

# Synthèse organique et chimie de composés d'éléments non transitionnels et de métaux de transition

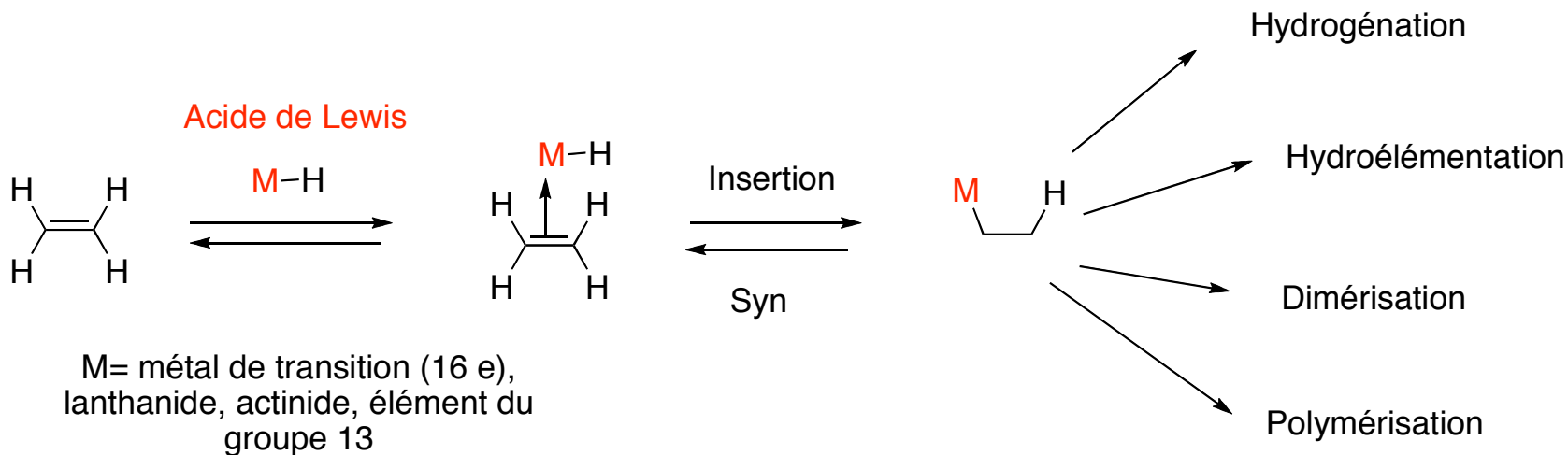
(A. Burger et B. Michel)  
burger@unice.fr

## Chapitre 3 : Métaux de transition et synthèse organique

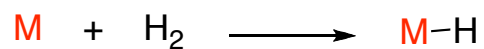
### B) Transformation des oléfines et alcynes

- I) Hydrogénation et hydroélémentation des oléfines
- II) Polymérisation
- III) Dimérisation
- IV) Isomérisation
- V) Métathèse

# Etape principale en général commune pour l'hydrogénation, hydroélémentation, dimérisation, polymérisation des alcènes



Formation de M-H

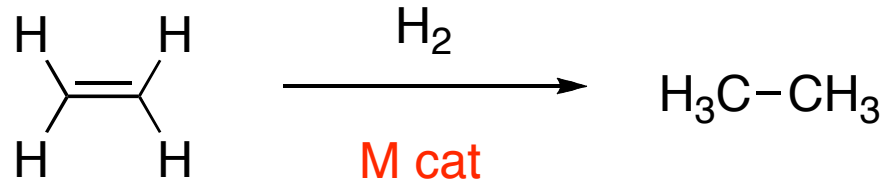


Addition oxydante (la plus courante)

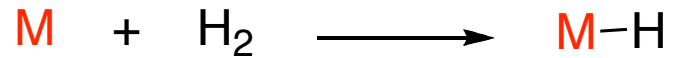
Activation hétérolytique de H<sub>2</sub>

Activation homolytique de H<sub>2</sub> (radicalaire)

## Hydrogénation des alcènes (catalyse homogène)



Passé par une espèce **M-H**

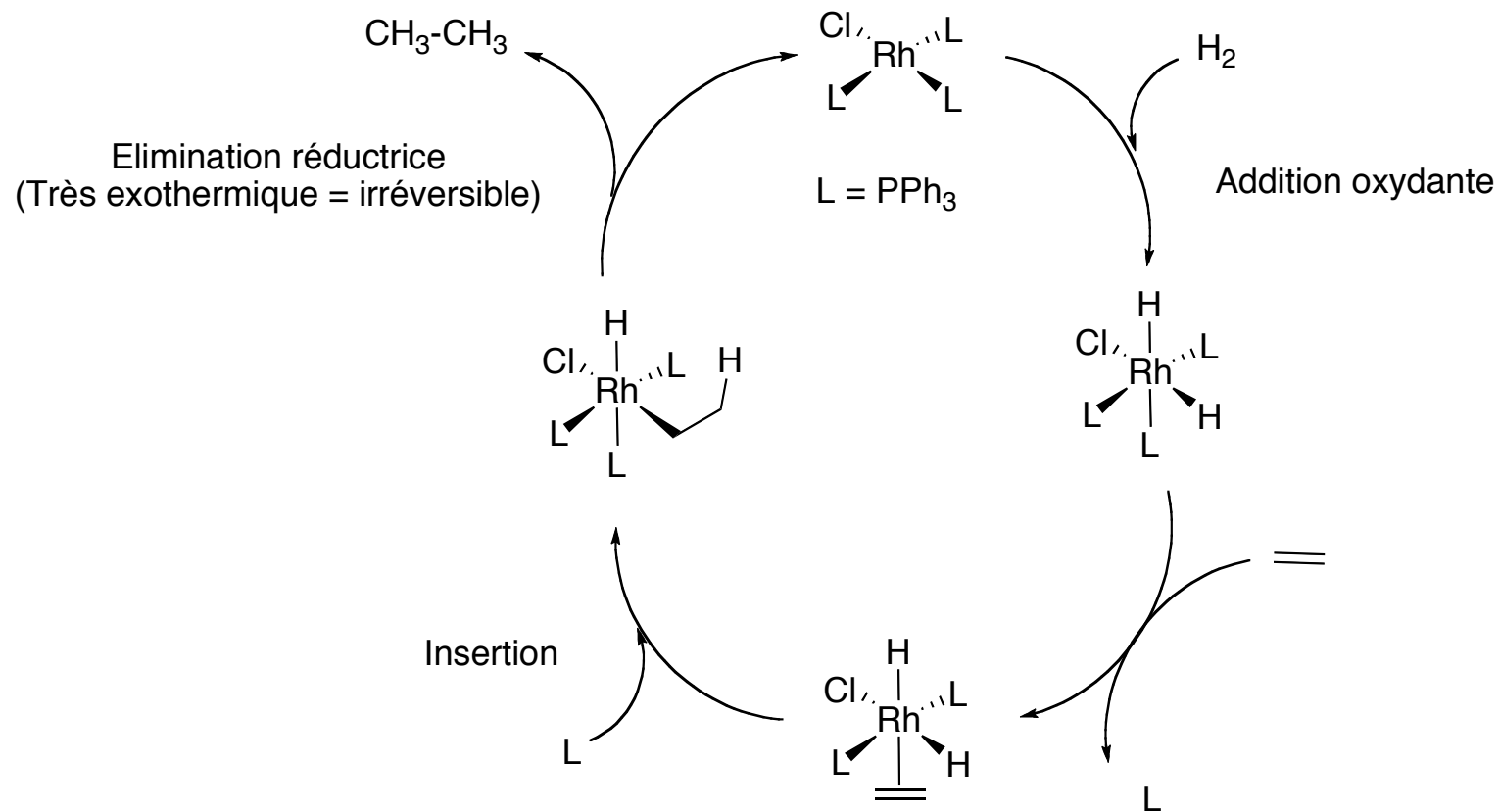


Addition oxydante

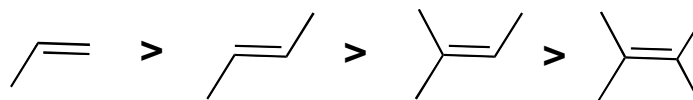
Activation hétérolytique de  $\text{H}_2$

Activation homolytique de  $\text{H}_2$  (radicalaire)

**Hydrogénation catalytique des alcènes: addition oxydante**  
**Exemple catalyseur de Wilkinson-Osborn (Rh)**  
**Wilkinson - Prix Nobel en 1973**

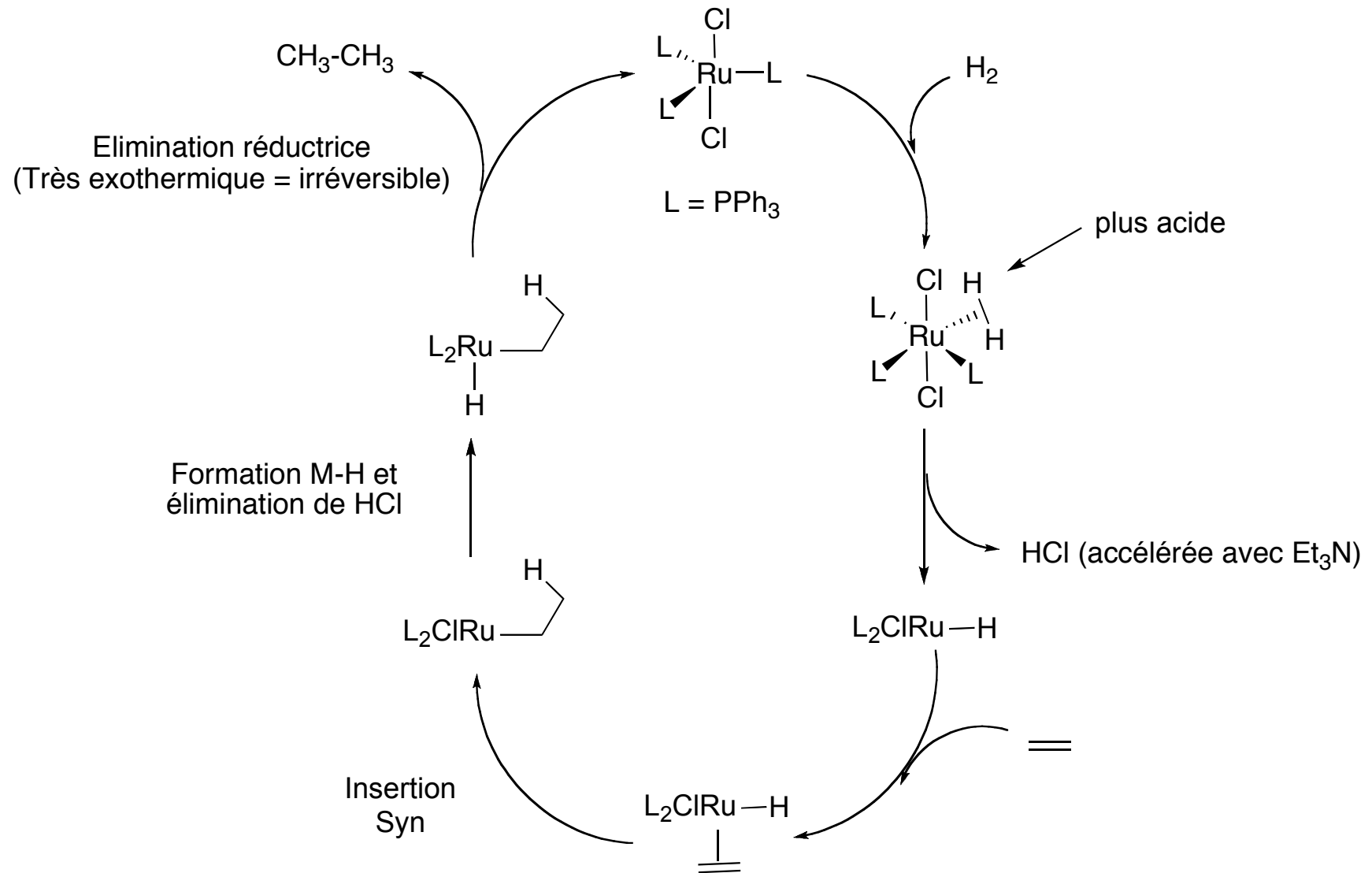


**Sélectivité**

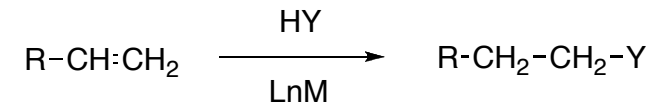


# Hydrogénation catalytique des alcènes: activation hétérolytique

## Exemple catalyseur au Ru



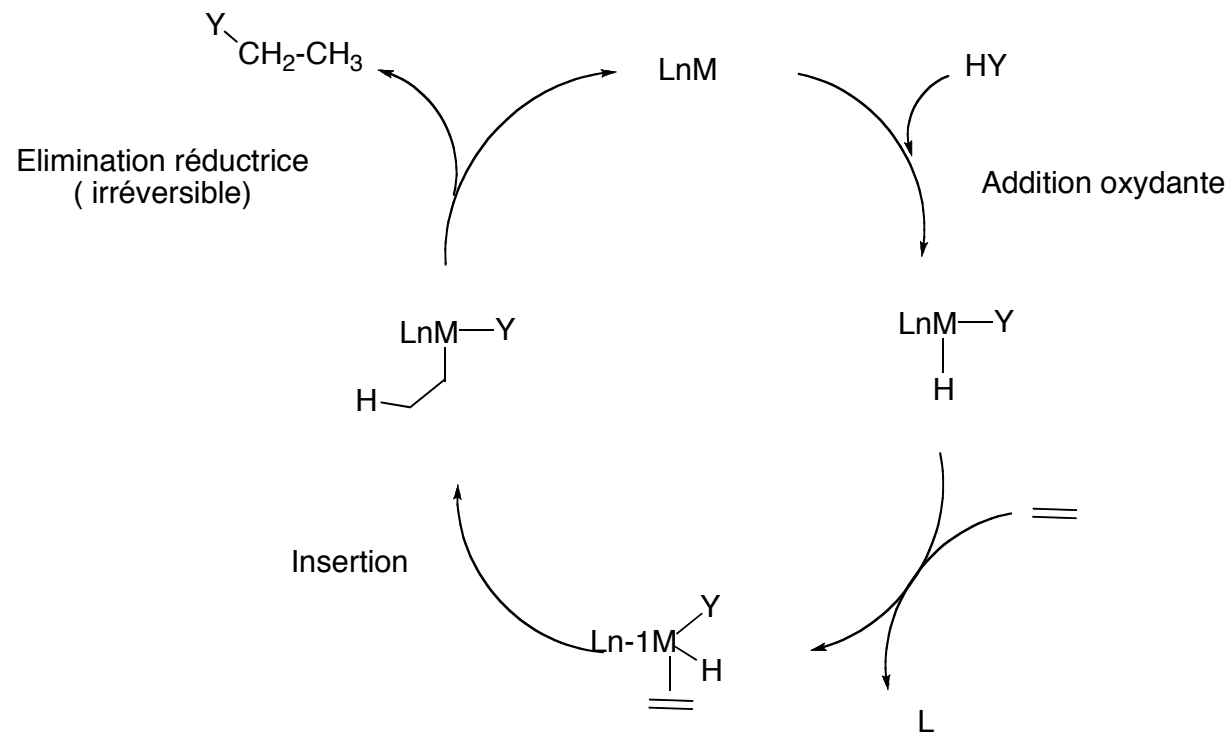
## Hydrosilylation et Hydrocyanation des oléfines



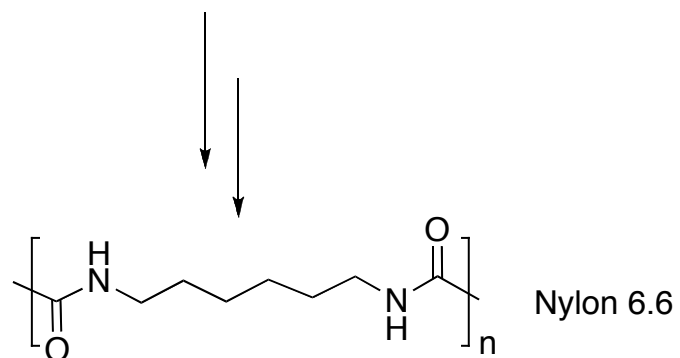
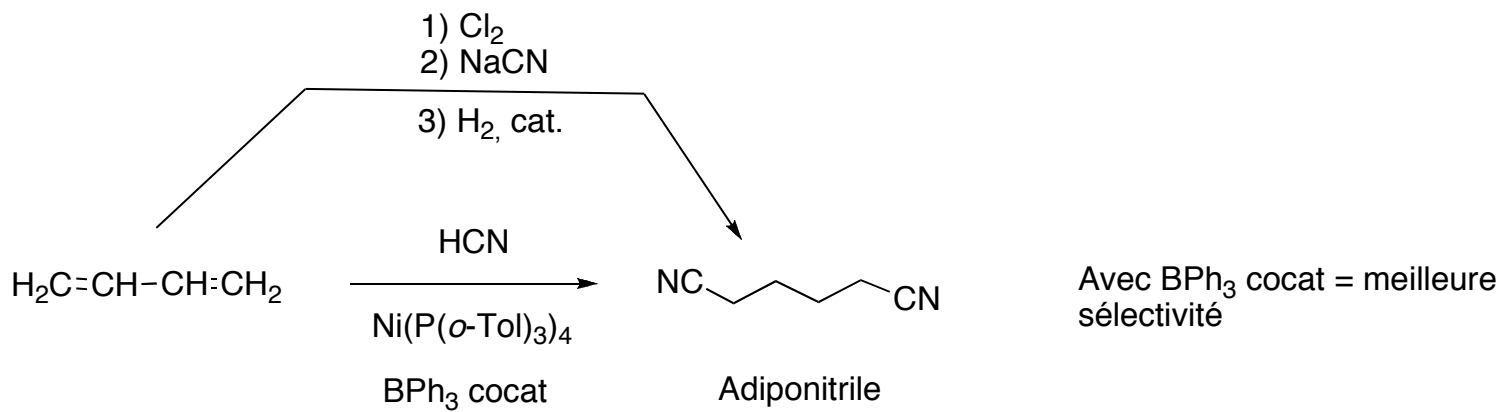
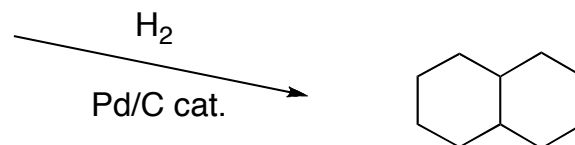
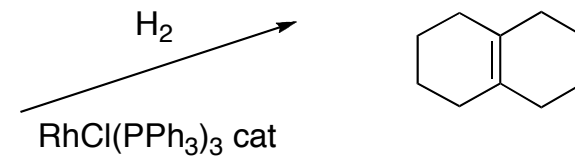
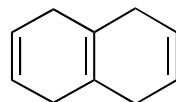
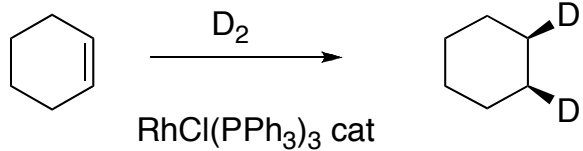
HY = HSiR<sub>3</sub>, M = Pt ex. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Speir) autres : RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(cod)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

HY = HCN, M = Ni, ex. Ni(P(o-Tol)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

### Mécanisme général proposé



## Exemples



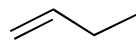
## Dimérisation et polymérisation des oléfines

Dimérisation

2  $\equiv$



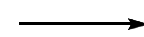
ML<sub>n</sub> cat.



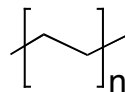
NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>AlCl, Ti(O-Bu<sub>4</sub>)-AlEt<sub>3</sub>

Polymérisation

n  $\equiv$

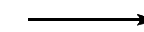


ML<sub>n</sub> cat.

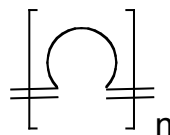


Cat hétér : TiCl<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>AlCl (Ziegler-Natta: Nobel 1963)  
Cat. homogène : Cl<sub>2</sub>MLL' avec M= Ti, Zr, ou Hf

Métathèse  
polymérisante



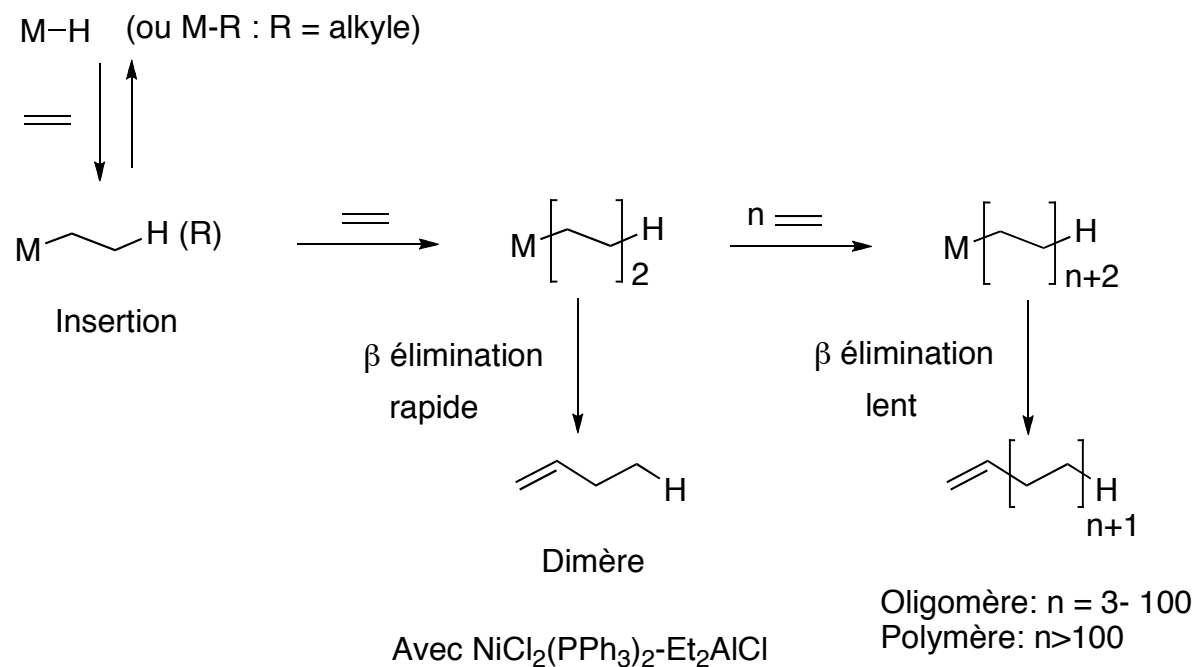
ML<sub>n</sub> cat.



Métallo carbènes: M= Ru, Mo voir métathèse



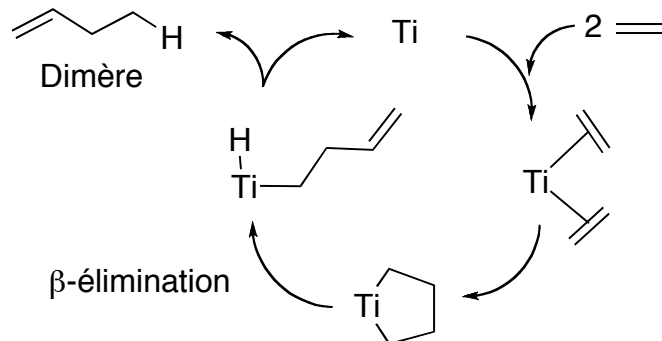
## Mécanisme général proposé



## Dimérisation par l'intermédiaire d'un métallacyclopentane : avec $Ti(O-Bu_4)-AlEt_3$

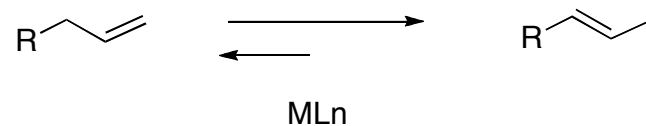
Procédé Alphabutol (Y. Chauvin, Institut Français du pétrole)

Élimination réductrice



Dans ce cas: le Ti a un nombre d'é de valence suffisamment faible (14 é ou moins) et possède au moins une paire d'é non liant (étape oxydante)

## Isomérisation des alcènes



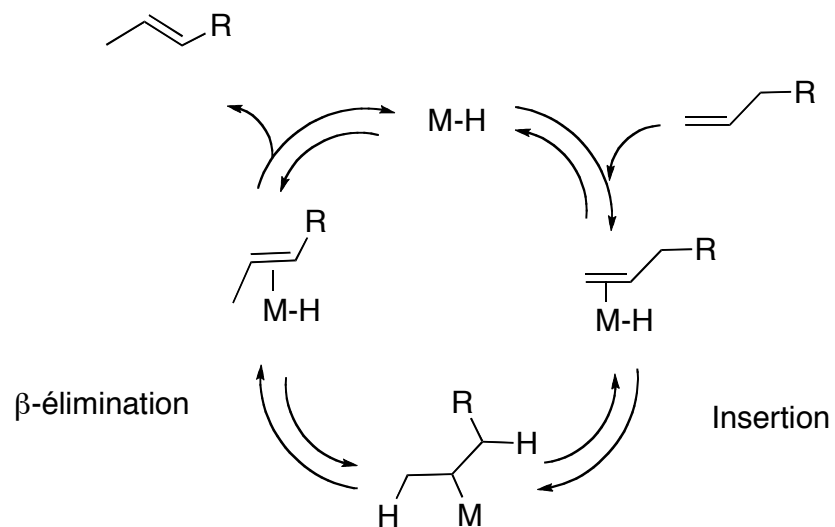
Contrôle thermodynamique

Nombreux métaux le permettent, souvent c'est une réaction parasite d'autres réactions

**Mécanisme principal** : Insertion M-H, élimination

l'activation d'une liaison C-H allylique est beaucoup plus rare

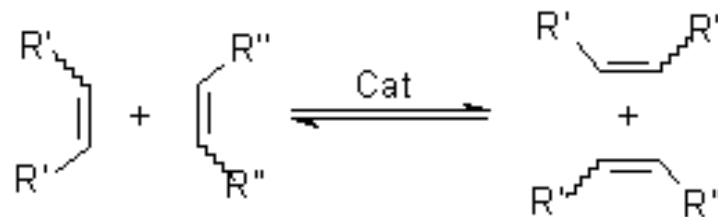
Concerne de nombreux complexes à 16 é des métaux nobles Pd, Rh, Pt, etc.



# Métathèse des oléfines

## Grubbs, Schrock et Chauvin Prix Nobel 2005

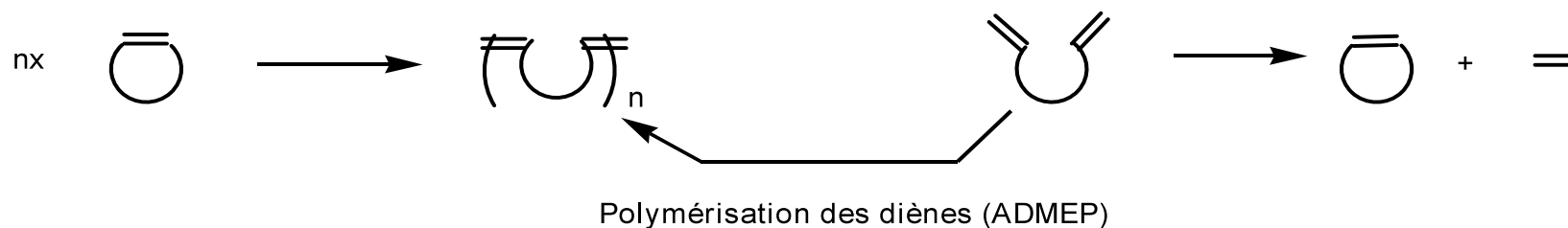
Redistribution du squelette carboné dans lesquels les doubles liaisons se réarrangent en présence d'un catalyseur



### Principaux types de réactions

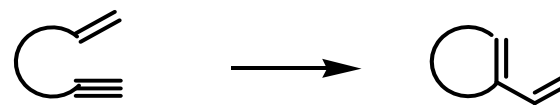
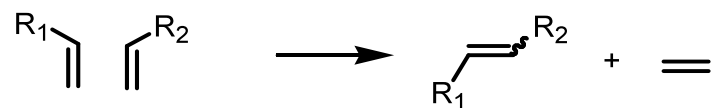
Polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)

Fermeture de cycle (RCM)

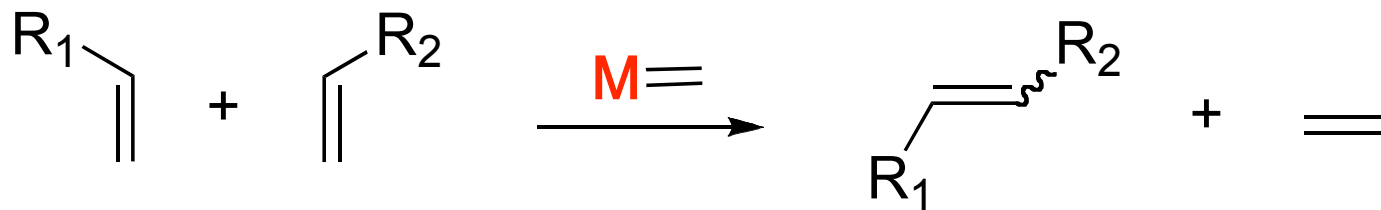


Métathèse croisée (CM)

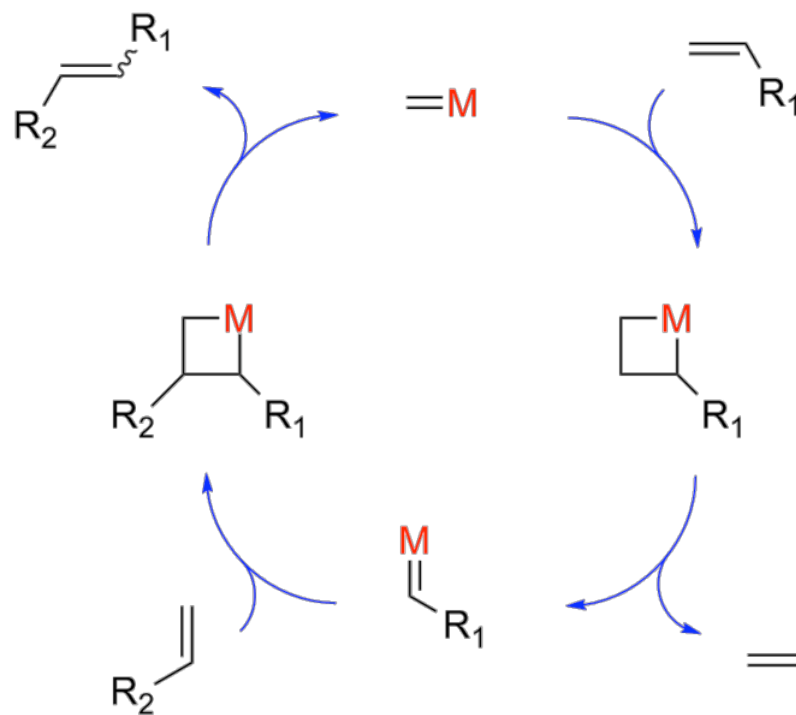
Métathèse des énymes (EYM)



## Mécanisme : Chauvin (Nobel 2005)



### Cycle catalytique



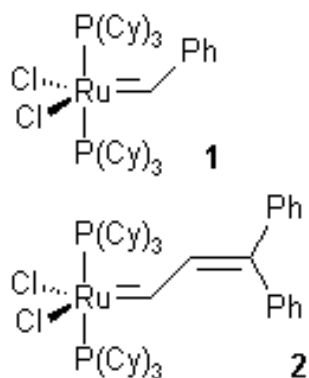
# Catalyseurs : Ti, Tu, Mo, Ru

## 1<sup>ère</sup> génération

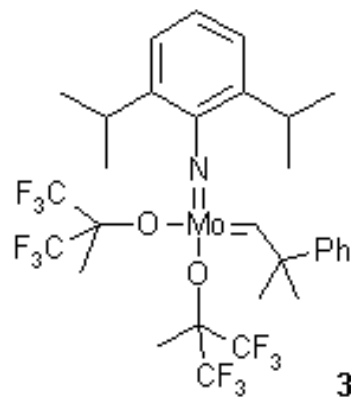
1 : commercial

Nobel 2005

### Grubbs



### Schrock

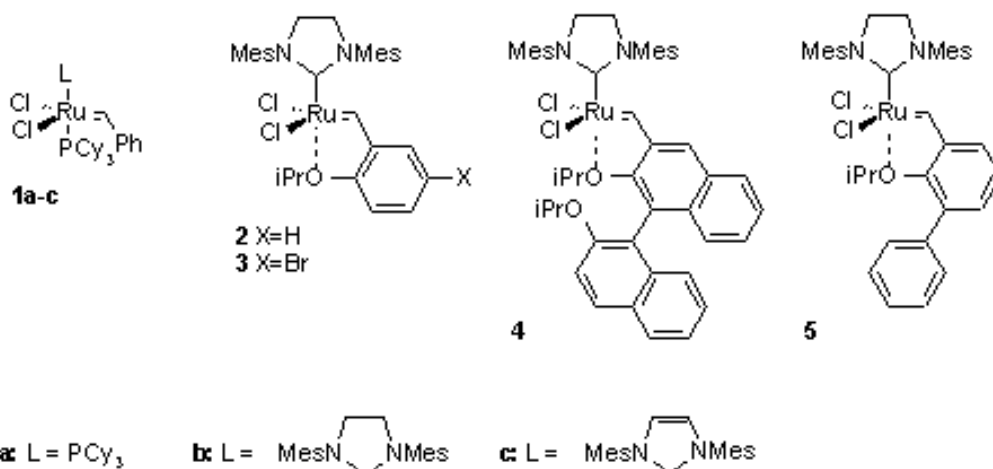


Schrock plus actif et mieux adapté avec des substrats encombrés, mais Grubbs tolère une plus grande variété de groupements fonctionnels et est moins sensible à O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

## 2<sup>ème</sup> génération Grubbs (+ stable et + actif)

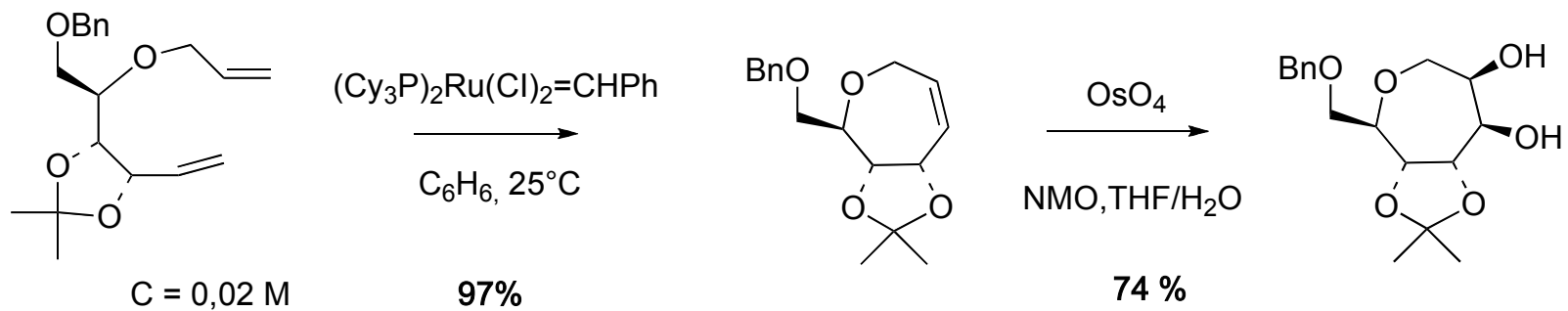
### réactivité

Activity: 2 < 1b < 4 < 5



2 : commercial

*Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8751.



*J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6305

Grubbs 2<sup>ème</sup>  
génération

