

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

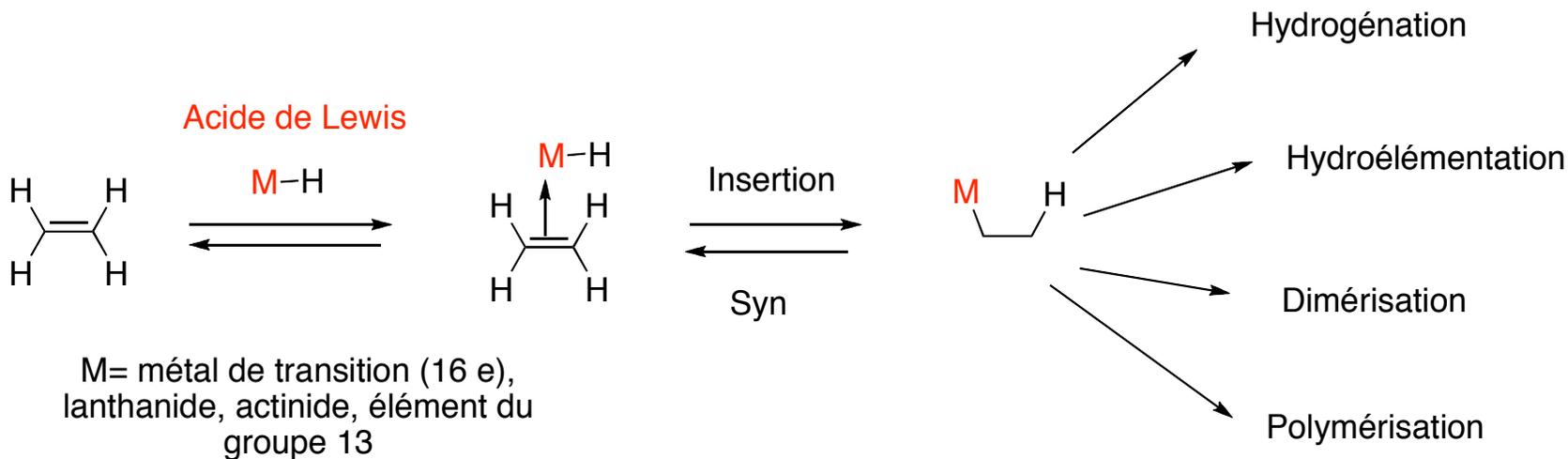
(A. Burger et B. Michel)
burger@unice.fr

Chapitre 3 : Métaux de transition et synthèse organique

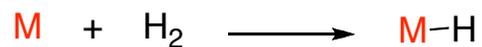
B) Transformation des oléfines et alcynes

- 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

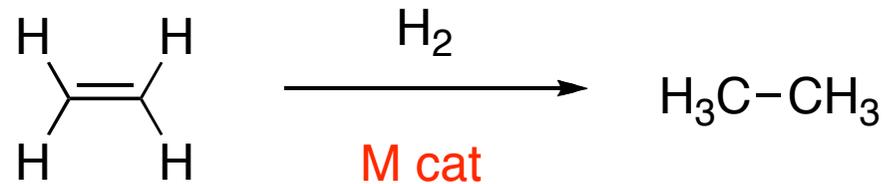


Addition oxydante (la plus courante)

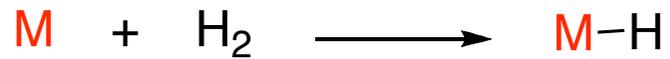
Activation hétérolytique de H₂

Activation homolytique de H₂ (radicalaire)

Hydrogénation des alcènes (catalyse homogène)



Passé par une espèce **M-H**

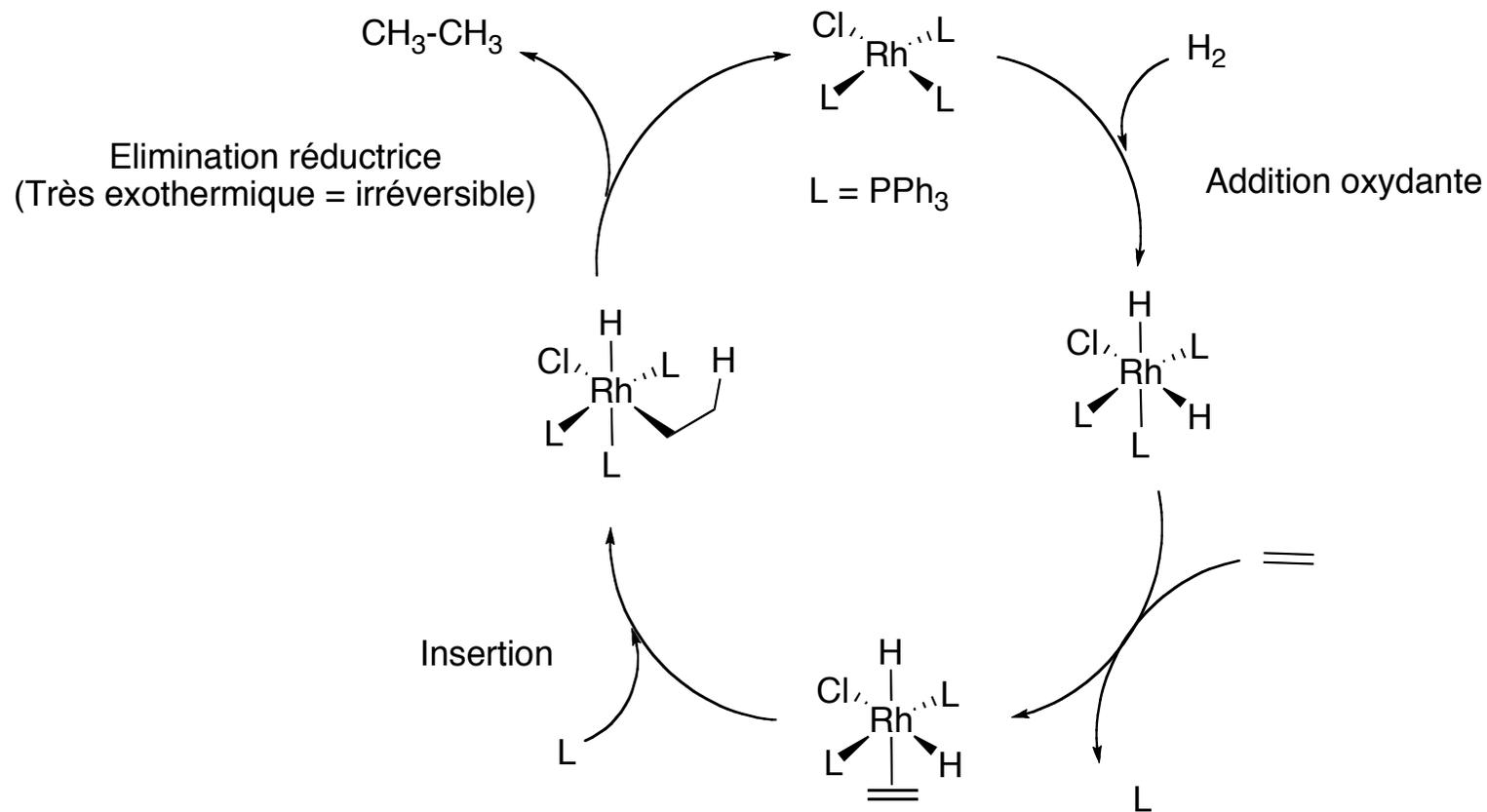


Addition oxydante

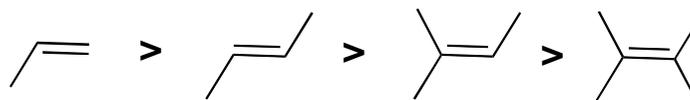
Activation hétérolytique de H_2

Activation homolytique de H_2 (radicalaire)

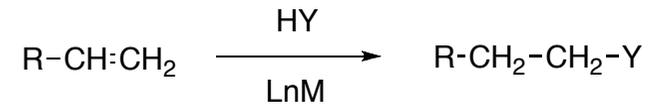
Hydrogénation catalytique des alcènes: addition oxydante
Exemple catalyseur de Wilkinson-Osborn (Rh)
Wilkinson - Prix Nobel en 1973



Sélectivité



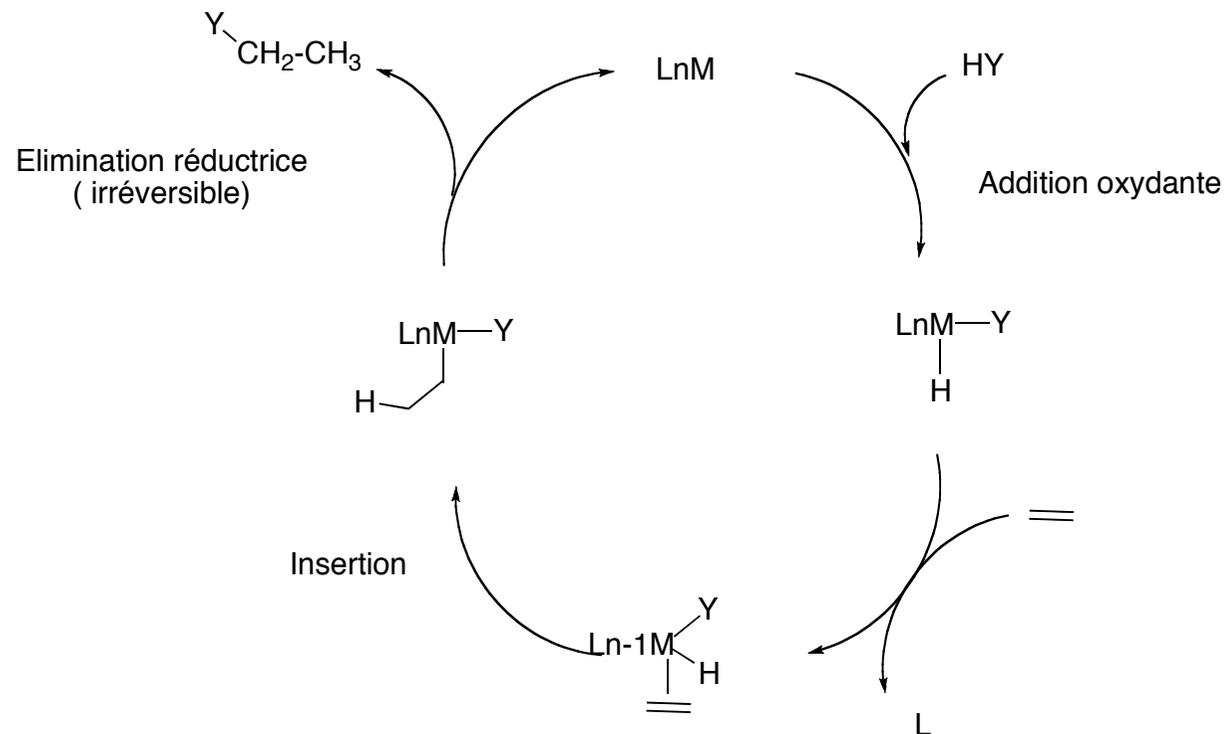
Hydrosilylation et Hydrocyanation des oléfines



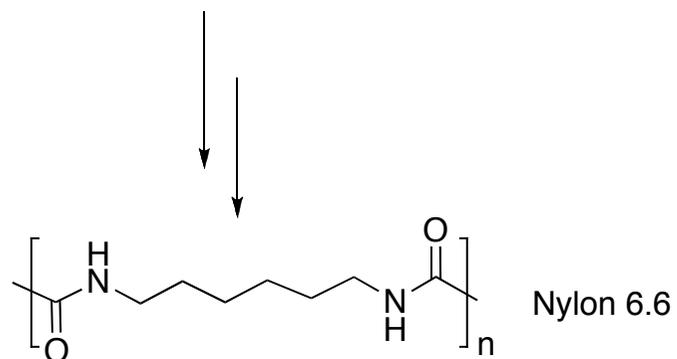
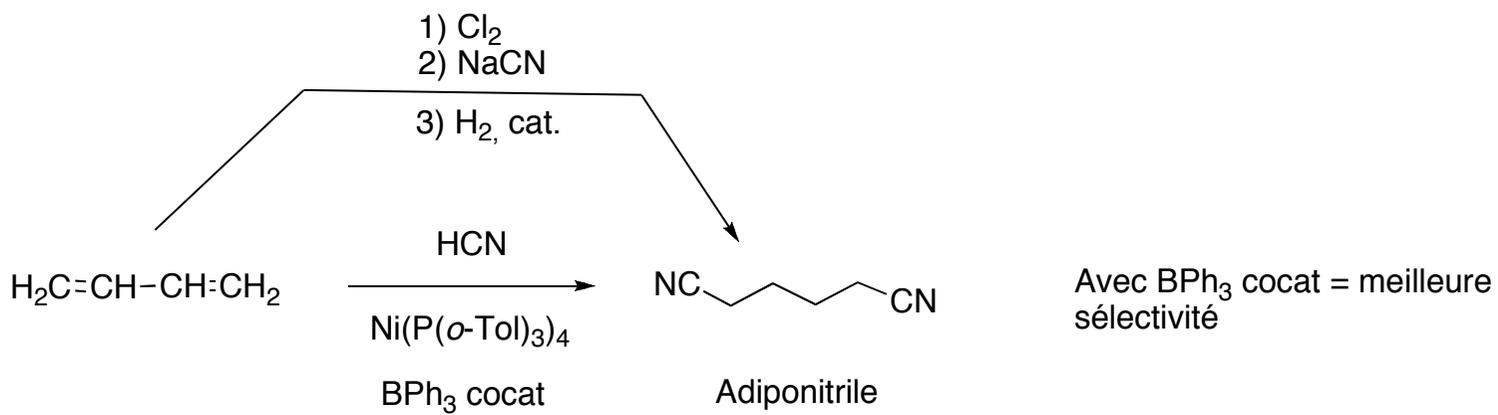
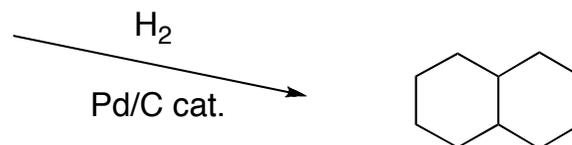
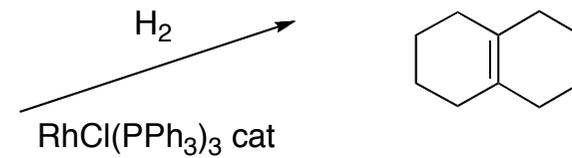
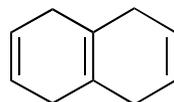
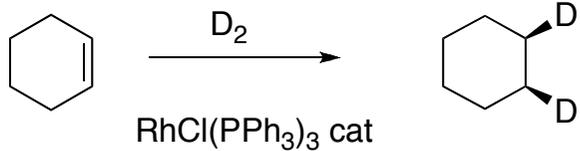
HY = HSiR₃, M = Pt ex. H₂PtCl₆ (Speir) autres : RhCl(PPh₃)₃, Ni(cod)₂, NiCl₂(PPh₃)₂

HY = HCN, M = Ni, ex. Ni(P(o-Tol)₃)₄

Mécanisme général proposé



Exemples



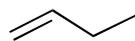
Dimérisation et polymérisation des oléfines

Dimérisation

2 \equiv



ML_n cat.



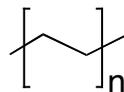
NiCl₂(PPh₃)₂-Et₂AlCl, Ti(O-Bu₄)-AlEt₃

Polymérisation

n \equiv

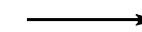


ML_n cat.

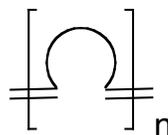


Cat hétér : TiCl₃-Et₂AlCl (Ziegler-Natta: Nobel 1963)
Cat. homogène : Cl₂MLL' avec M= Ti, Zr, ou Hf

Métathèse
polymérisante

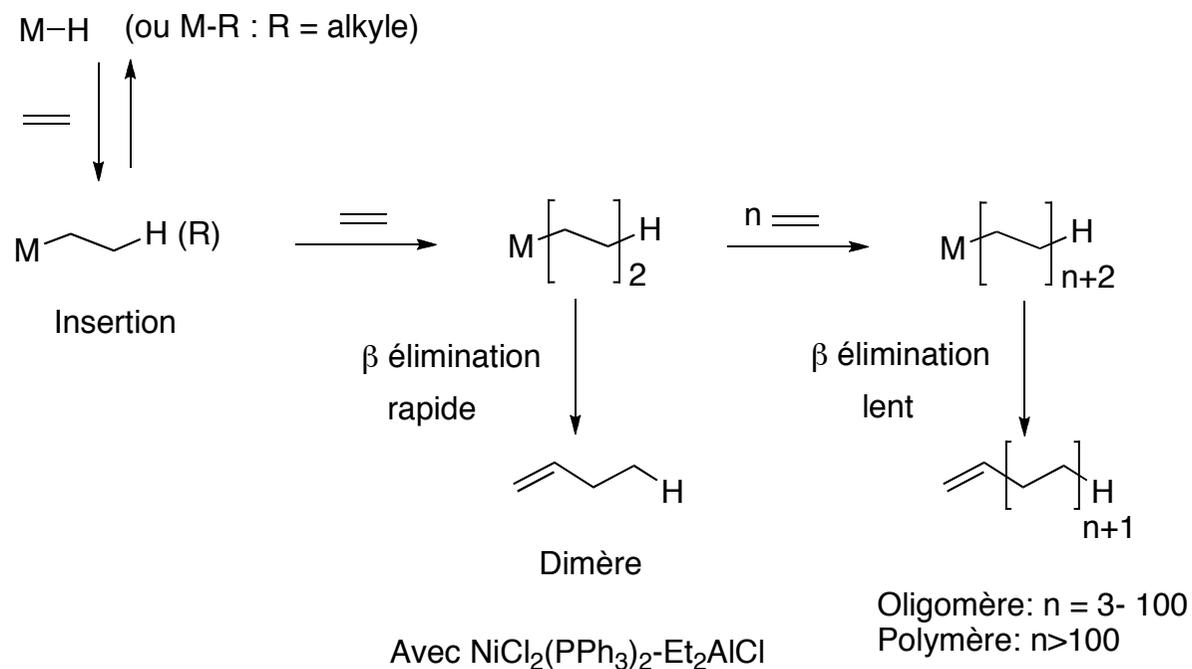


ML_n cat.



Métallo carbènes: M= Ru, Mo voir métathèse

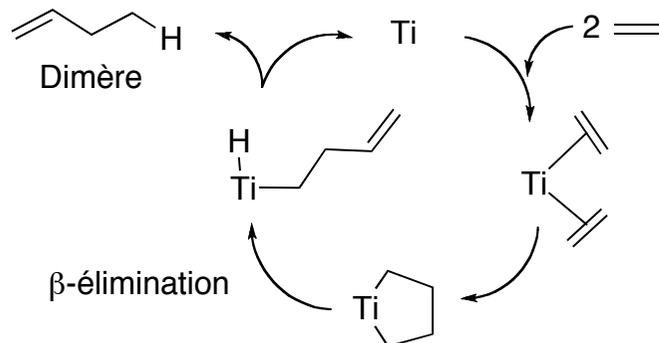
Mécanisme général proposé



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

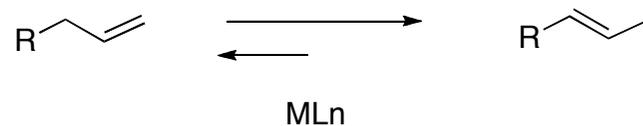
Procédé Alphabutol (Y. Chauvin, Institut Français du pétrole)

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



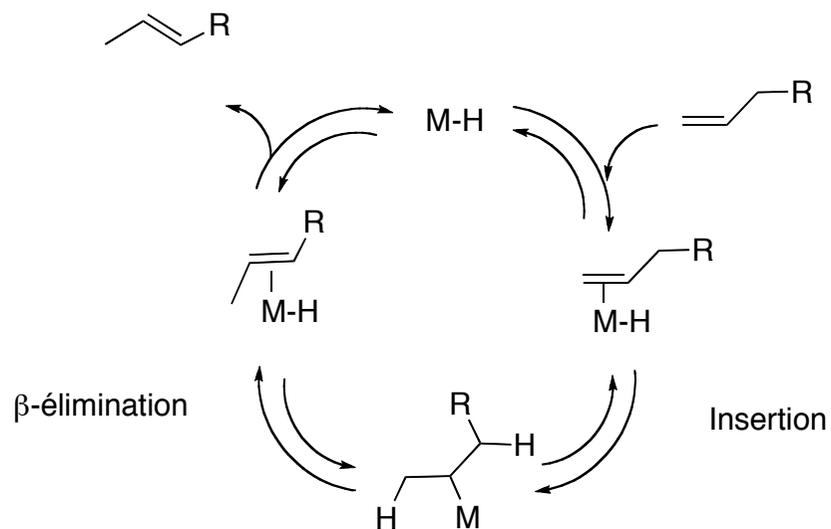
Contrôle thermodynamique

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

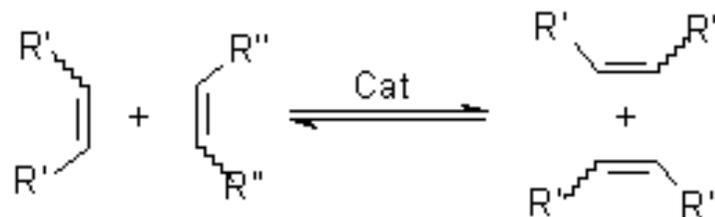
Concerne de nombreux complexes à 16 é des métaux nobles Pd, Rh, Pt, etc.



Métathèse des oléfines

Grubbs, Schrock et Chauvin Prix Nobel 2005

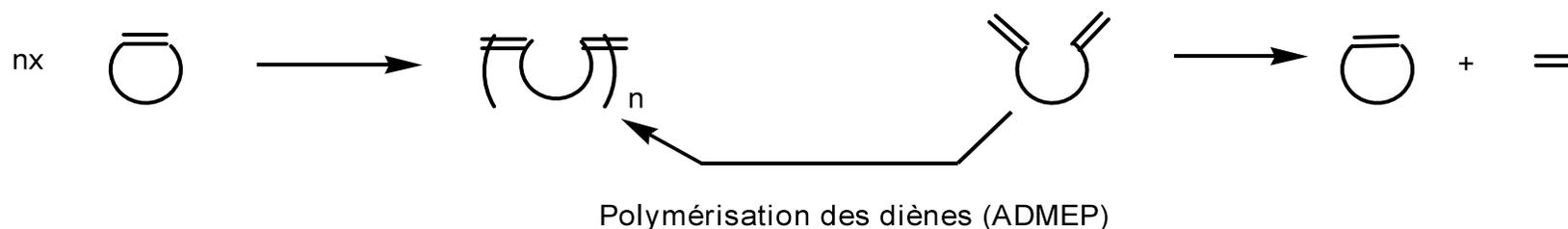
Redistribution du squelette carboné dans lesquels les doubles liaisons se réarrangent en présence d'un catalyseur



Principaux types de réactions

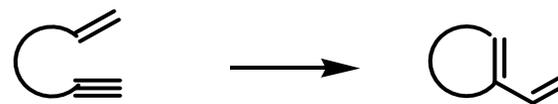
Polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)

Fermeture de cycle (RCM)

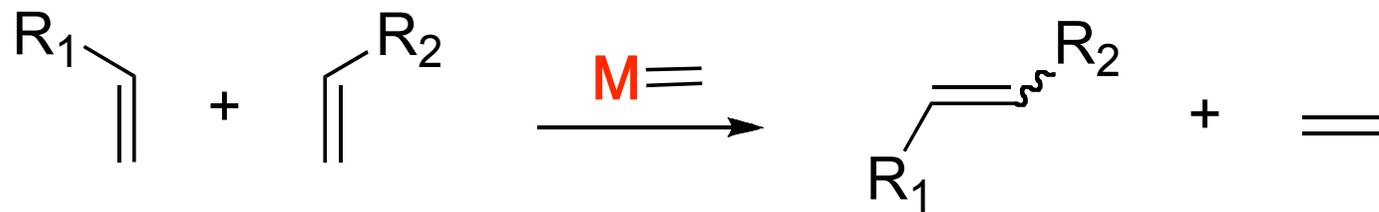


Métathèse croisée (CM)

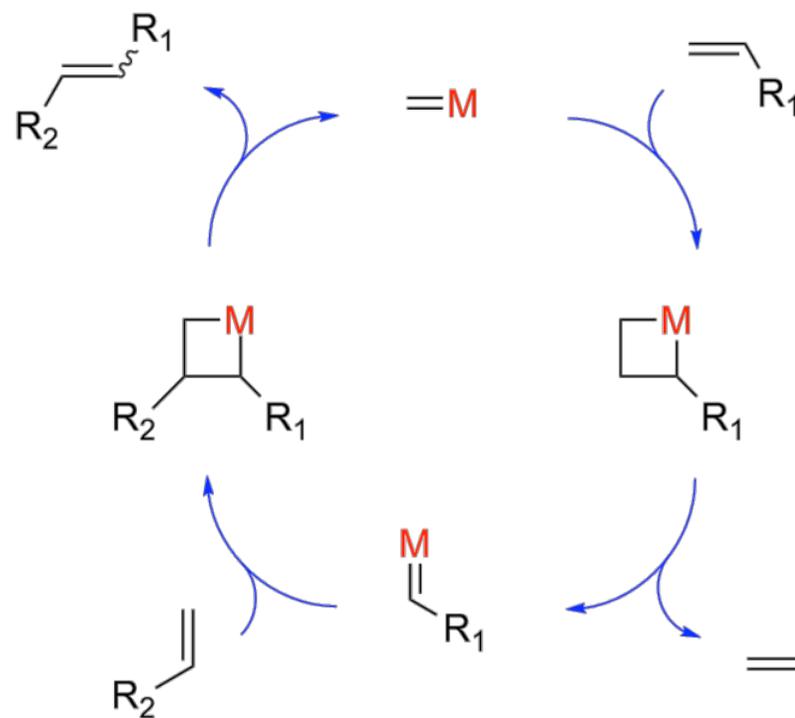
Métathèse des énynes (EYM)



Mécanisme : Chauvin (Nobel 2005)



Cycle catalytique



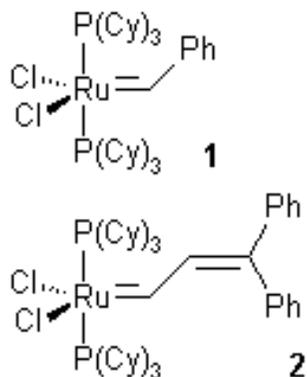
Catalyseurs : Ti, Tu, Mo, Ru

1^{ère} génération

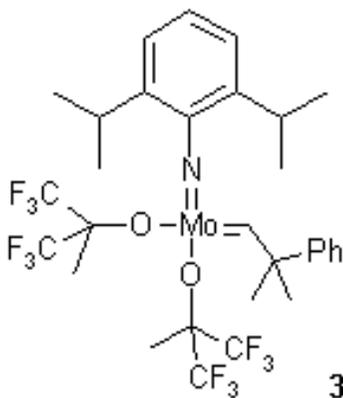
1 : commercial

Nobel 2005

Grubbs



Schrock

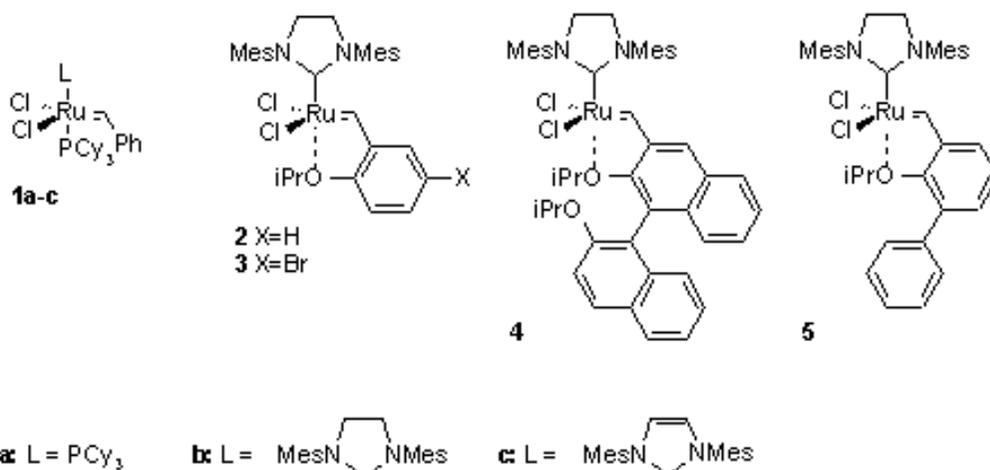


Schrock plus actif et mieux adapté avec des substrats encombrés, mais Grubbs tolère une plus grande variété de groupements fonctionnels et est moins sensible à O₂ et H₂O

2^{ème} génération Grubbs (+ stable et + actif)

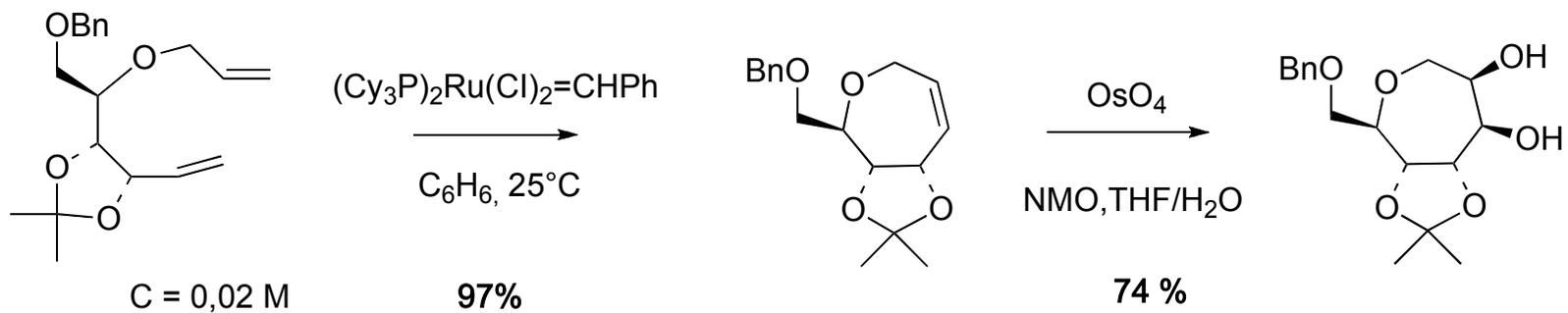
réactivité

Activity: 2 < 1b < 4 < 5
→



2 : commercial

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



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

Grubbs 2^{ème}
génération

