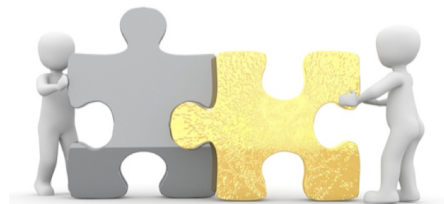


OBJECTIFS GENERAUX

Renforcer et enrichir les compétences de Chimie de Coordination

- **Expliquer et prévoir la réactivité des complexes du bloc d**
(quelque soit le contexte: bio-inorga, chimie préparative, cycle catalytique, etc.)
- **Interpréter des données analytiques** (IR, RMN, DRX, etc.)
pour identifier la structure d'un complexe
- **Proposer des modes opératoires simples** pour synthétiser des complexes



Chimie Inorganique Moléculaire

chimie des complexes des métaux de transition

Le complexe de coordination C0-C1

définitions; stéréochimie; notions sur la stabilité des complexes

L'interaction Métal-Ligand — Influence sur les propriétés C2

nature la liaison; effet de la coordination sur les propriétés

=> **Réactivité des complexes C3-C4-C5**

Substitution de ligands; Transferts d'électrons; Réactions organométalliques

infos pratiques:

rodrigue.lescouezec@sorbonne-universite.fr



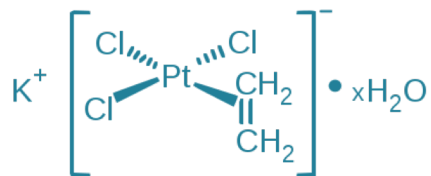
SCIENCES
SORBONNE
UNIVERSITÉ

Moodle Sciences

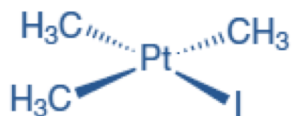
Réactions courantes en chimie organométallique

1. Introduction
2. Addition oxydante (A.O.) // Elimination Réductrice (E.R.)
3. Insertion Migration // Eliminations non réductrices
4. Applications en catalyses
5. Introduction aux complexes métal-carbène

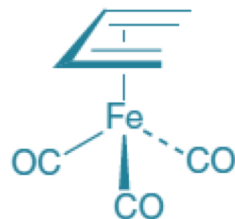
quelques complexes organométalliques...



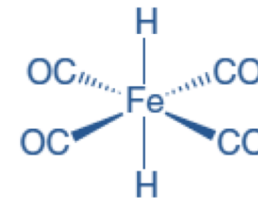
1827, sel de Zeise



1^{er} complexe σ -alkyle
1909, Pope



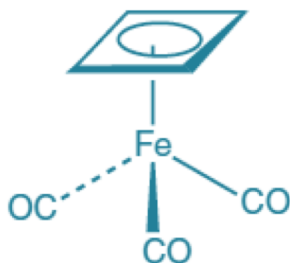
1^{er} complexe diène
1930, Reihlen



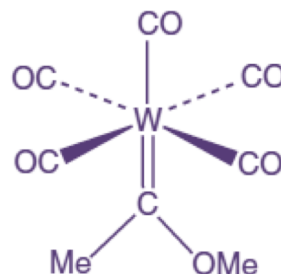
1^{er} complexe M-hydrure
1931, Hieber



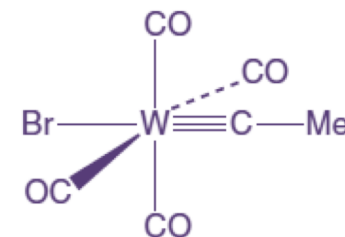
1951, complexe sandwich
(Pauson)
1952, structure
(Wilkinson, Fischer)



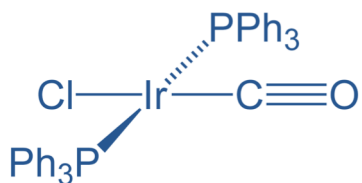
stabilisation du
cyclobutadiène
1958, Hubel



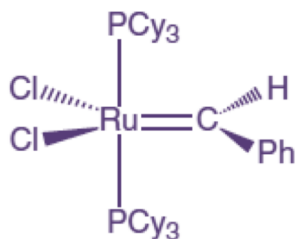
complexe carbénique
1964, Fischer



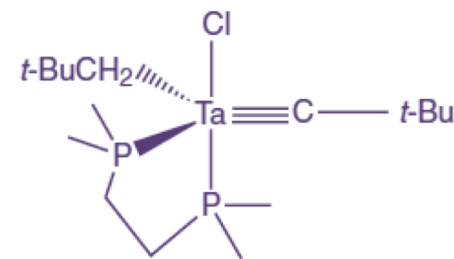
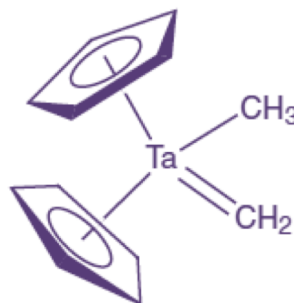
carbyne de
1973, Fischer



1965, complexe de Vaska

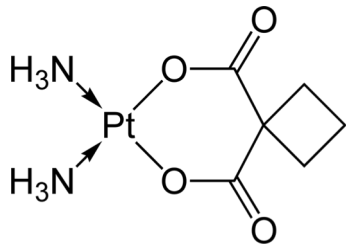


1995, catalyseur
de Grubbs (1G)

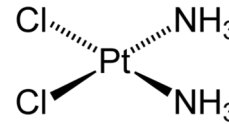


1975-1976, carbène et carbyne de Schrock

en médecine:



carboplatine



cis-platine



(cancer des ovaires, etc.)

en synthèse: couplage au Pd

prix Nobel 2010
réactions de couplages
catalysées au Pd



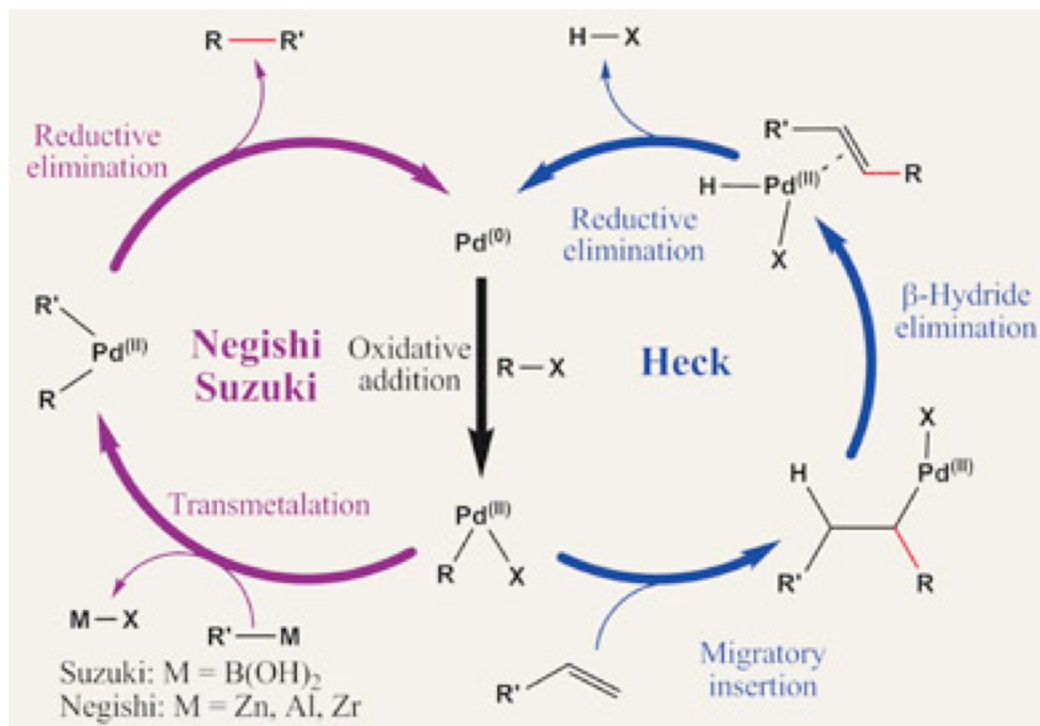
Photo: University of Delaware, USA
Richard F. Heck



Photo: Purdue University, USA
Ei-ichi Negishi

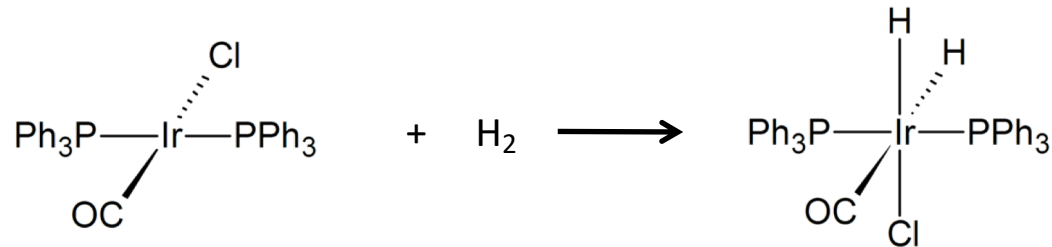


Photo: Hokkaido University, Japan
Akira Suzuki



2.1. Addition oxydante (A.O.)

exemple: addition de H_2 sur un complexe plan carré d^8



addition d'un ligand (au moins) et oxydation du métal

			Bilan
do:	+I	+III	+2
NEV:	16	18	+2
NC:	4	6	+2

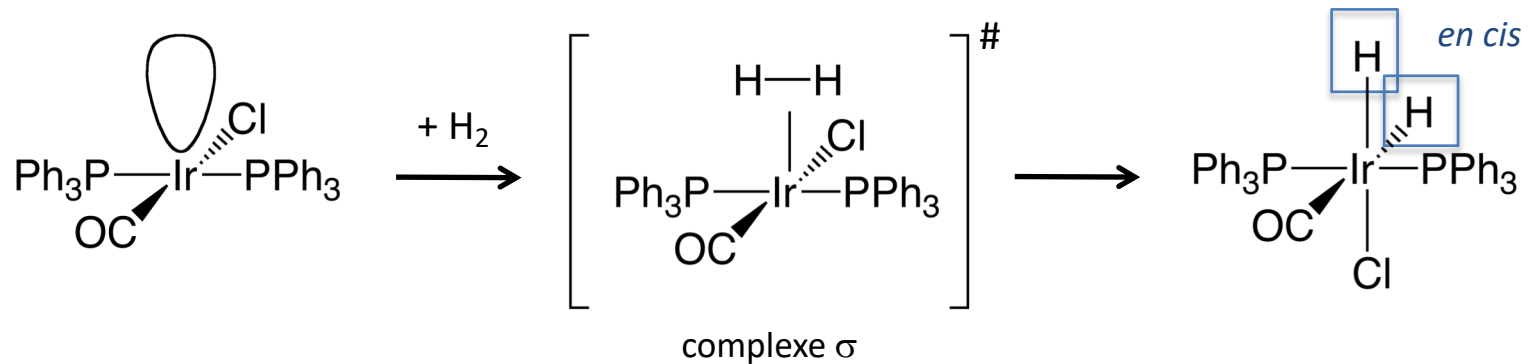
le métal doit posséder au moins deux électrons (d^2)

le métal doit posséder au moins un site de coordination vacant

rq. plusieurs mécanismes possibles en fonction du substrat et du complexe...

2.1. Addition oxydante (A.O.)

mécanisme: addition oxydante d'un substrat non polaire



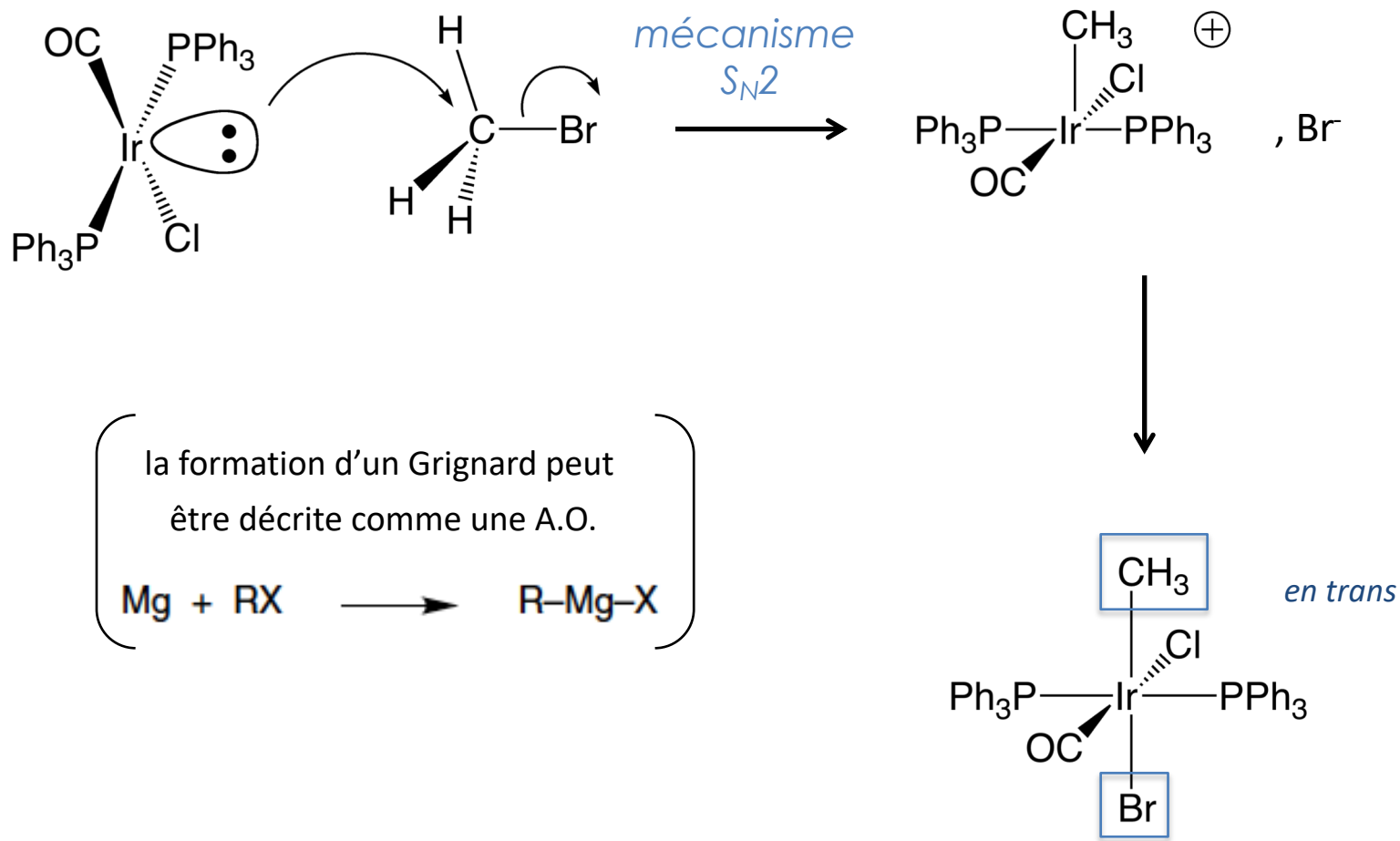
mécanisme concerté à trois centres

description orbitalaire:

- orbitale σ de H₂ interagit avec une orbitale vacante du métal
- orbitale pleine du métal interagit avec une σ^* antiliante de H₂

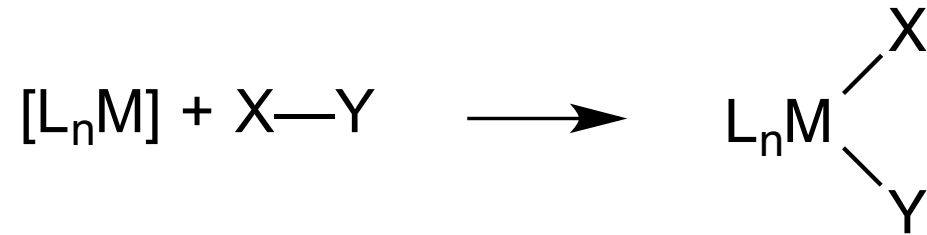
2.1. Addition oxydante (A.O.)

mécanisme: addition d'un substrat polaire sur un complexe plan carré d^8



il existe différents mécanismes réactionnels pour les A.O. ...

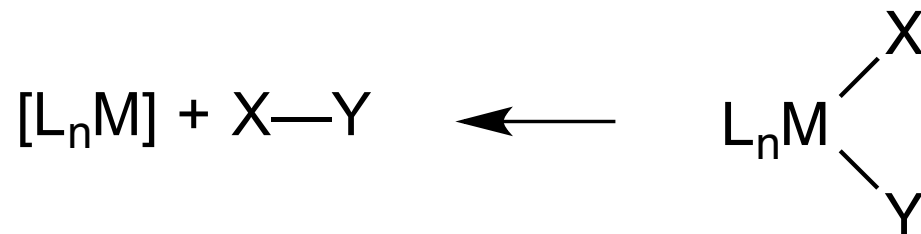
2.1. Addition oxydante (A.O.)



conditions nécessaires:

- ❑ site vacant sur M
- ❑ M peut être oxydé de 2 e⁻ ($\Delta d_o = +II$)
- ❑ NEV ≤ 16

2.2. Elimination réductrice (E.R.)

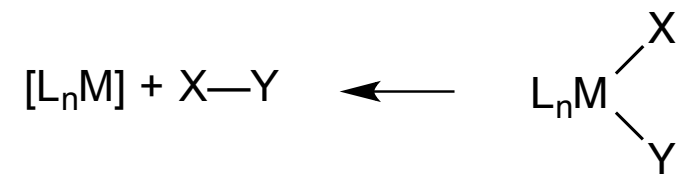


la même réaction en sens opposé !

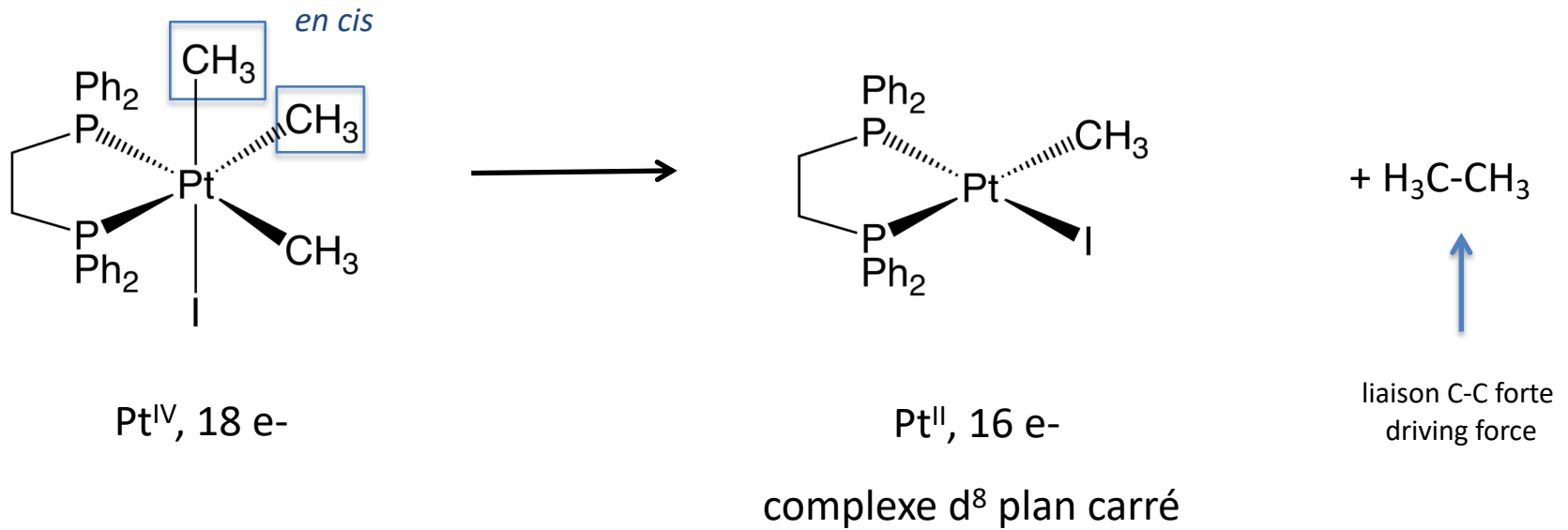
- ❑ variation du do :
- ❑ variation du NEV :
- ❑ variation de la coordination :

le métal doit « avoir envie » de récupérer des électrons ...
le complexe $\{L_nM\}$ doit être stable avec deux ligands en moins et des électrons en plus...

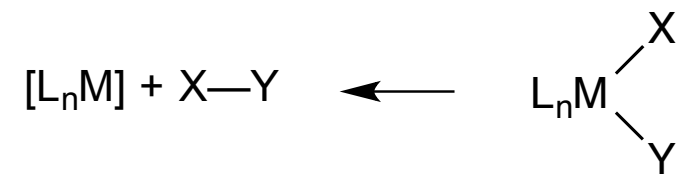
2.2. Elimination réductrice (E.R.)



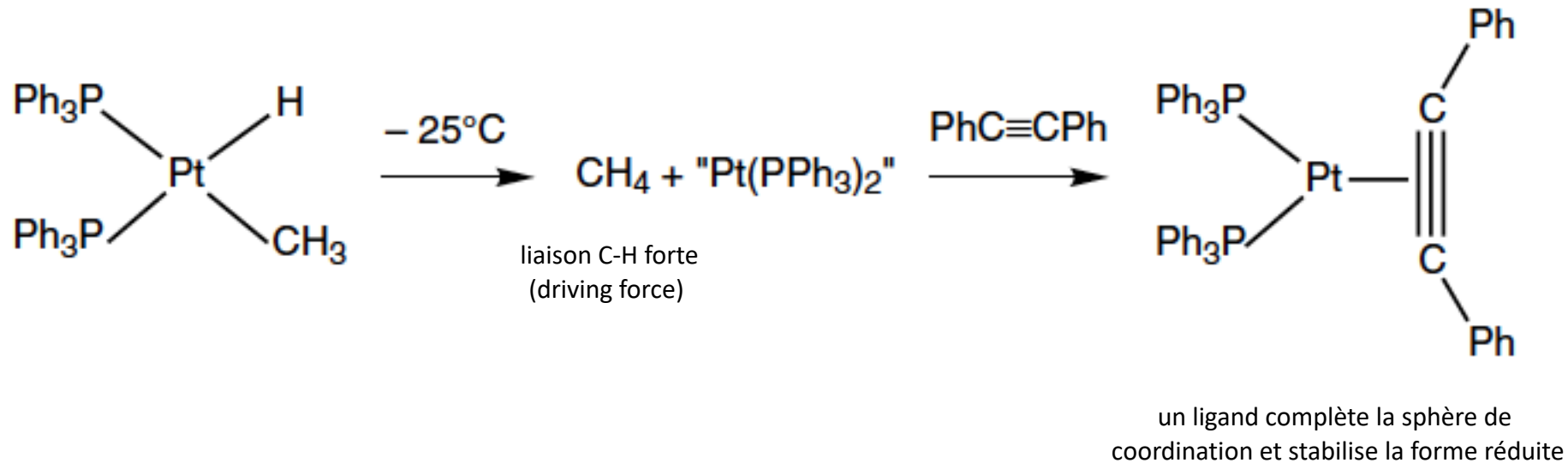
exemple: élimination de R-R sur un complexe octaédrique



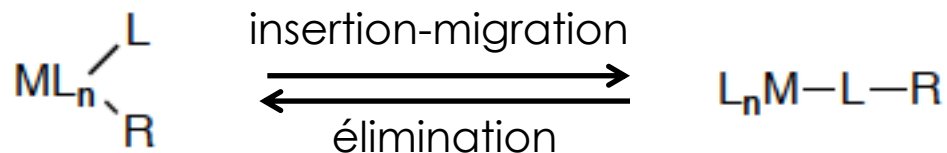
2.2. Elimination réductrice (E.R.)



E.R. peut se faire à partir de complexe plan carré aussi...

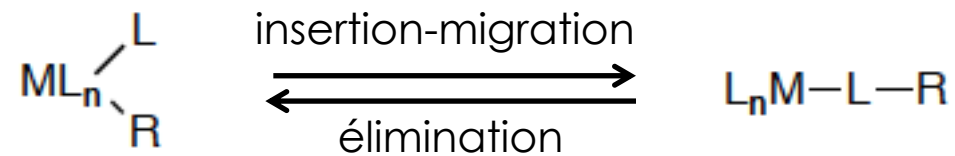


3. Insertion-migration / Elimination

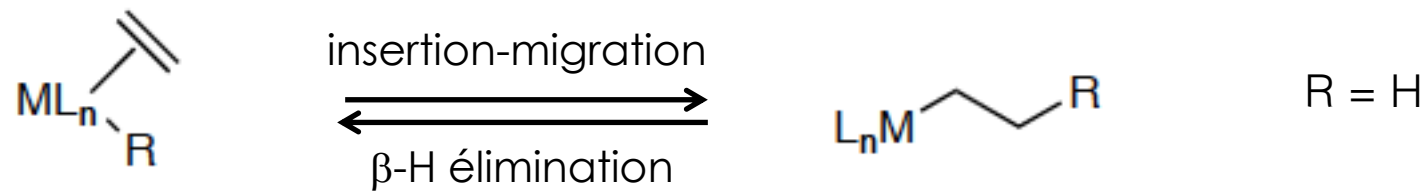
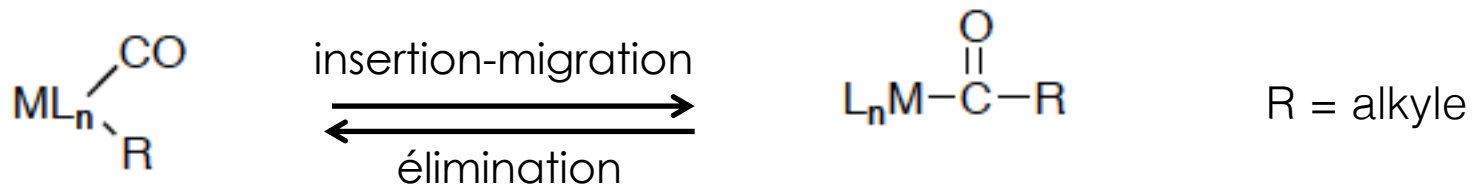


- ❑ les ligands L et X doivent se trouver en *cis*
- ❑ la réaction crée une lacune dans la sphère de coordination
- ❑ cette réaction est souvent un équilibre \rightleftharpoons
- ❑ l'équilibre peut être déplacé vers la droite en ajoutant un ligand qui vient combler la lacune
- ❑ pas possible de savoir a priori si L s'insère dans M-X ou l'inverse

3. Insertion-migration / Elimination

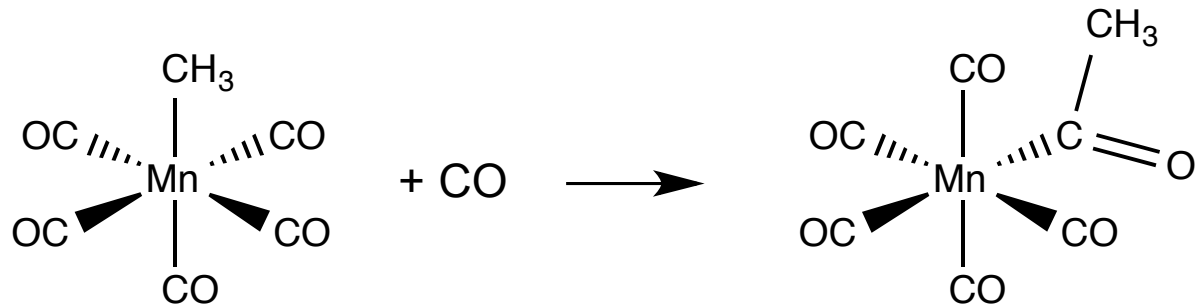


deux cas courants



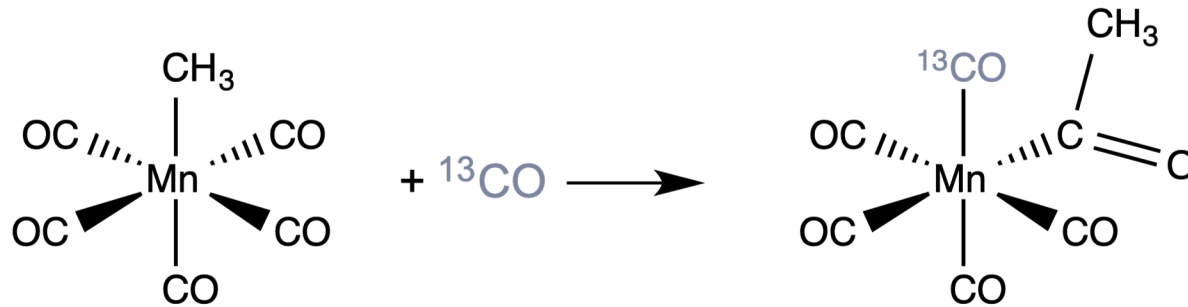
3. Insertion-migration

exemple : alkyle sur un CO

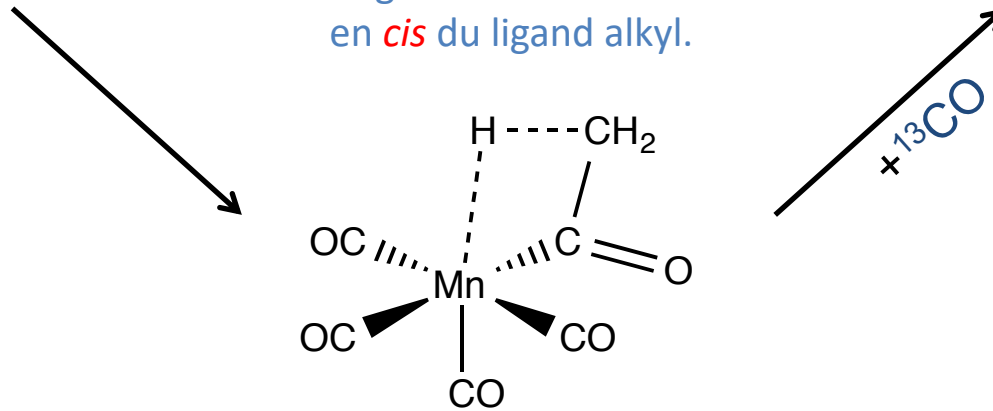


3. Insertion-migration

exemple : alkyle sur un CO



Migration vers un CO
en *cis* du ligand alkyl.

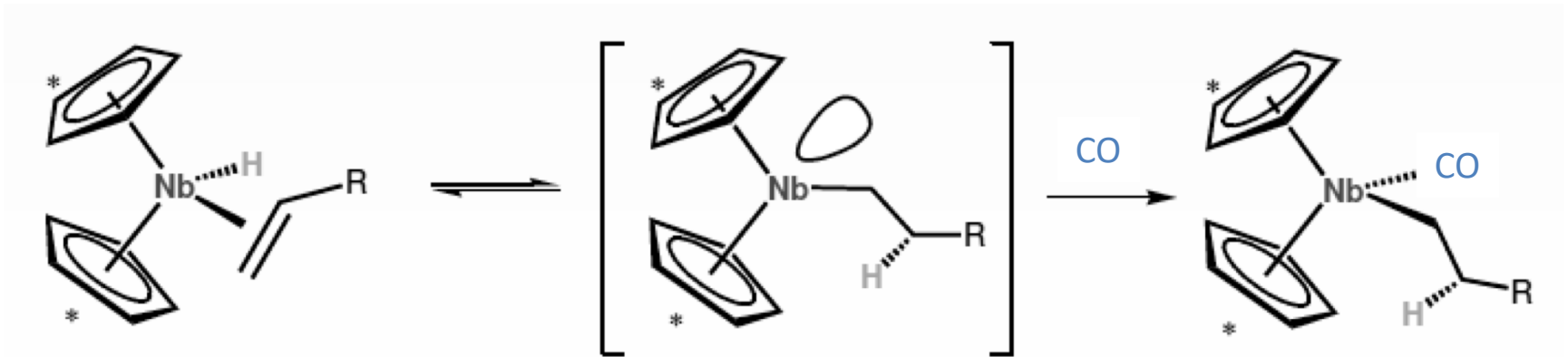


l'intermédiaire possède une lacune
stabilisée par une **interaction agostique**:

2 e⁻, 3 centres

3. Insertion-migration

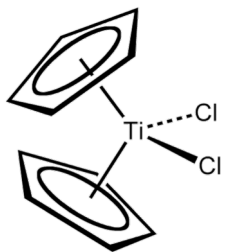
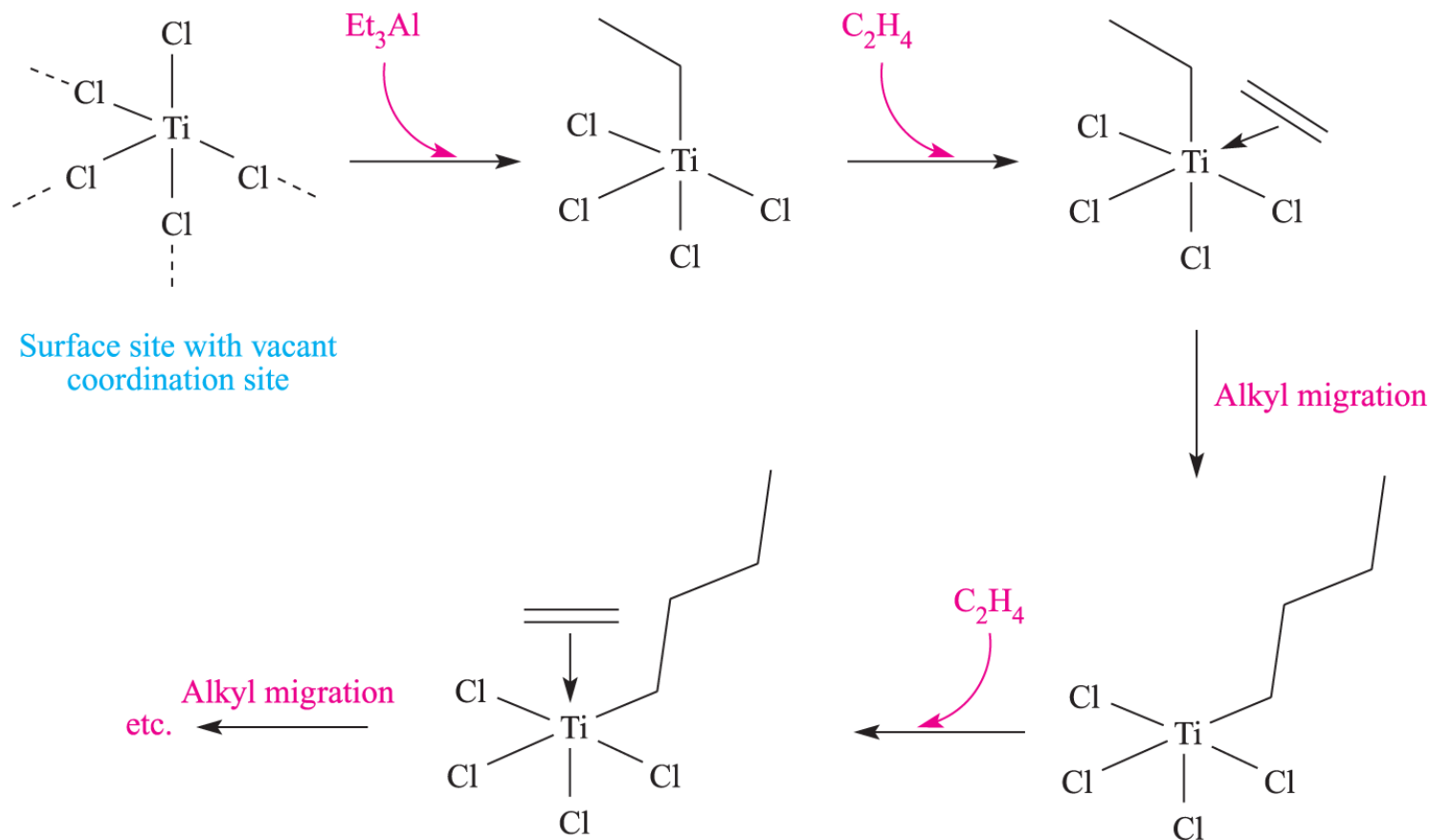
exemple : hydrure sur alcène



réaction peu favorable sauf si la lacune est comblée

3. Insertion-migration

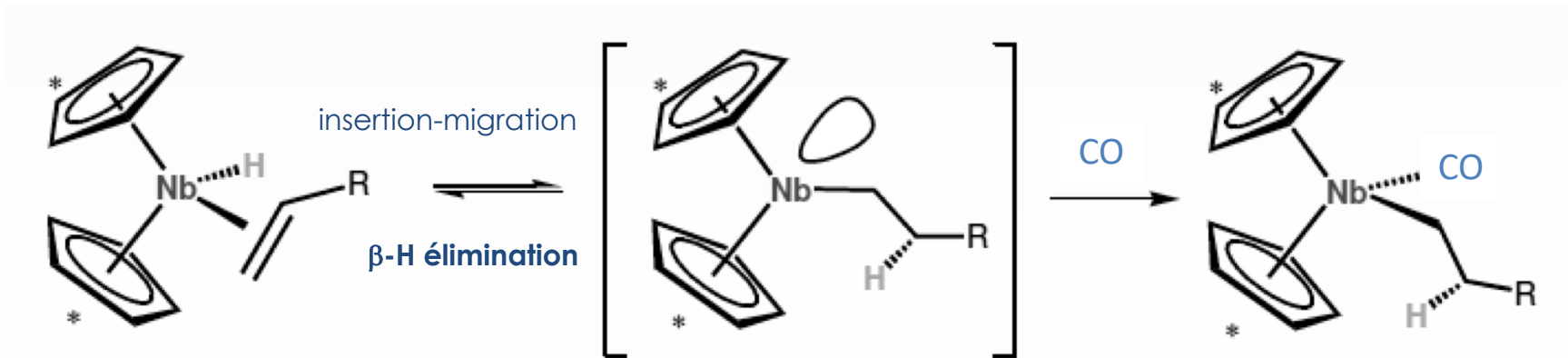
Application en catalyse : Polymérisation Ziegler-Natta



polymérisation des alcènes à la surface d'un catalyseur Ziegler-Natta. Le site de coordination vacant doit être cis par rapport au ligand alkyle

3. Insertion-migration / **Elimination** = réaction en sens opposé

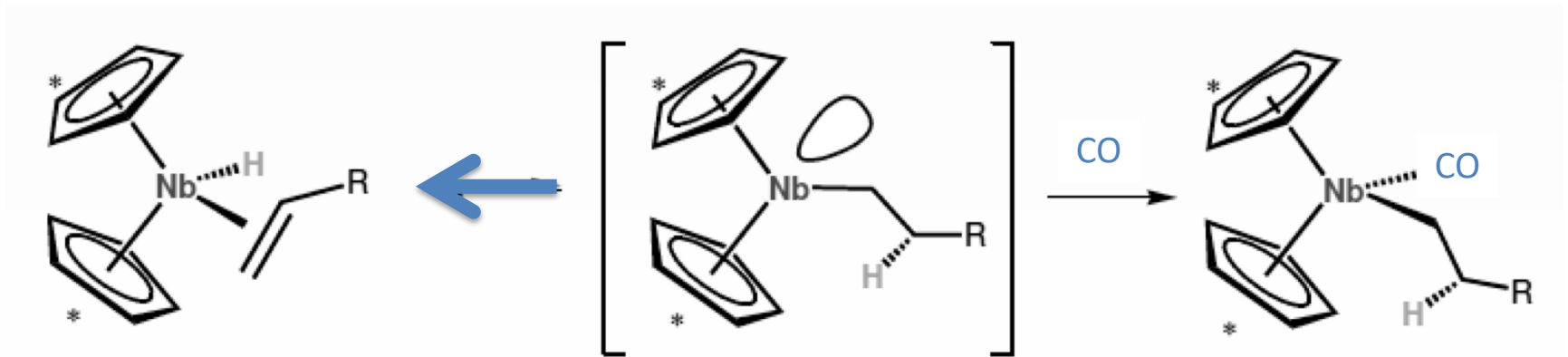
exemple : hydrure sur alcène



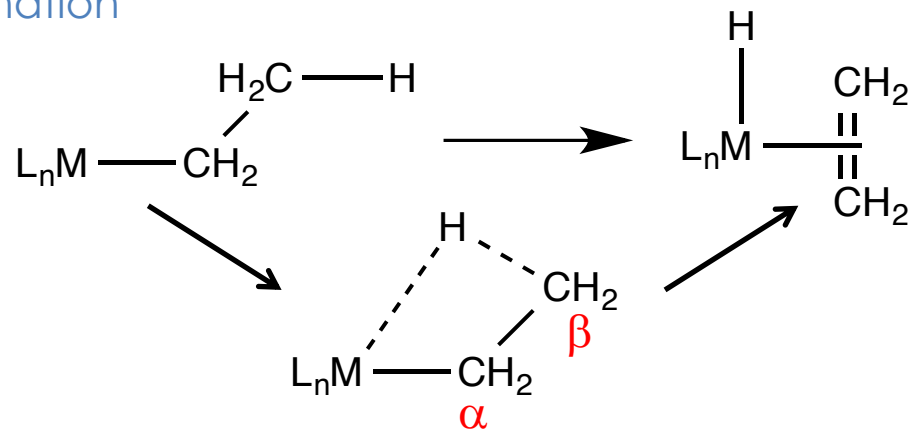
- ❑ réaction courante si H est sur un C en β de M
- ❑ favorable si une conformation coplanaire M-C-C-H est possible
- ❑ il existe un site vacant (ou labile) sur M

3. Insertion-migration / Elimination = réaction en sens opposé

exemple : hydrure sur alcène

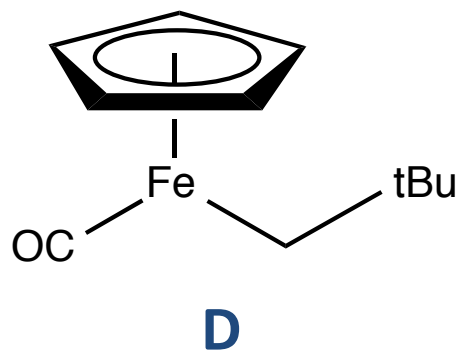
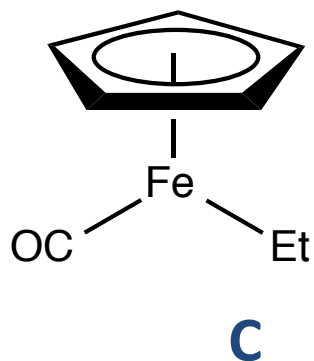
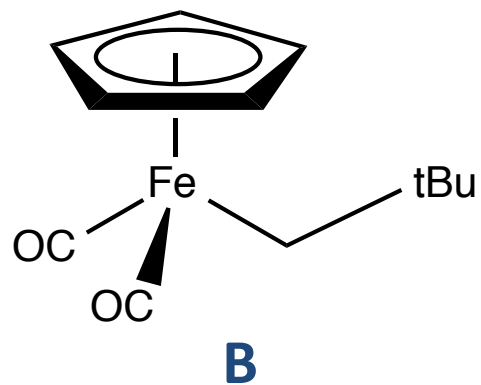
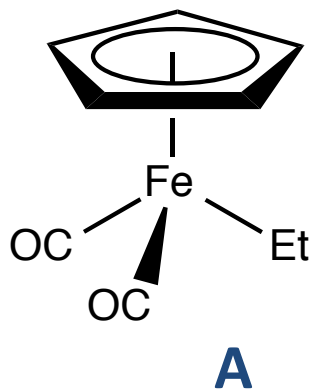


β -H élimination



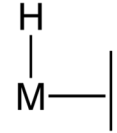
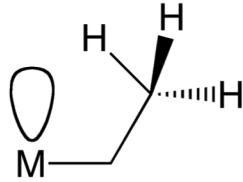
à vous

Quel(s) composé(s) est(sont) susceptible(s) de subir une β -H élimination ?

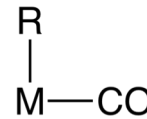
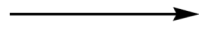
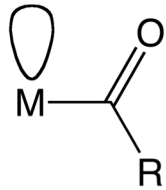


3. éliminations (non réductrices)

le plus courant

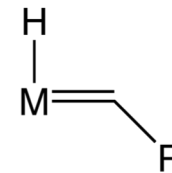
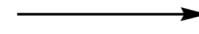
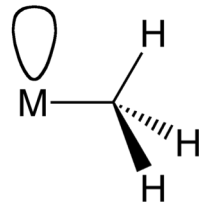


β-H élimination



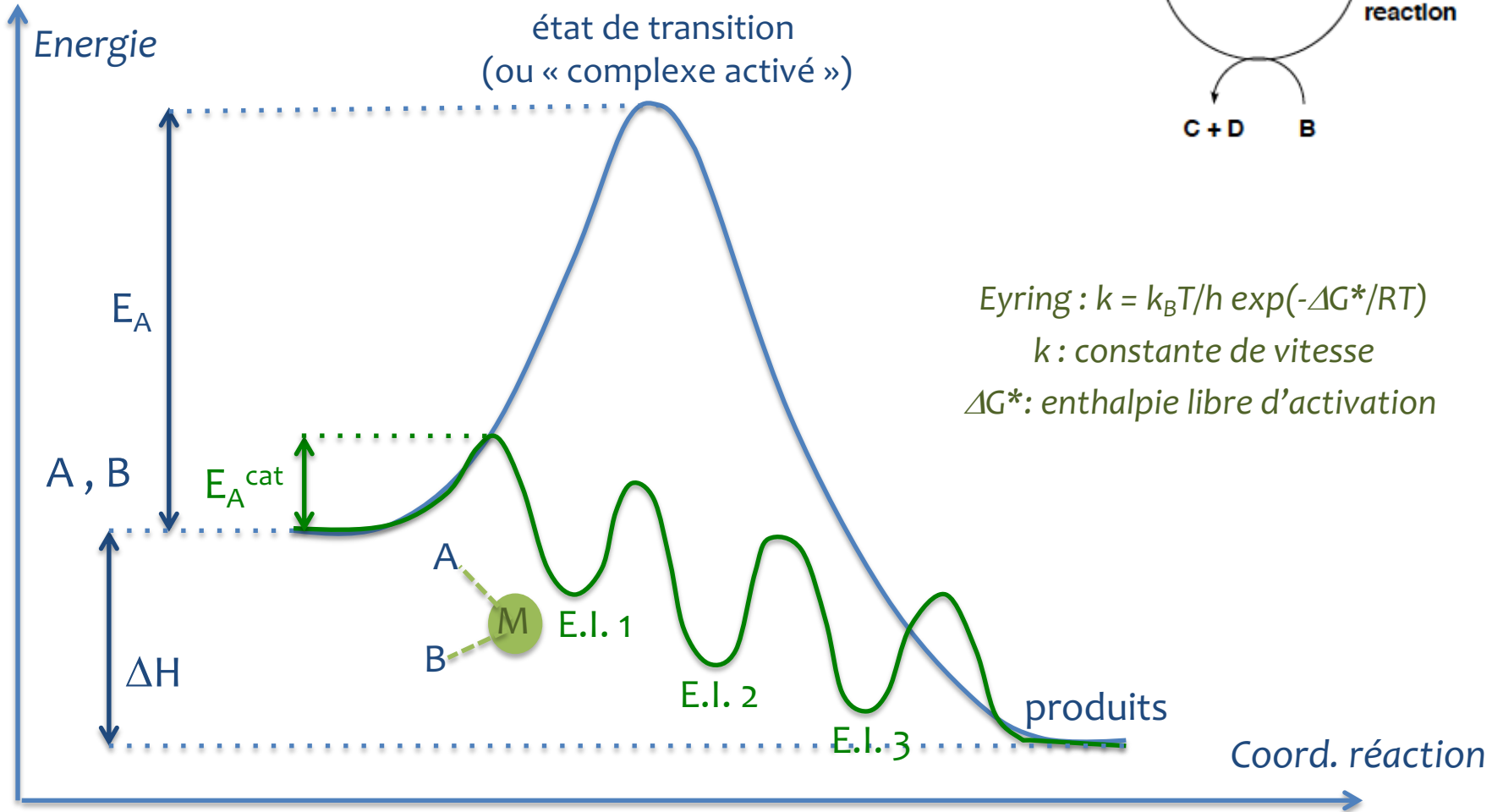
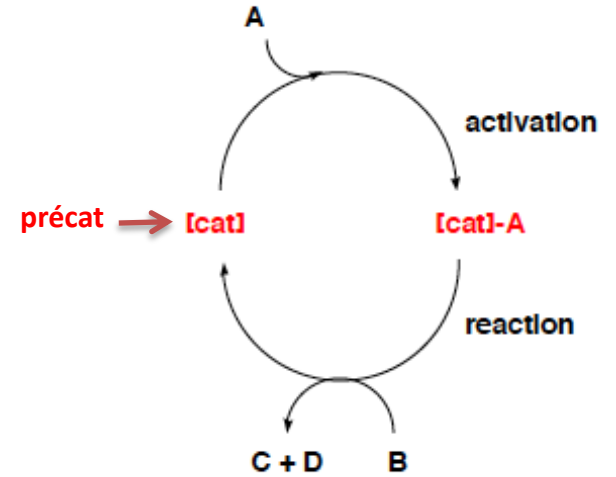
décarbonylation

*mode de synthèse possible
des carbènes de Schrock*



α-H élimination

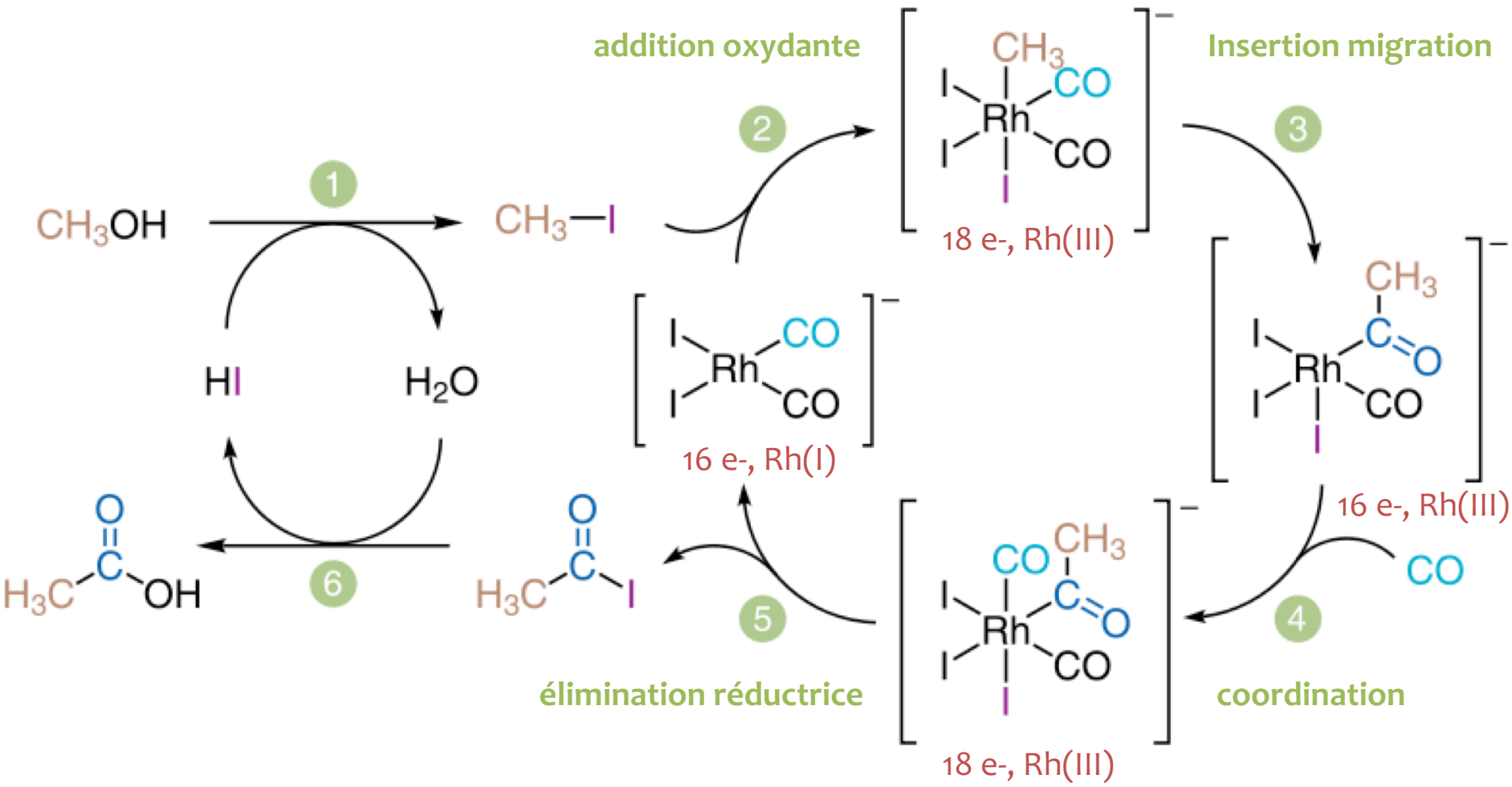
4. Application en catalyse



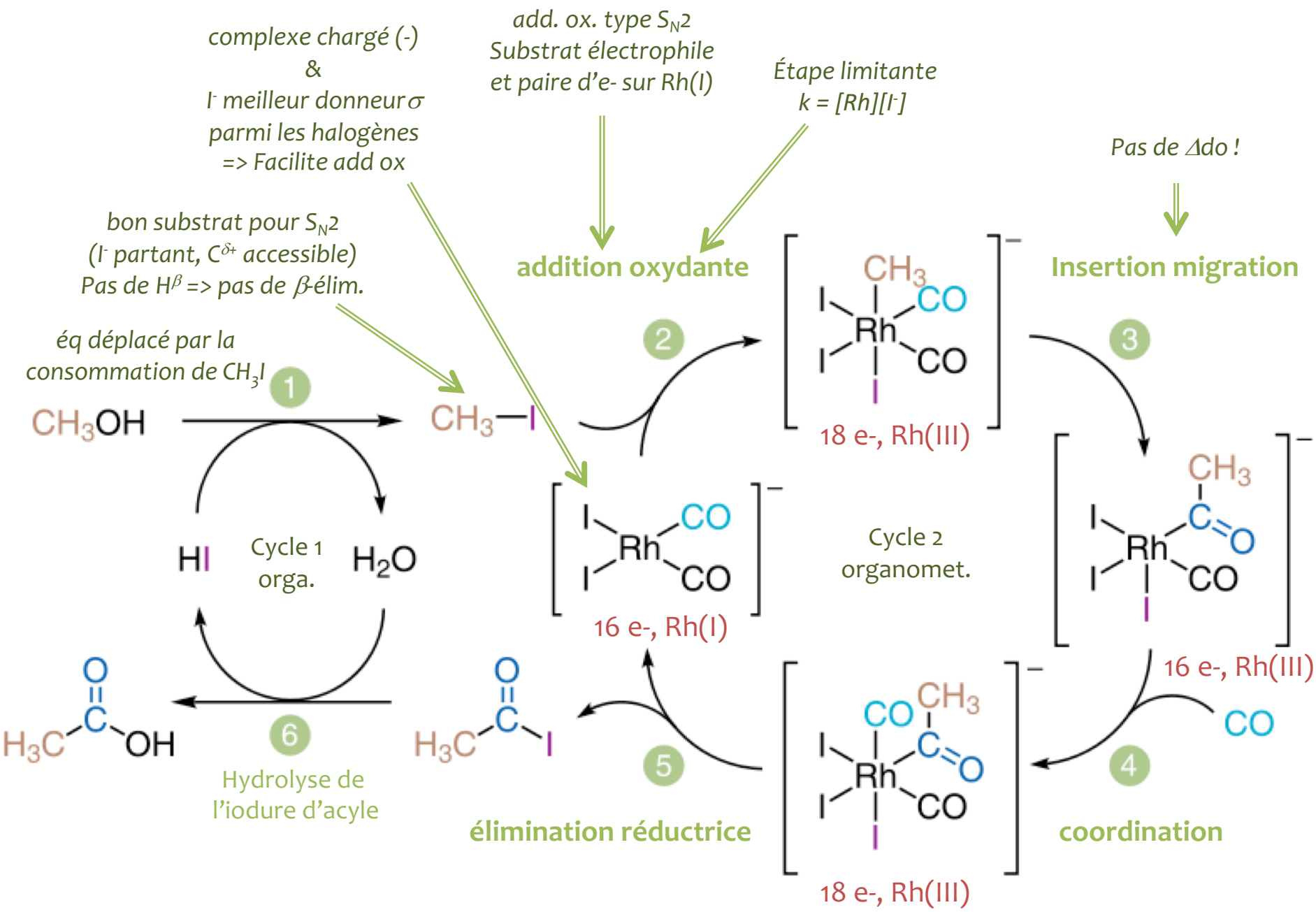
Eyring : $k = k_B T / h \exp(-\Delta G^* / RT)$
 k : constante de vitesse
 ΔG^* : enthalpie libre d'activation

Le Procédé Monsanto: carbonylation du méthanol

le plus gros processus industriel utilisant la catalyse homogène

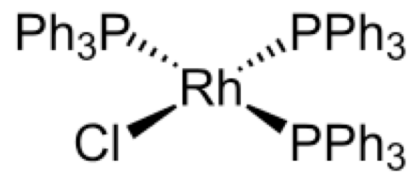


Le Procédé Monsanto: carbonylation du méthanol



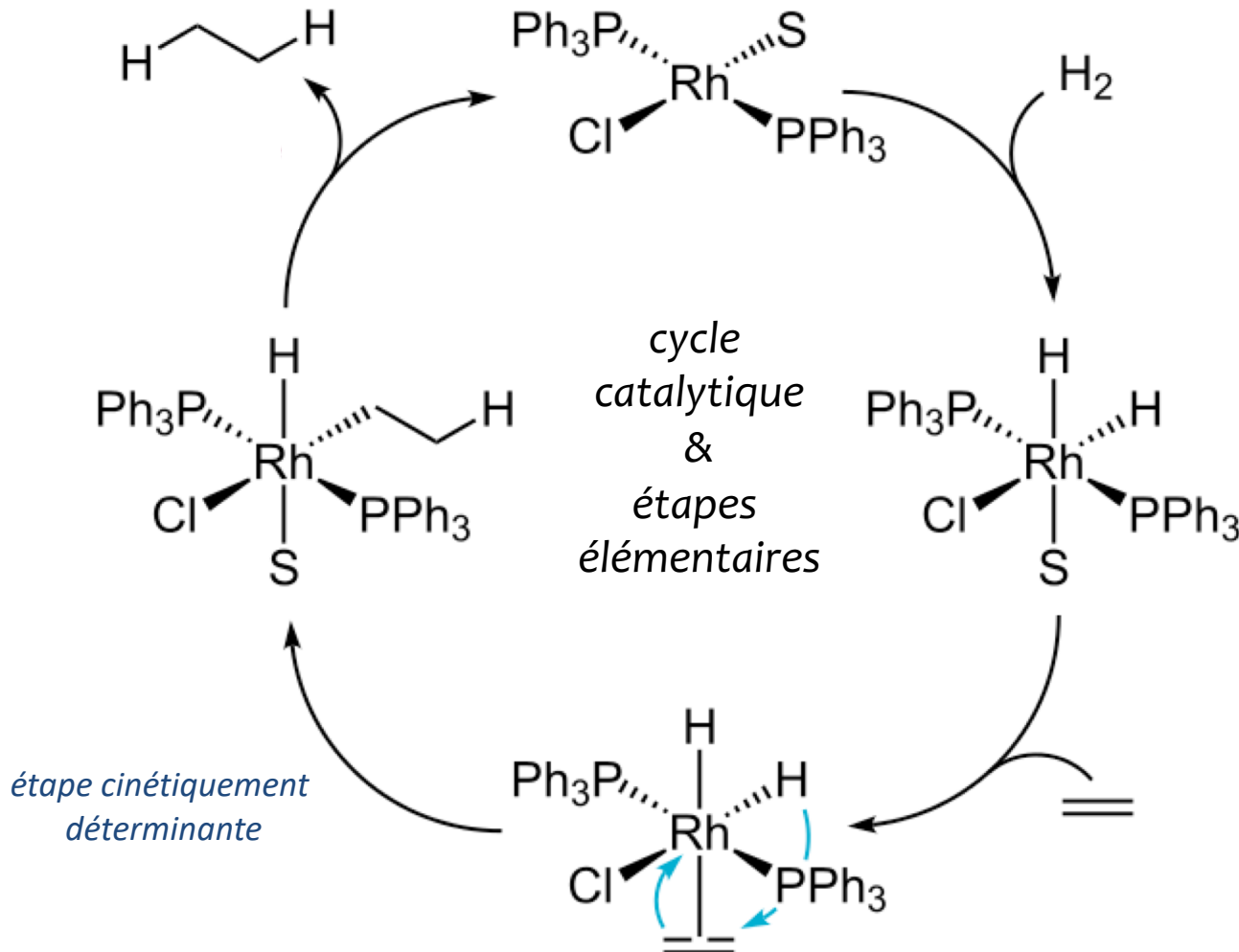
à vous

1. compter le NEV
2. déterminer le do
3. identifier les réactions

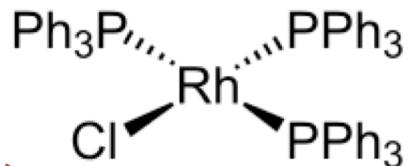


Hydrogénation des alcènes

activation
↓ - PPh₃
solvent (S)

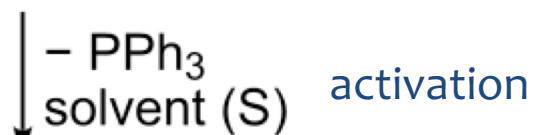


à vous

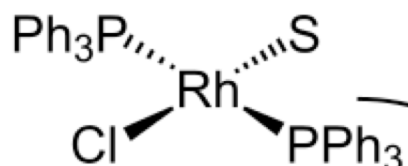


Hydrogénation des alcènes

16 e⁻, Rh(I)



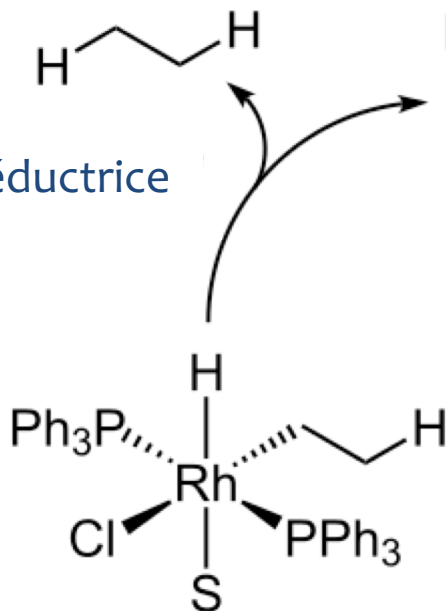
16 e⁻, Rh(I)



Addition oxydante

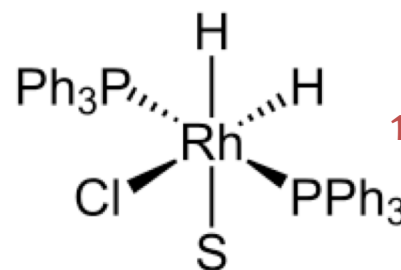
*AO concertée,
substrat non polaire*

Élimination réductrice



18 e⁻, Rh(III)

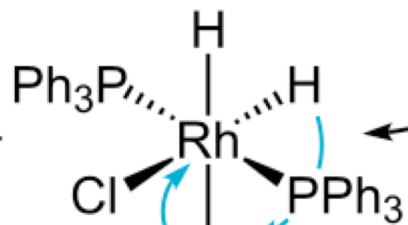
cycle
catalytique
&
étapes
élémentaires



18 e⁻, Rh(III)

Insertion-migration

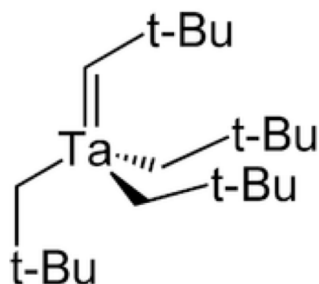
*étape cinétiquement
déterminante*



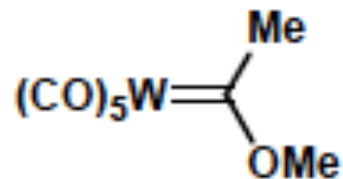
18 e⁻, Rh(III)

coordination

5. Introduction aux complexes métal-carbènes

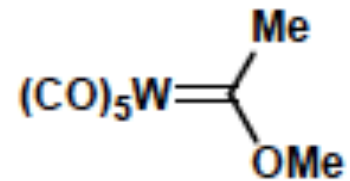
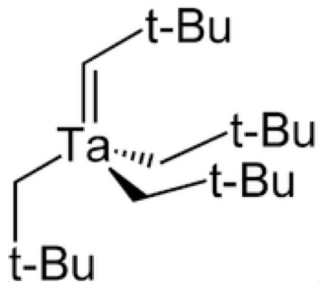
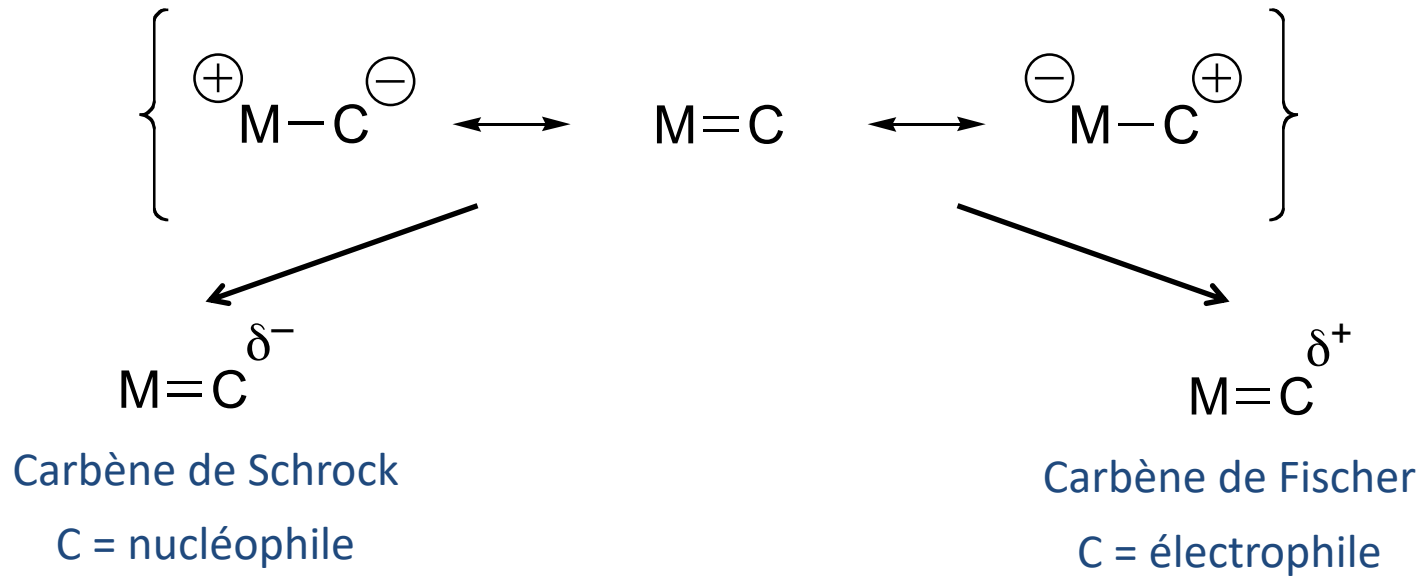


carbène de Schrock

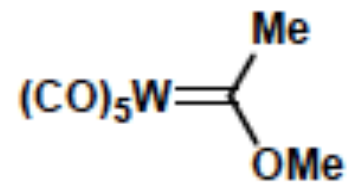
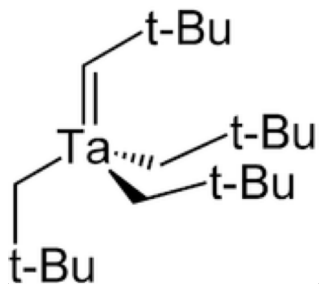
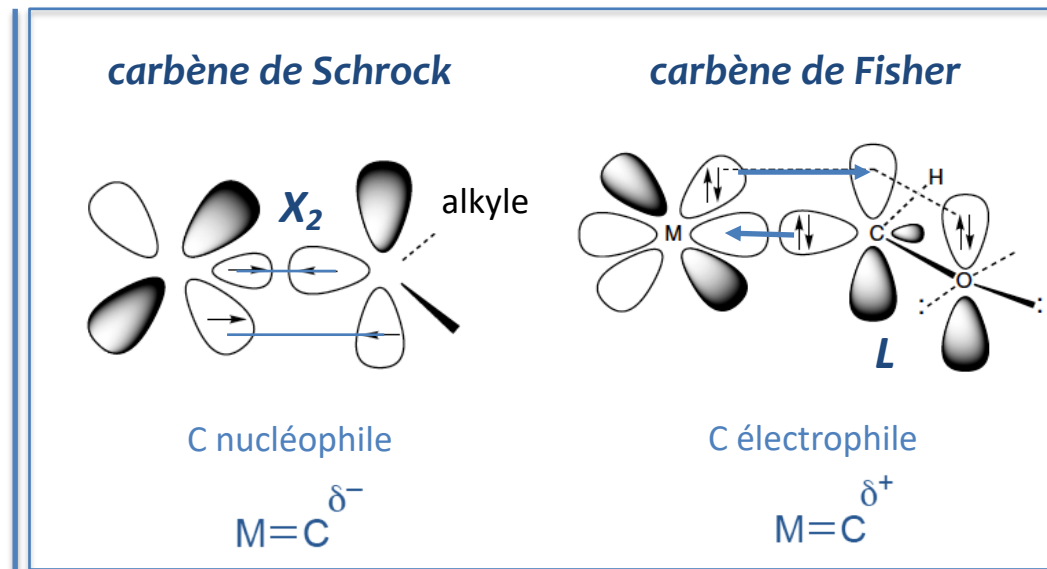


carbène de Fischer

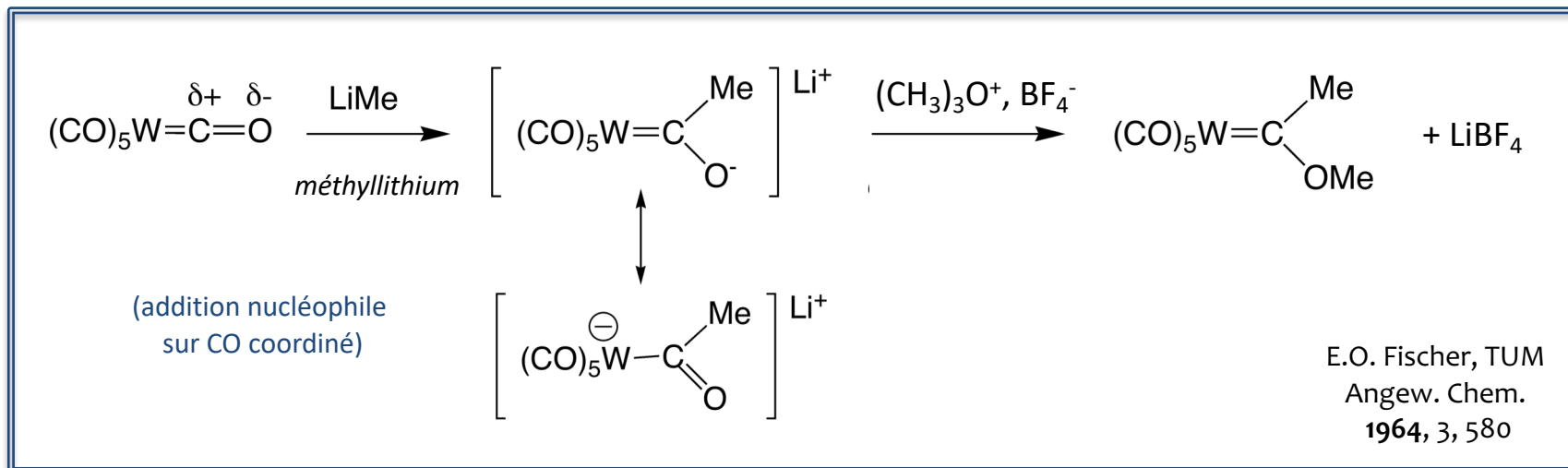
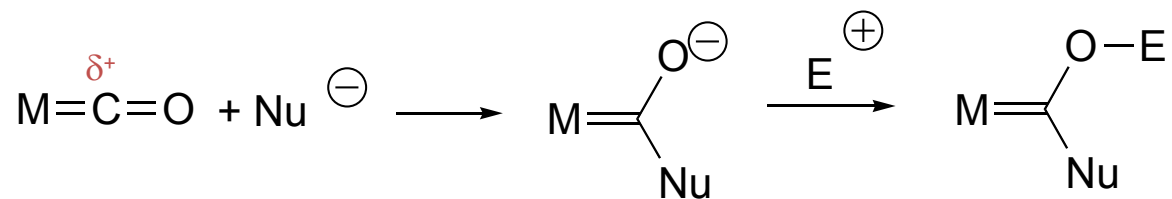
Carbènes de Schrock et de Fischer



Carbènes de Schrock et de Fischer



Synthèse de carbènes de Fischer

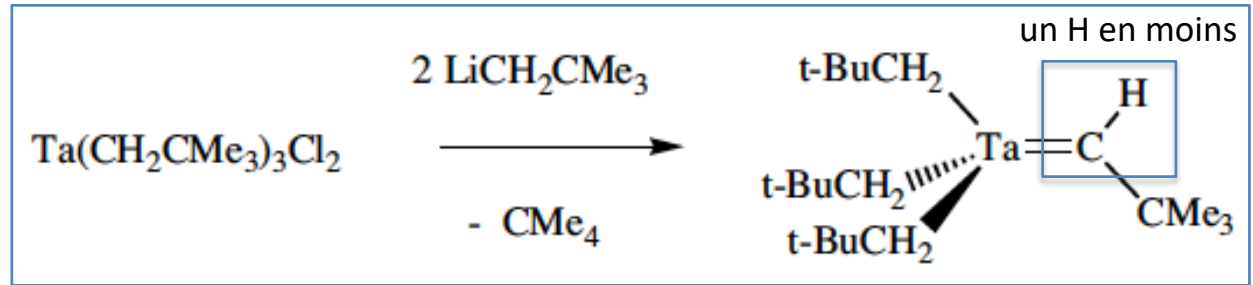


cf: parallèle avec l'orga !

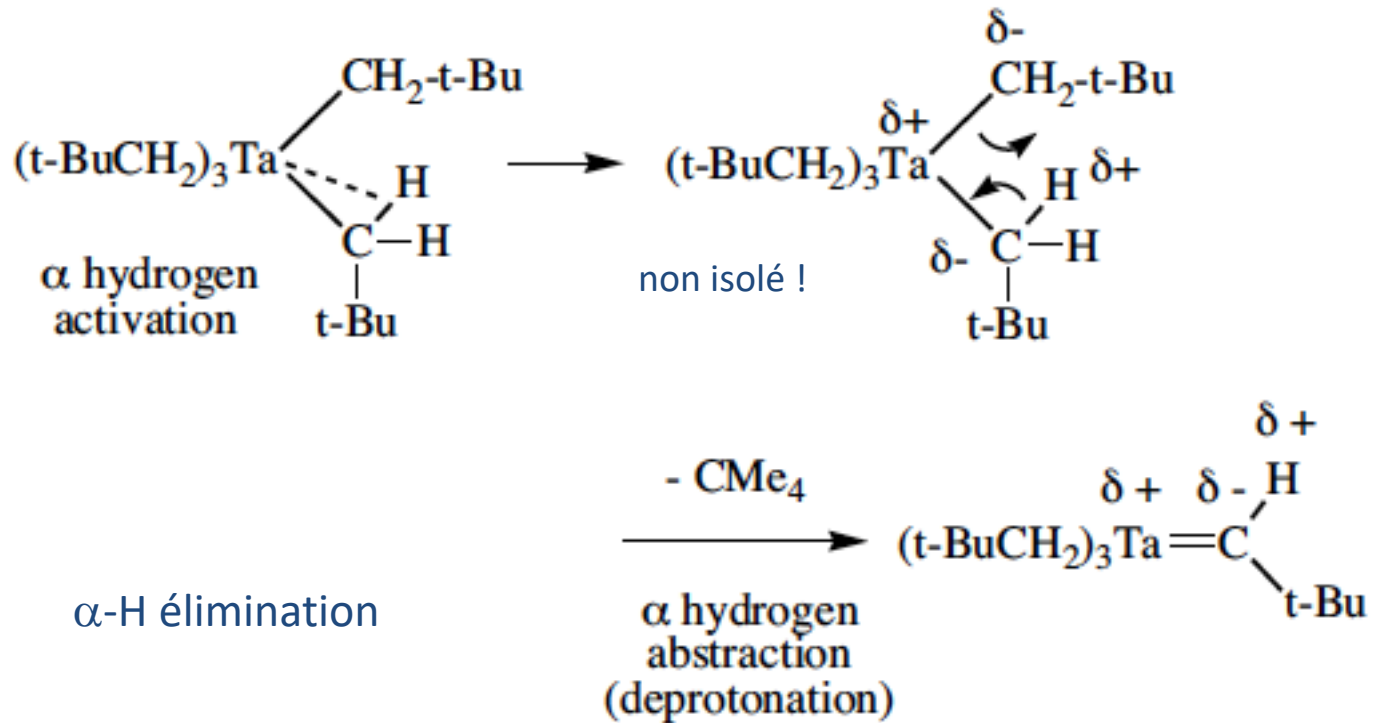
Synthèse de carbènes de Schrock



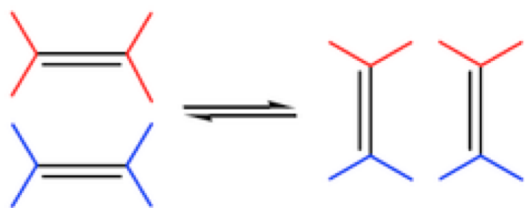
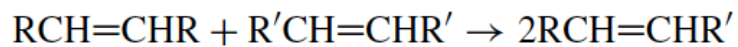
réaction



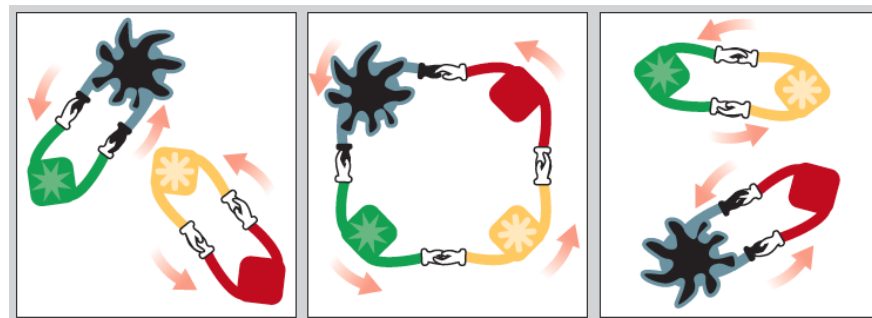
mécanisme



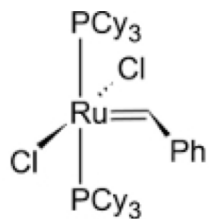
catalyse de métathèse



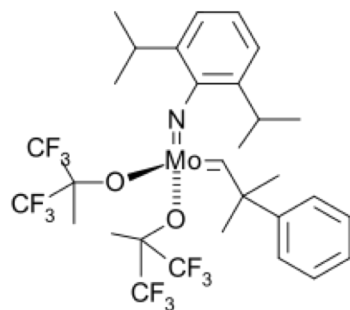
mécanisme de Chauvin
(d'après la Royal Swedish Academy of Science)



exemples de catalyseurs:



Grubbs



Schrock



Y. Chauvin



R. Grubbs



R. Schrock

Prix Nobel 2005

« for the development of the metathesis method in organic synthesis »

catalyse de métathèse: comment cela fonctionne ?

le complexe doit posséder un site labile pour que l'alcène se coordine

intermédiaire de Chauvin

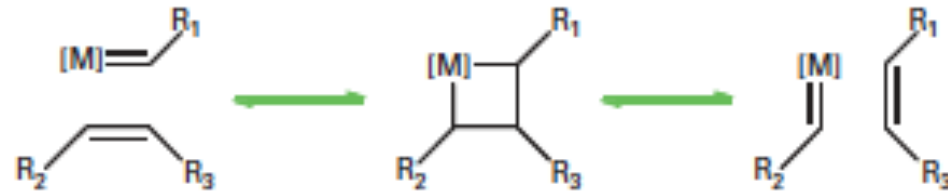


Schéma général d'un cycle catalytique de réaction de métathèse d'oléfines

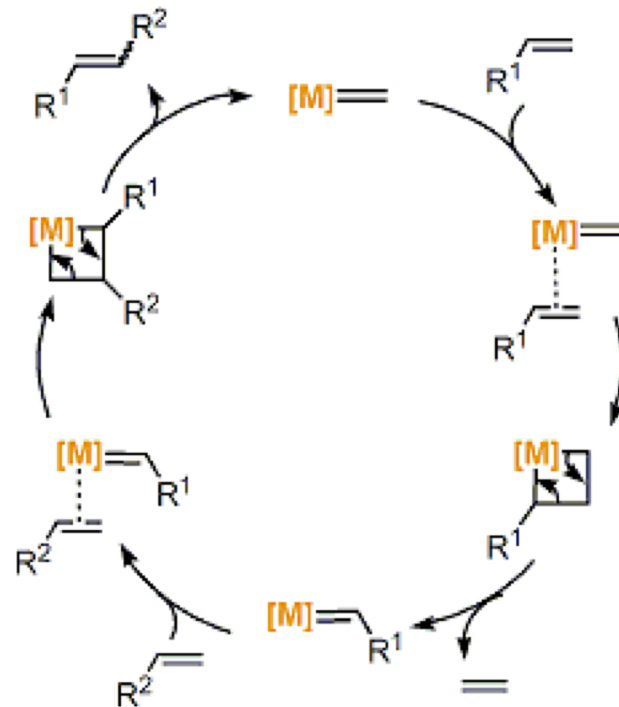
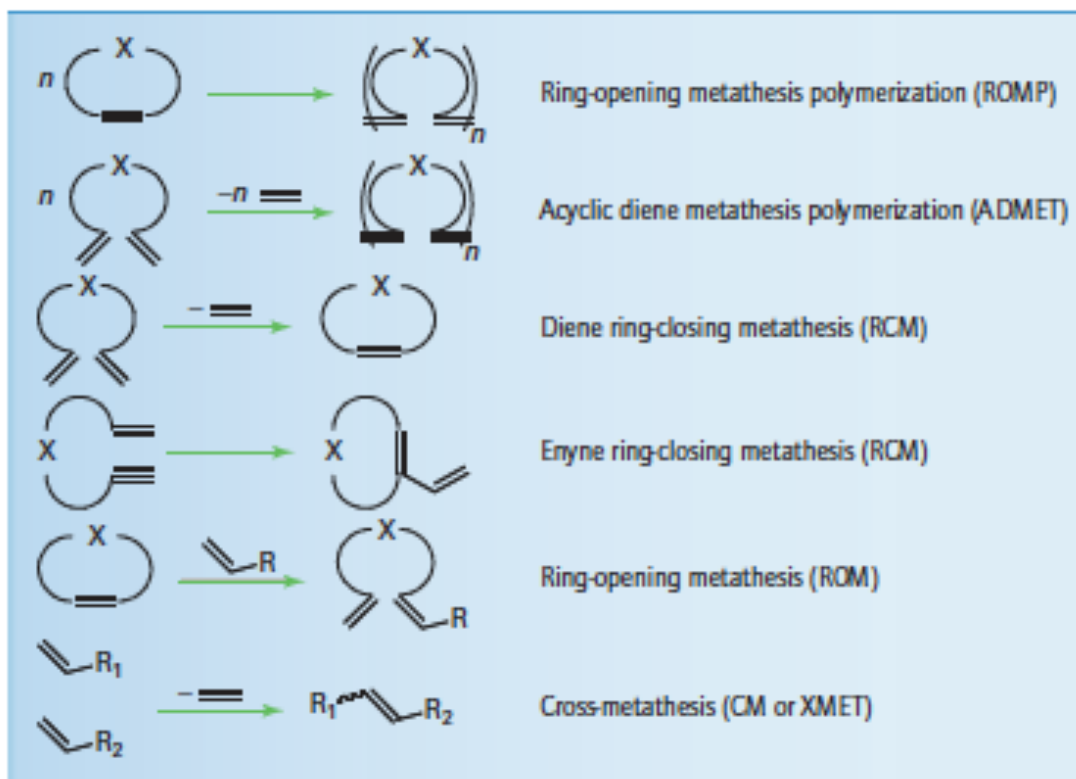


Table 26.2 The scope of the alkene metathesis reaction





Est ce que je sais ... ?

- décrire les caractéristiques générales des réactions organométalliques :
Addition oxydante / élimination réductrice
Migration-Insertion / élimination
Métathèse d'alcènes
- identifier ces réactions dans un cycle catalytique
- émettre des hypothèses sur le mécanisme réactionnel de certaines réactions organo-métalliques