines
- Nature de la base : Na_2CO_3 , KOH , NaHCO_3 , K_3PO_4 ... et Et_3N
- Avantages :
 - tolérance avec de nombreux groupements fonctionnels
 - dérivés du bore stables à l'air, l'eau et la chaleur, disponibles commercialement
 - réactions dans des conditions douces régio- et chimiosélectives
 - toxicité peu élevée
 - séparation facile des sous-produits inorganiques du bore

4.6.2 Préparation des organoboranes

- A partir de dérivés bromés : formation d'un Grignard

X

- A partir de dérivés aromatiques par orthométallation

X

- A partir de triflates d'aryles par catalyse au Pd

X

- A partir d'alcyne par réaction d'hydroboration

X

- A partir d'alcène par réaction d'hydroboration

X

4.6.3 Mécanisme

X

4.6.4 Exemples

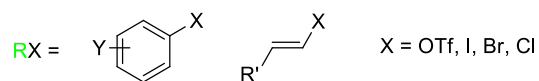
X

4.7 Stille (1979)

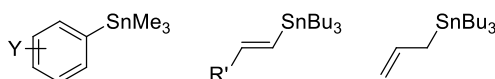
4.7.1 Généralités

X

- Nature du dérivé halogéné :



- réactivité $I > OTf > Br \gg Cl$ (vis-à-vis de l'addition oxydante)
- réactivité plus grande si Y est un groupement électroattracteur.
- Nature du dérivé de l'étain : $R' =$ aryle, alcényle, allyle



- Nature du catalyseur : Pd(0) ou Pd(II)
- Avantages :
 - tolérance avec de nombreux groupements fonctionnels
 - dérivés de l'étain stables à l'air et à l'eau, aux oxydants ($KMnO_4$, CrO_3) et aux nucléophiles (LAH, Grignards, Wittig...)
 - réactions dans des conditions douces régio- et chimiosélectives
- Désavantages :
 - toxicité des dérivés de l'étain
 - préparation parfois délicate et séparation difficile

4.7.2 Préparation des organostannanes

- A partir de dérivés halogénés par catalyse au Pd

X

- A partir de dérivés aromatiques par réaction d'orthoméallation

X

- A partir de dérivés carbonylés par réaction de type Wittig

X

- A partir des alcynes
 - par voie radicalaire par addition de Bu_3SnH

X

- par réaction d'hydrométallation

X

4.7.3 Mécanisme

X

4.7.4 Exemples

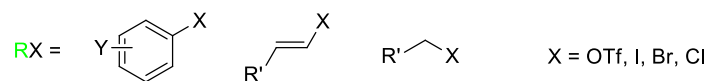
X

4.8 Hiyama (1988)

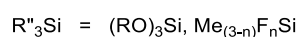
4.8.1 Généralités

X

- Nature du dérivé halogéné :



- réactivité $I > OTf > Br \gg Cl$ (vis-à-vis de l'addition oxydante)
- réactivité plus grande si Y est un groupement électroattracteur.
- Nature du dérivé organosilane : R' = aryle, alcényle, alcynyle, allyle, alkyle



- Nature du catalyseur : Pd(0) ou Pd(II)

4.8.2 Préparation des organosilanes

- A partir d'un halosilane ou un cyclosiloxane par réaction avec un réactif organométallique :

X

- A partir d'un alcyne par une réaction d'hydrosilylation :

X

- A partir d'halogénure d'aryle et d'un silane par catalyse avec des métaux de transition :

X

4.8.3 Mécanisme

X

Due à sa grande stabilité et à sa faible réactivité, la liaison Si-C nécessite une activation, comme dans le cas de la liaison B-C dans la réaction de Suzuki. Pour faciliter l'activation de la liaison Si-C, l'exceptionnelle stabilité de la liaison Si-F ($\Delta H = 565$ kJ/mol) est utilisée par l'addition en quantité stœchiométrique d'ions fluorures (comme KF, *n*-Bu₄NF). Le dérivé pentacoordiné fluoroorganosilicate ainsi formé, devient le réactif actif dans la réaction de transmétallation avec le complexe de palladium.

4.8.4 Exemples

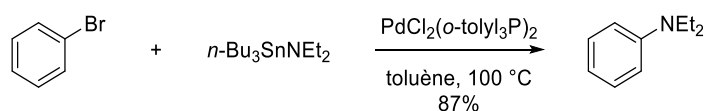
X

4.9 Additions d'hétéroatomes sur des groupements insaturés

4.9.1 Réactions d'Hartwig-Buchwald : formation de liaison C-Hétéroatomes (N, O)

- Historique

1983 : Kosugi



1995 : Hartwig-Buchwald

X

Réactivité limitée à la base, aux amines secondaires. Etendue par la suite aux amines primaires, aromatiques ou alkyles. Compatibilité avec les esters, nitriles et cétones.

- Mécanisme :

A partir d'études mécanistiques a été proposé un mécanisme unifié :

- analyses stœchiométriques de chaque étape élémentaire du cycle catalytique
- analyse RMN du catalyseur impliqué dans les différentes conditions avec des ligands mono et bidentates
- détermination des constantes de vitesse des différentes étapes élémentaires

CCL : La réaction d'amination implique une dissociation de ligands et l'étape limitante est l'addition oxydante.

X

Effet de la base : vitesse de l'étape de déprotonation ; cette étape peut même devenir l'étape limitante.

- rapide avec les bases plus fortes comme *t*-BuONa, KOH
- plus lente avec les bases faibles comme K_3PO_4 , Cs_2CO_3
 - Système catalytique
- Nature de X : I, Br, OTf, Cl
- Nature du catalyseur :
 - Pd(OAc)₂, PdCl₂ ou Pd(dba)₂
 - phosphine : P(*o*-tolyl)₃, P(*t*-Bu)₃, BINAP, DPPF, biphénylphosphine riche en électrons
- Nature de la base : minérale (KOH, *t*-BuONa, K_3PO_4 , Cs_2CO_3)
 - Exemples :
- cas spécifiques pour Ar-X :

X

- Synthèses d'anilines protégées :

X

- Synthèse de benzimidazoles :

X

- Synthèse d'amides :

X

- Synthèse de polymères :

X

- Formation de la liaison C-O

Même mécanisme que précédemment. Le système catalytique peut par contre être particulier de la création de la liaison C-O.

X

Limitations : R' donneur ou neutre, pas ou peu de réactivité si R' électroattracteur

- Synthèse de phénols :

X

-Synthèse d'éthers directement à partir des alcools (en inter- ou intramoléculaire)

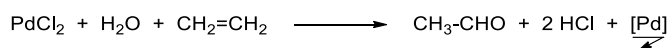
X

4.9.2 Procédé Wacker

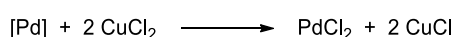
X

4.9.2.1 Généralités

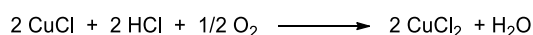
Le procédé Wacker a été mis au point en 1953. Ce procédé permet l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde. Précédemment au 19^{ème} siècle :



Pour rendre ce procédé utilisable, il fallait éviter la perte de palladium et l'utiliser en quantité catalytique. Pour cela, a été développé la réoxydation du Pd(0) avant précipitation par le chlorure cuivrique(II) :



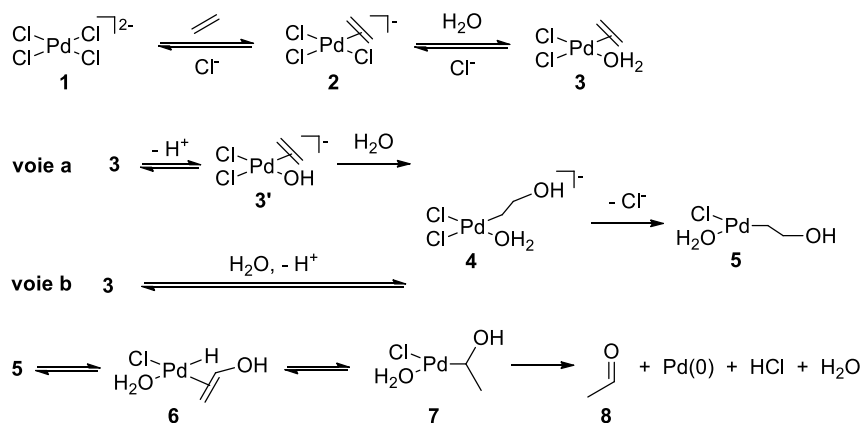
Le chlorure cuivrique est régénéré par oxydation à l'air du chlorure de cuivre(I) :



Ensemble du cycle :

X

4.9.2.2 Mécanisme



1 → 2 : *Substitution de ligand*. La substitution d'un ligand chlorure par l'éthylène conduit au complexe (η²-éthène)-ate-palladium(II) **2**.

2 → 3 : *Substitution de ligand*. Substitution d'un ligand chlorure par une molécule d'eau conduit au complexe neutre (η²-éthène)-palladium(II) **3**.

(voie a) 3 → 4 : *Déprotonation/insertion/cooordination de ligand*. La réaction de déprotonation conduit au ate-complexe **3'** (cis-éthène-hydroxo)-Palladium(II) ; l'insertion de l'éthène dans la liaison Pd-OH et l'addition subséquente d'une molécule d'eau forment le complexe (2-hydroxyéthyl)palladate(II) **4**.

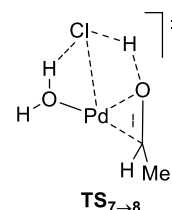
(voie b) 3 → 4 : *Addition intermoléculaire du nucléophile/fragmentation hétérolytique*. L'addition intermoléculaire d'une molécule d'eau sur l'éthène coordonné au Pd et d'une subséquente

déprotonation conduit au complexe (2-hydroxyéthyl)palladate(II) **4**. La réaction inverse est une fragmentation hétérolytique.

4 → **5** : *Dissociation de ligands*. La dissociation du ligand chlorure conduit au complexe (2-hydroxyéthyl)palladium(II) **5**.

5 → **6** → **7** : *Isomérisation*. Le mécanisme débute par une β-H élimination pour former le complexe hydrido-η²-vinylalcool, suivie de la subséquente réinsertion de la liaison π de l'alcool vinylique dans la liaison Pd-H, ce qui conduit au complexe (1-hydroxyéthyl)palladium **7**.

7 → **8** : *Déprotonation/dissociation de ligand*. La déprotonation du ligand 1-hydroxyéthyl et le clivage hétérolytique de la liaison Pd-C conduit à la formation de l'acétaldéhyde. Des calculs indiquent que la réaction passe par un état de transition **TS_{7→8}**, où simultanément la liaison Cl est clivée et l'atome d'hydrogène du groupe OH est transféré sur l'atome de chlore. Formellement, cette réaction peut être vue comme une β-hydrure élimination avec la décomposition subséquente du complexe aldéhyde(hydrido)palladium(II) [PdCl(H)(MeCHO)-(H₂O)].



4.9.2.3 Sélectivité

X

4.9.2.4 Applications

X

4.9.3 Oxypalladation et analogues

4.9.3.1 Généralités

Dans le procédé Wacker, le nucléophile est H₂O, mais d'une manière générale, d'autres nucléophiles peuvent intervenir (alcool, amine...), en versions inter- ou intramoléculaires.

4.9.3.2 Applications

- Série oxygénée

X

- Série azotée (aza-Wacker cyclisation)
Importance du groupement Ts, car pas ou peu de réactivité des amines libres. Quelques exemples sont décrits en version intramoléculaire.

X