
D4CI430 : Sélectivité en synthèse organique et chimie organométallique

Version 2019 – 2020

Chimie organométallique des éléments de transition

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, UMR 8182
Université Paris-Sud

vincent.gandon@u-psud.fr

Organisation

Intervenants : **Vincent Gandon** (cours), **Sophie Bezenine** (TD), **Christophe Bour** (TD)

Coordinateur : **Richard Gil**

7 cours de 1h30

8 séances de TD de 1h30; 1 séance de TP

Prérequis

- **Atomistique et liaison chimique**
- **Bases de cinétique et de thermodynamique**
- **Stéréochimie**
- **Synthèse organique de base**

Bibliographie

Disponible à la bibliothèque :

- “**Organometallic Chemistry of the Transition Metals**” par Robert Crabtree (4ème Edition, Wiley).
- “**Advanced Inorganic Chemistry**” par Cotton et Wilkinson (Wiley Interscience)
- “**Organotransition Metal Chemistry**” par Hill (Royal Society of Chemistry)
- “**Chimie moléculaire des éléments de transition**” par François Mathey et Alain Sevin (éditions de l'École polytechnique)
- “**Chimie organométallique**” par Didier Astruc (EDP Sciences)

Plan du cours

I- Introduction

II- Les liaisons métal-ligand

III- Compter les électrons de valence

IV- Le degré d'oxydation

V- Réactions élémentaires

VI- Réactivité des ligands

**VII- Processus catalytiques
homogènes fondamentaux**

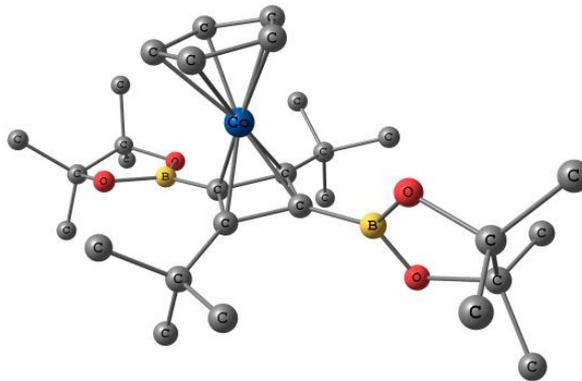
I- Introduction

Un composé organométallique contient un ou plusieurs métaux liés à des ligands organiques

M–C : liaison métal-carbone

M←L : ligand L organique

Exclut par exemple : $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$...

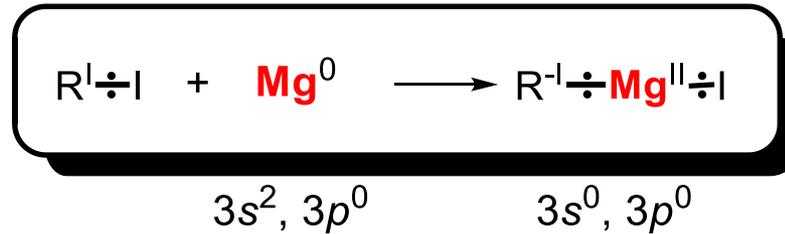


I- Qu'est-ce qu'un métal pour le chimiste ?

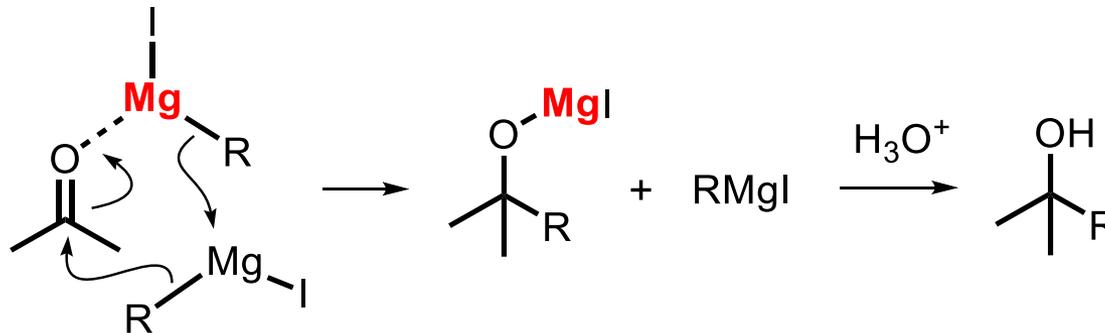
Un métal est un élément qui partage facilement ses électrons de valence
(nombreux degrés d'oxydation accessibles, réducteur)

De nombreux composés organométalliques accueillent facilement des électrons
(acides de Lewis, oxydants)

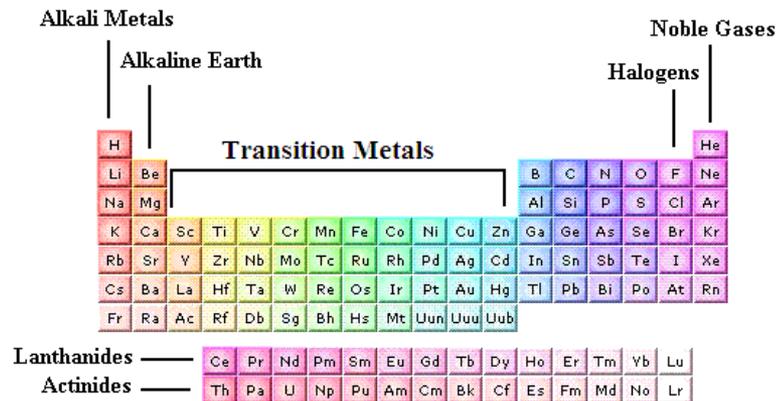
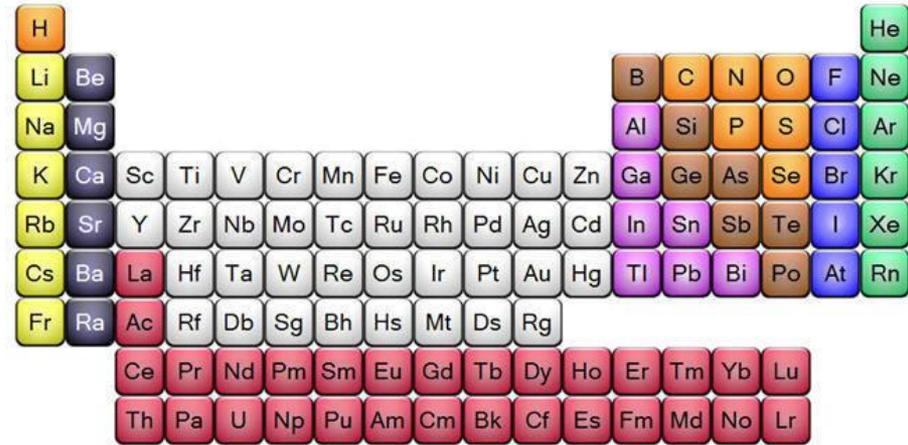
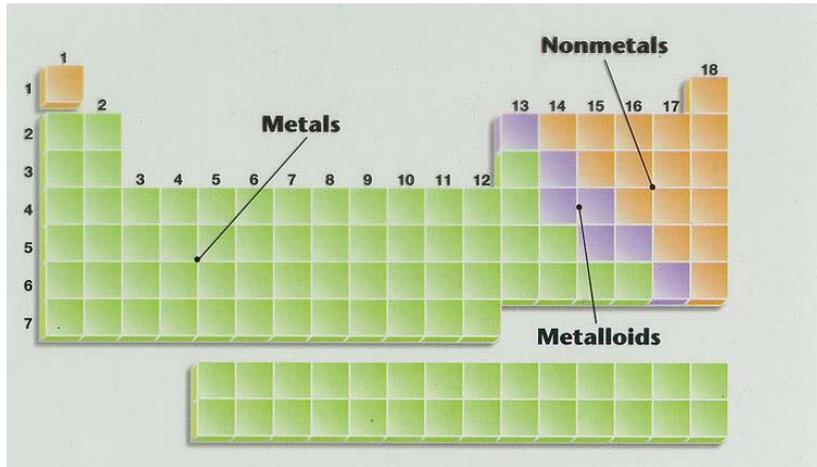
Exemple typique :



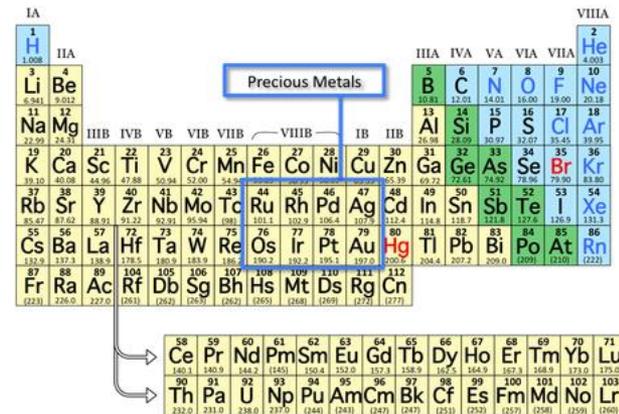
- Le métal est oxydé, le carbone est réduit
- Un composé organométallique est formé, c'est un acide de Lewis



I- La plupart des éléments sont des métaux



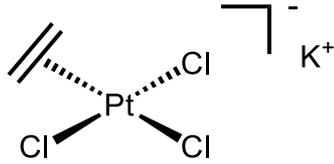
Transition Metals (Precious ones)



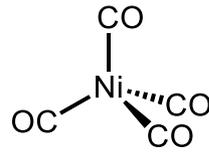
I- Les complexes des éléments de transition

un métal, des ligands organiques, exemples historiques :

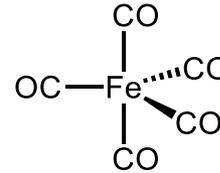
$(\text{Me}_2\text{As})_2\text{O}$
Cadet, 1760



Sel de Zeise, 1820
plan carré

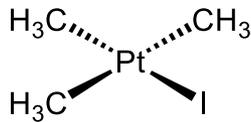


Mond, 1890
tétraédrique

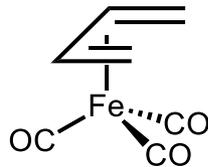


Mond, 1891
bipyramide trigonale

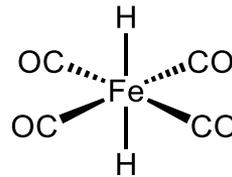
RMgX
Grignard, 1900



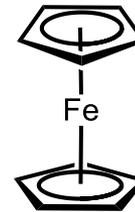
Pope, 1909
plan carré



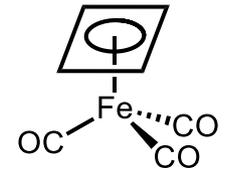
Reilhein, 1930
tétraédrique



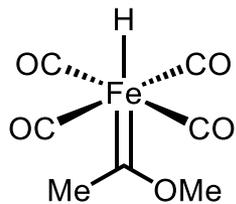
Hieber, 1931
octaédrique



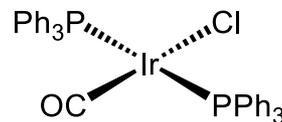
Kealy/Pauson, 1951
complex sandwich
"linéaire"



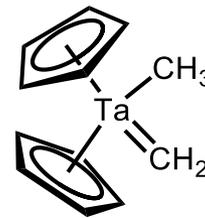
Pettit, 1964
tétraédrique



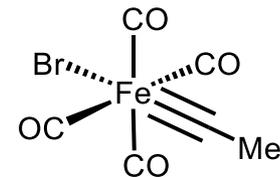
Fisher, 1964
complexe carbénique
octaédrique



Vaska, 1965
plan carré



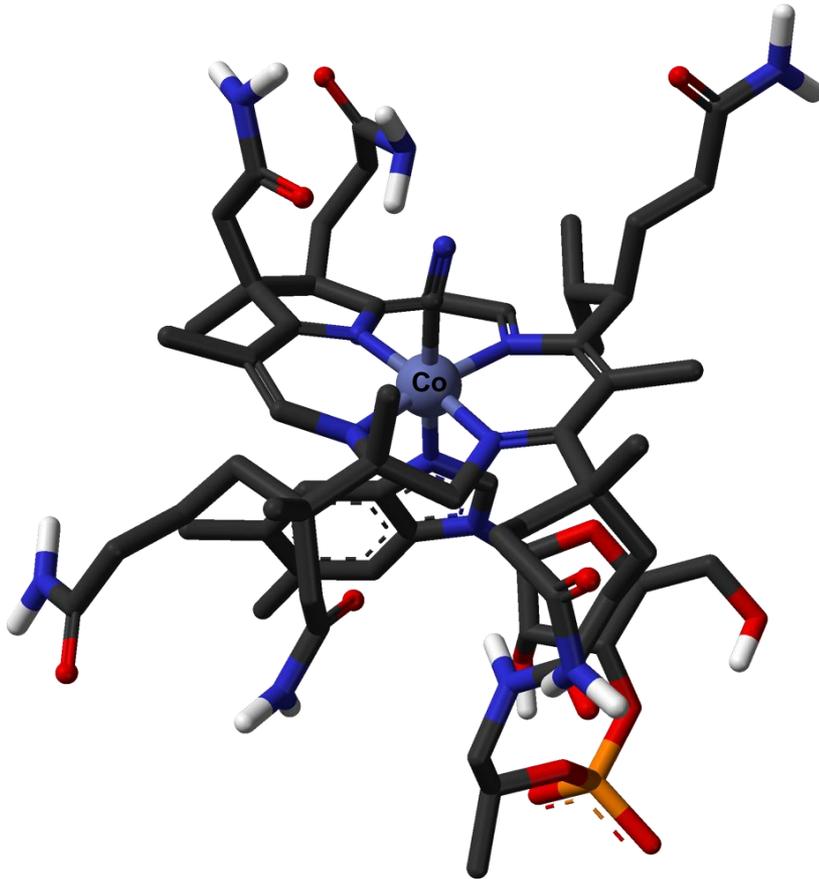
Schrock, 1975
complexe carbénique
tétraédrique



Fisher, 1975
complexe carbynique
octaédrique

I- Les complexes des éléments de transition

Pourquoi s'y intéresser ?



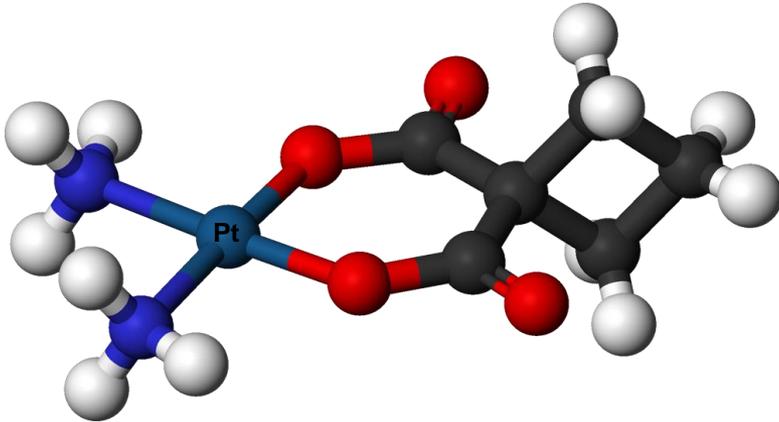
Cyanocobalamine (vitamine B12)



➡ **Produits naturels** (hème, chlorophylle ...)

I- Les complexes des éléments de transition

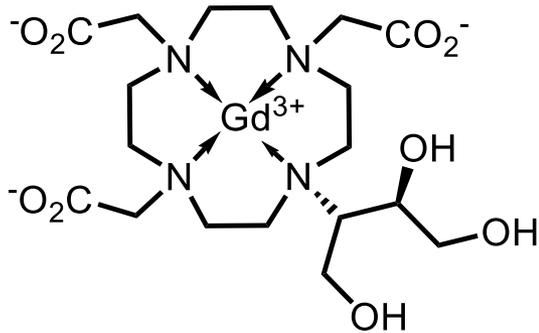
Pourquoi s'y intéresser ?



➡ **Médicaments**

I- Les complexes des éléments de transition

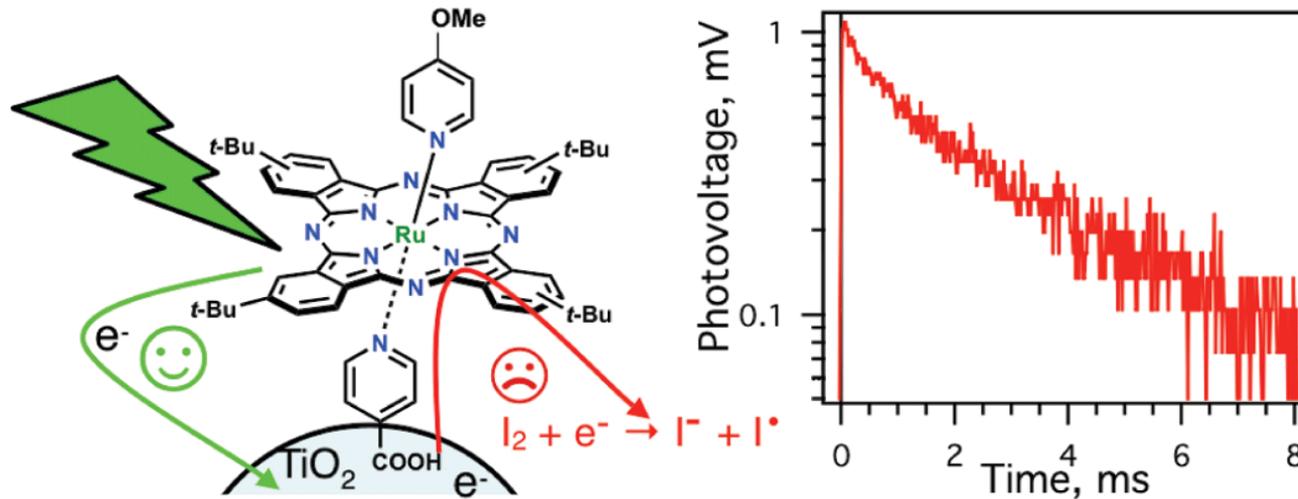
Pourquoi s'y intéresser ?



➡ **Produits de contraste (IRM)**

I- Les complexes des éléments de transition

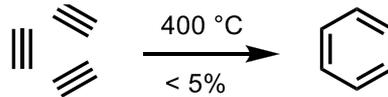
Pourquoi s'y intéresser ?



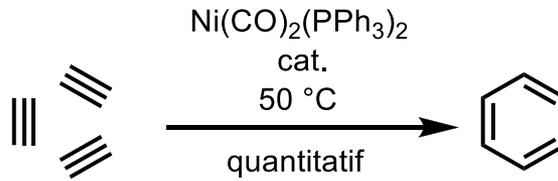
➡ **Matériaux** (diodes, pigments, conversion d'énergie solaire ...)

I- Les complexes des éléments de transition

Pourquoi s'y intéresser ?



Thermique (Berthelot, 1866)



Catalytique (Reppe, 1948)

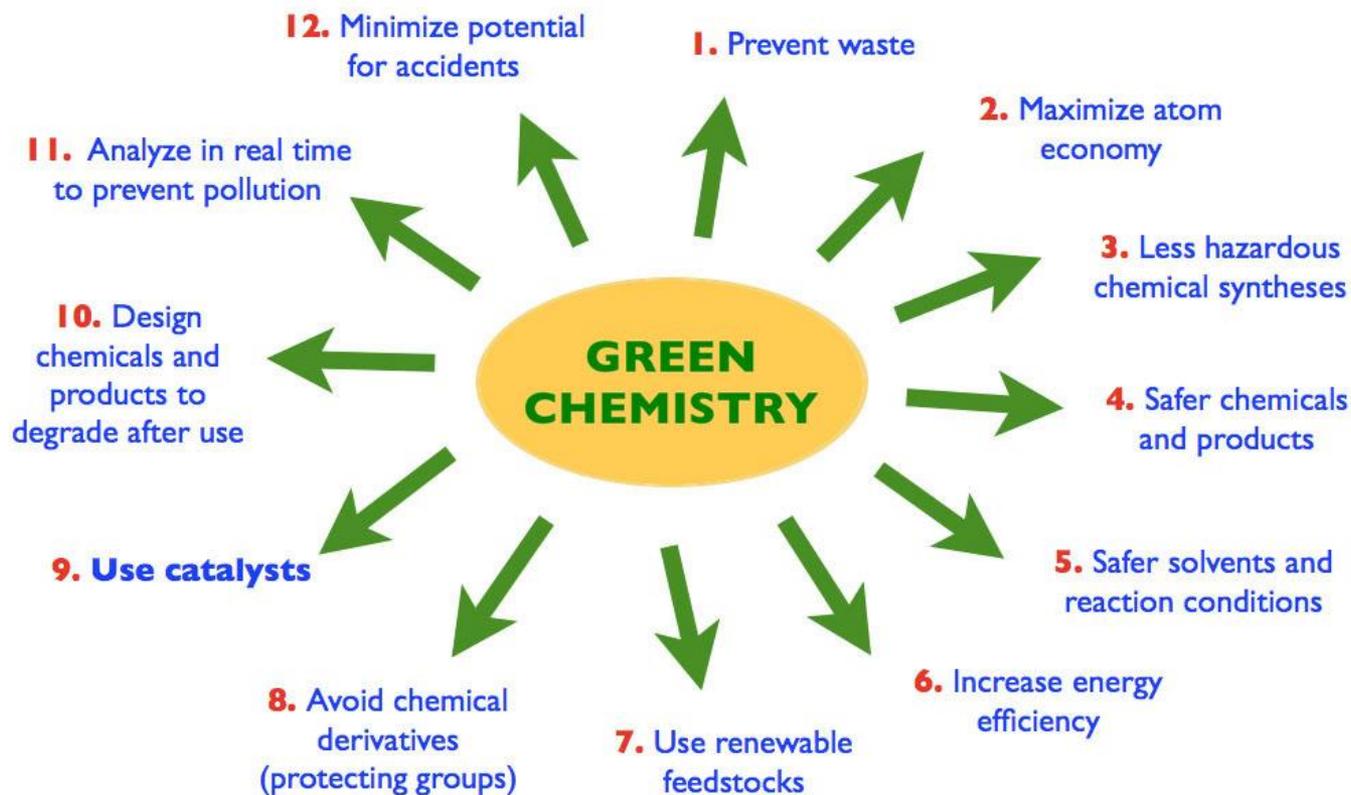


Catalyse



Économie d'étapes
Économie d'énergie
(chimie verte)

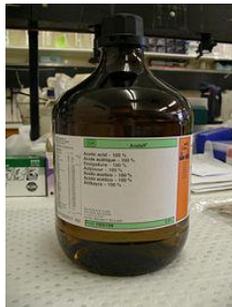
I- Les complexes des éléments de transition



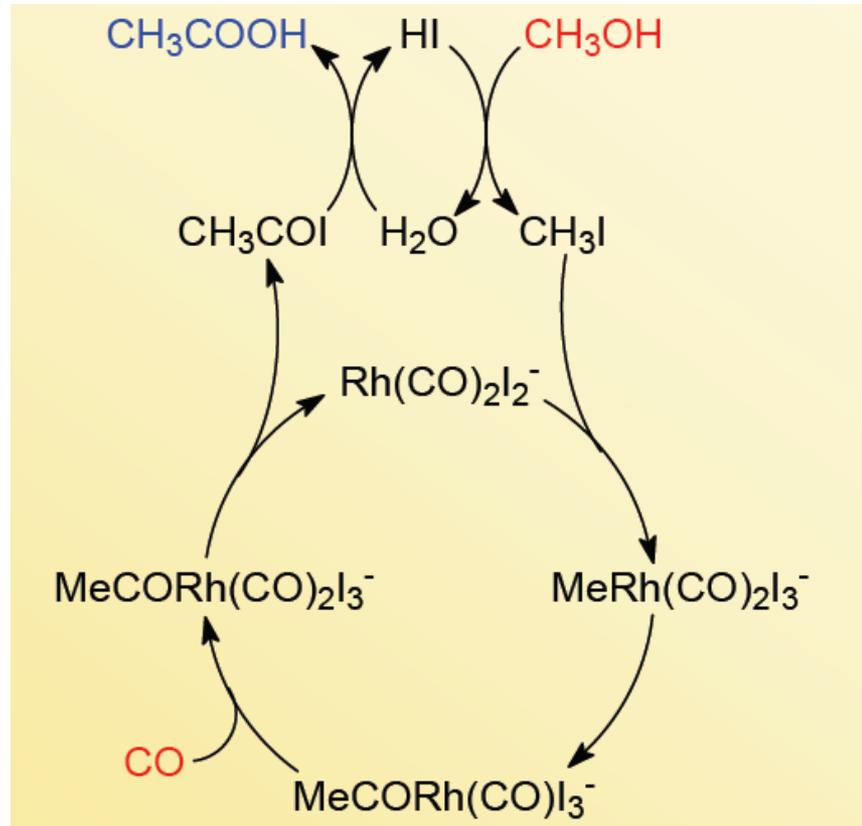
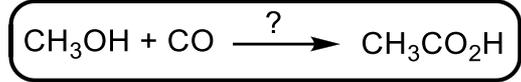
Anastas and Warner (1998)

I- Applications industrielles de la catalyse

Synthèse de l'acide acétique par le procédé Monsanto (1971)



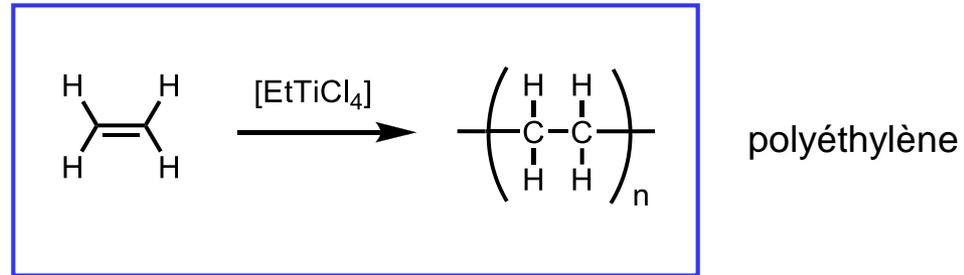
6,5 Mt/an
antiseptique,
désinfectant ...



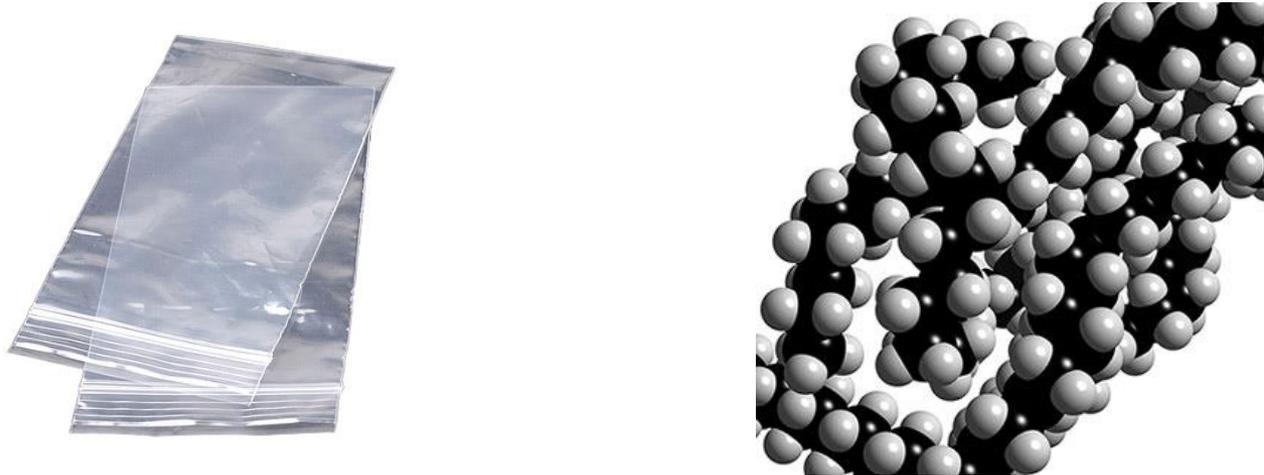
“Over 85% of all industrial processes involve a catalyst to increase the yields of desired products and lower the waste” (2013)

I- Applications industrielles de la catalyse

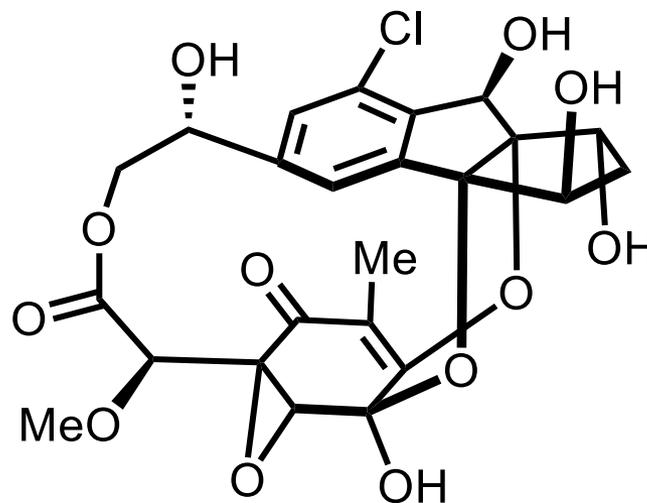
80 Mt/an



Polymérisation de Ziegler/Natta (1955, Nobel 1963)



I- La catalyse en chimie fine



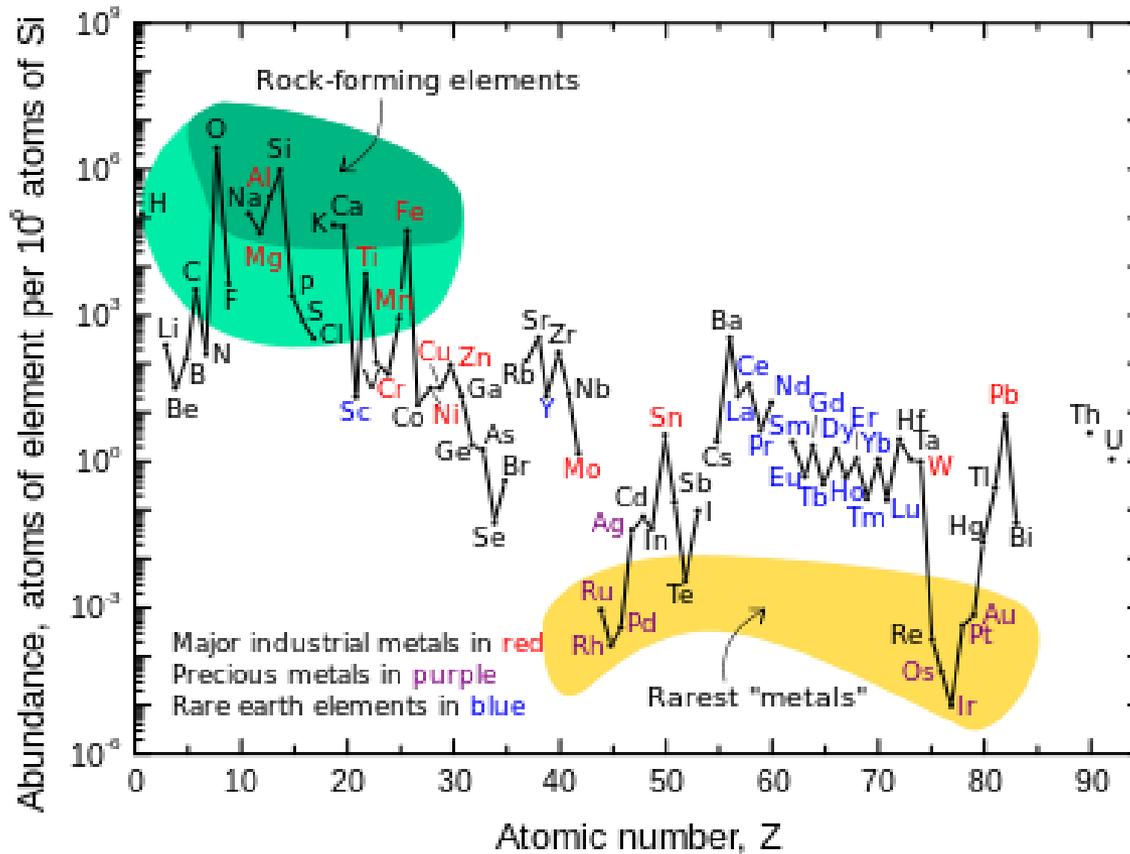
Sporolide B
Nicolau, 2009

Synthèse en 30 étapes dont 6 catalysées par des métaux de transition

I- Inconvénients des métaux de transition

Souvent rares, parfois toxiques :

importance du recyclage : il faut en mettre très peu



II- Les liaisons métal-ligand

En rouge les plus fréquemment rencontrés dans les applications en synthèse organique

Ti 3d ² 4s ² 6320	V 3d ³ 4s ² 136	Cr 3d ⁵ 4s ¹ 122	Mn 3d ⁵ 4s ² 1060	Fe 3d ⁶ 4s ² 62000	Co 3d ⁷ 4s ² 29	Ni 3d ⁸ 4s ² 99	Cu 3d ¹⁰ 4s ¹ 68
Zr 4d ² 5s ² 162	Nb 4d ⁴ 5s ¹ 20	Mo 4d ⁵ 5s ¹ 1,2	[Tc] 4d ⁶ 5s ¹ -	Ru 4d ⁷ 5s ¹ 0,0001	Rh 4d ⁸ 5s ¹ 0,0001	Pd 4d ¹⁰ 0,015	Ag 4d ¹⁰ 5s ¹ 0,08
Hf 5d ² 6s ² 2,8	Ta 5d ³ 6s ² 1,7	W 5d ⁴ 6s ² 1,2	Re 5d ⁵ 6s ² 0,0007	Os 5d ⁶ 6s ² 0,005	Ir 5d ⁷ 6s ² 0,001	Pt 5d ⁹ 6s ¹ 0,01	Au 5d ¹⁰ 6s ¹ 0,004

Abondance naturelle dans la croûte terrestre en ppm

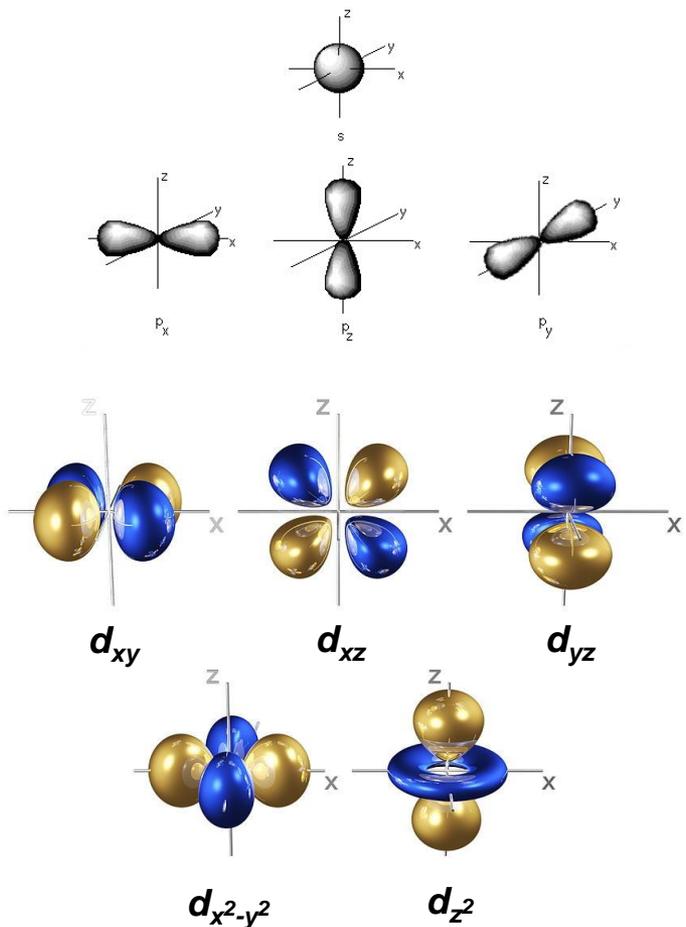
Triades d⁸, d⁹, d¹⁰ à connaître

II- Les liaisons métal-ligand

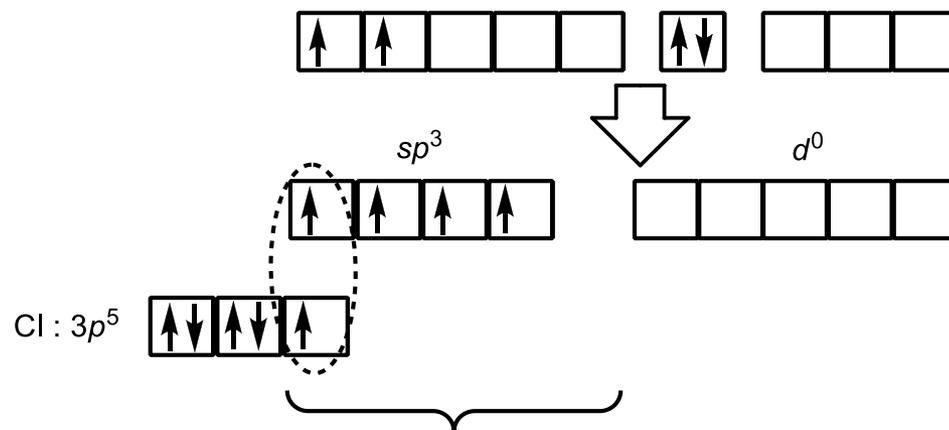
Un élément de transition est caractérisé par des orbitales d partiellement remplies dans au moins un degré d'oxydation.

Ex : liaison Ti-Cl

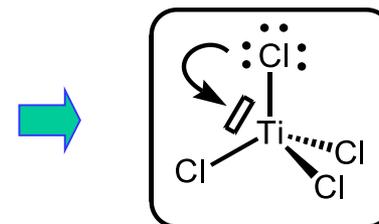
Les orbitales atomiques d'un métal :



Ti : $3d^2, 4s^2, 4p^0$



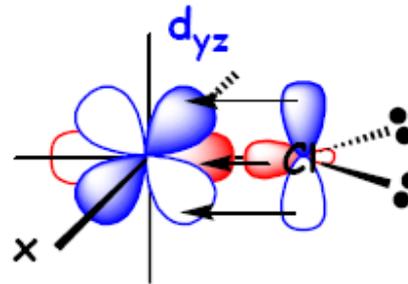
on peut accrocher 4 Cl, et il reste encore de la place pour accueillir des électrons



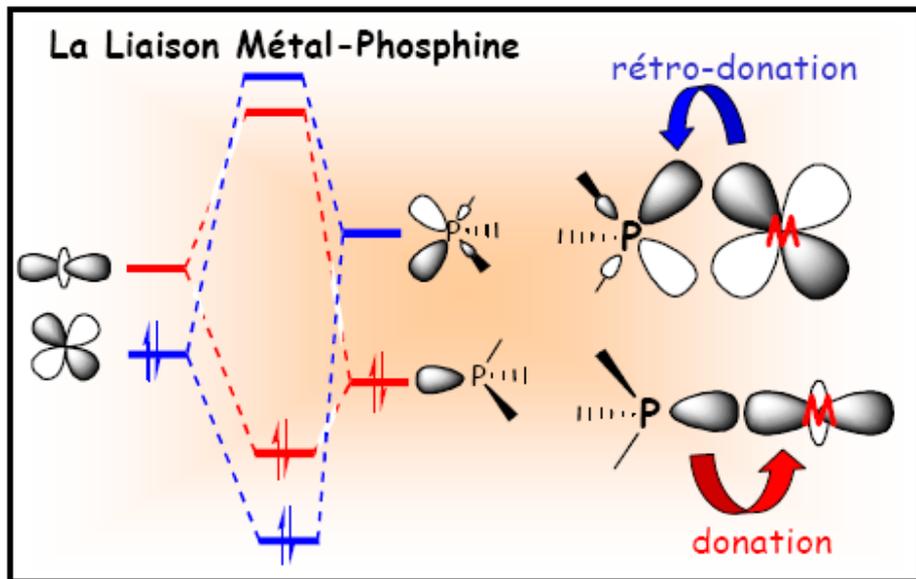
II- Les liaisons métal-ligand

Liaison M–Cl ($\sigma + \pi$),

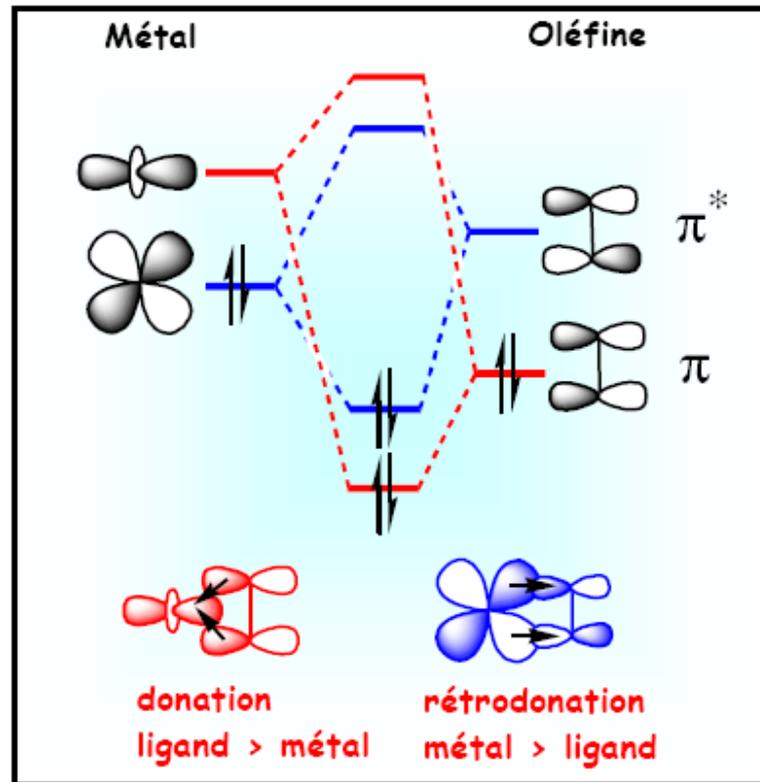
les chlorures sont qualifiés de σ, π -donneurs :



II- Les liaisons métal-ligand



Les phosphines sont σ -donneuses et π -acceptrices

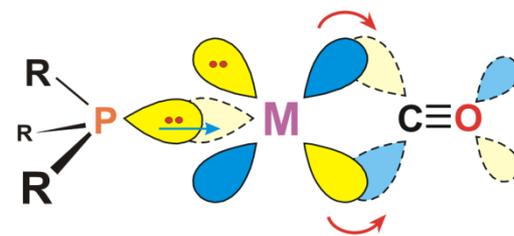
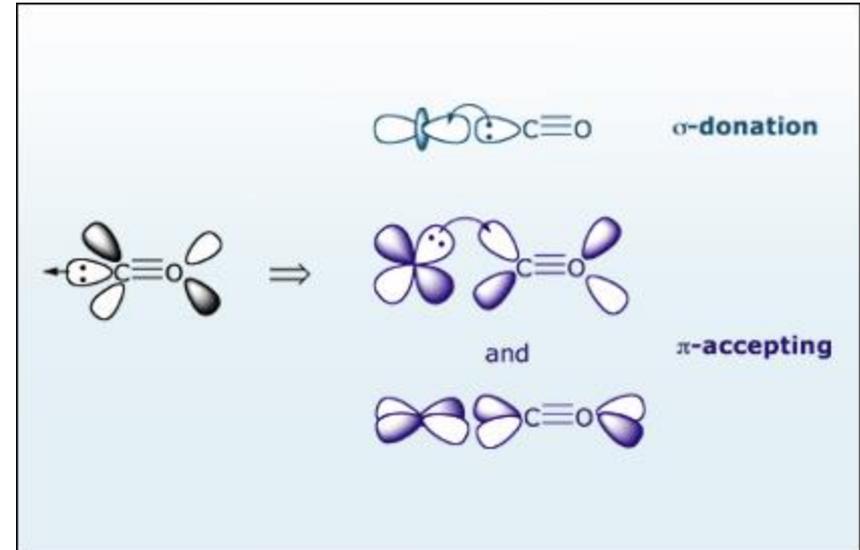
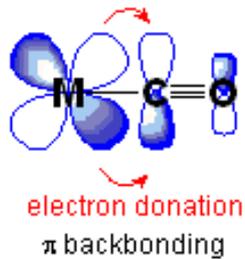
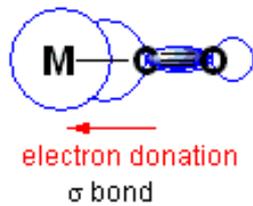


Les alcènes sont σ -donneurs et π -accepteurs

Modèle de Dewar-Chatt-Duncanson

II- Les liaisons métal-ligand

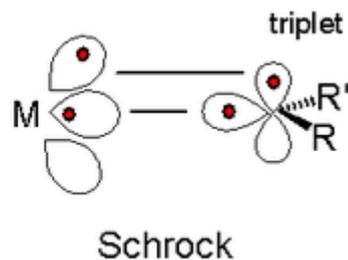
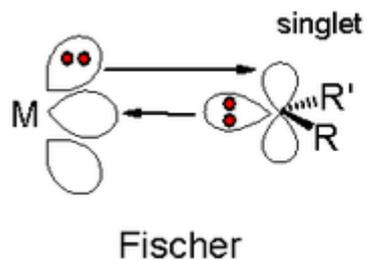
Le CO est σ -donneur et π -accepteur



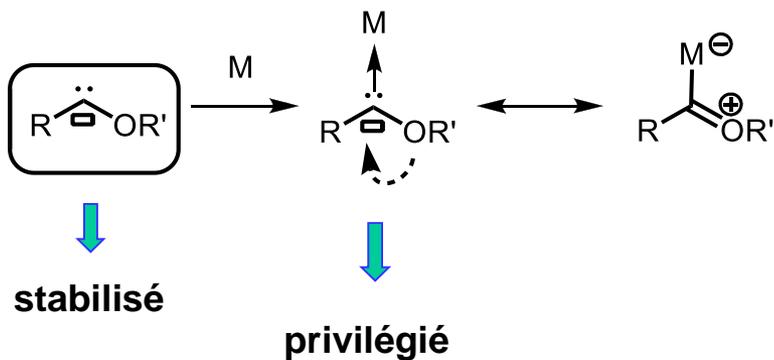
Modèle de Dewar-Chatt-Duncanson

II- Les liaisons métal-ligand

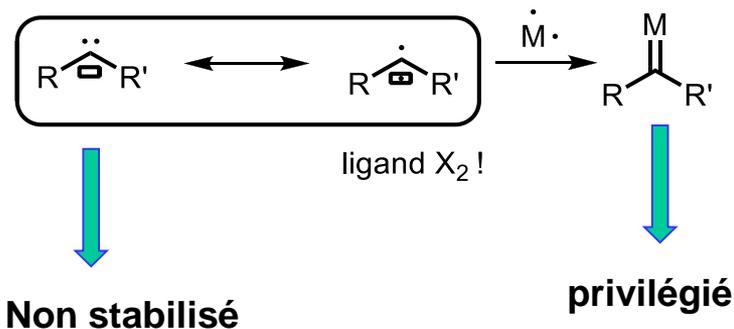
Cas des carbènes



retroliaison difficile
car l'orbitale p est pseudo
remplie par l'O

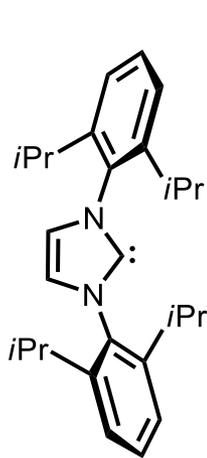


Les carbènes de Fischer sont σ -
donneurs et faiblement π -accepteurs

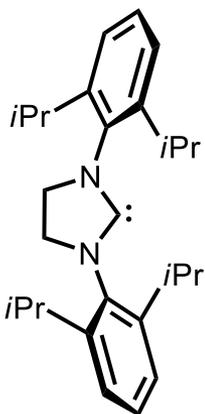


II- Les liaisons métal-ligand

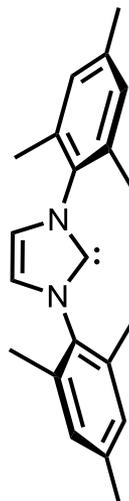
Cas des carbènes : Les carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) sont σ -donneurs et très faiblement π -accepteurs



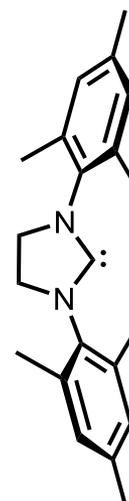
IPr



SIPr



IMes



SIMes

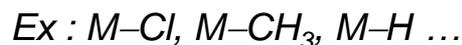
II- Les liaisons métal-ligand

La liaison métal-ligand possède trois composantes éventuelles :

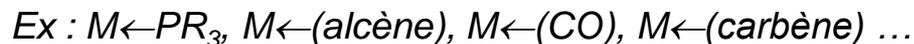
- une liaison covalente σ forte (mise en commun de deux électrons, c'est le minimum vital)
- une liaison π du ligand vers le métal (il faut que le ligand possède des doublets inutilisés),
- Une liaison π du métal vers le ligand (rétroliasion, il faut que le ligand ait de la place dans ses OM)

Liaisons covalentes σ : 2 points de vue

- Soit le métal et le ligand engagent chacun un électron dans la liaison (liaison purement covalente)



- Soit le métal se contente de recevoir deux électrons du ligand (liaison dative)



Dans les deux cas, il s'agit d'un recouvrement axial d'orbitales, donc d'une liaison σ .

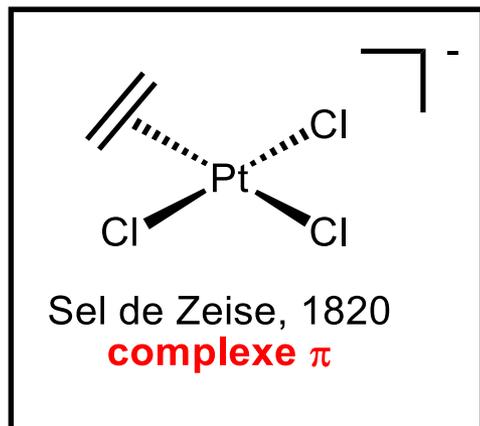
Les liaisons π du ligand vers le métal s'établissent entre les doublets libres du ligand vers les orbitales d inoccupées du métal. Il s'agit d'un recouvrement latéral d'orbitales, donc d'une liaison π .

Les rétroliasions, plus faibles, sont issues de la donation d'électrons du métal vers les orbitales antiliantes du ligand (**modèle de Dewar-Chat-Duncanson**). Il s'agit d'un recouvrement latéral d'orbitales, donc d'une liaison π .

II- Les liaisons métal-ligand

Donc, ne pas confondre :

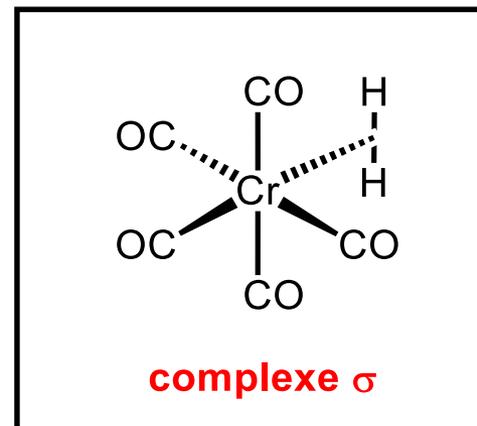
Complexe σ avec liaison σ , complexe π avec liaison π , π -donneur avec liaison π ...



L'éthylène est un ligand grâce à son nuage π .
Le sel de Zeise est donc qualifié de complexe π

Cela ne veut pas dire que la liaison entre le platine et l'éthylène soit une liaison π

Cette liaison est principalement σ puis π par retroliaison !



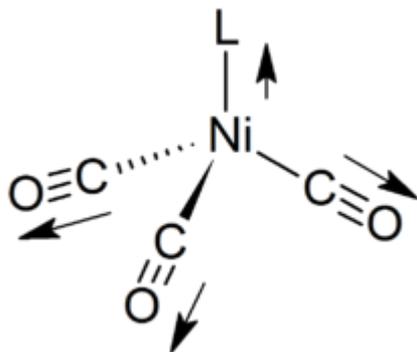
La liaison σ H-H sert de ligand !

(idem avec liaisons Si-H, C-H, C-X...,
ce sont des structures hypovalentes avec
des liaisons à **3-centres 2-électrons**)

II- Les liaisons métal-ligand

Mesure du pouvoir donneur des ligands :

TEP (Tolman Electronic Parameter) : mesure IR de la bande symétrique d'élongation (A_1) du CO dans les complexes $LNi(CO)_3$



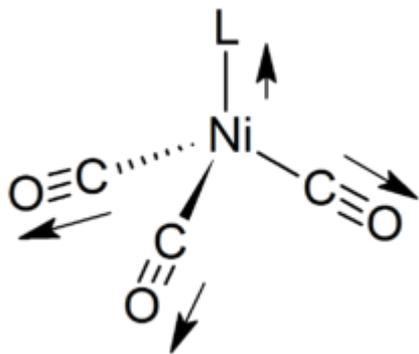
- Capture la donation globale de L.
- Plus L enrichi le Ni en électrons, plus celui-ci peut en rediriger vers les CO.
- Cette rétrodonation accrue peuple d'autant l'OM antiliante du CO et donc fragilise la liaison C-O.
- Ceci a pour conséquence la diminution de la ν_{CO} (cm^{-1}).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

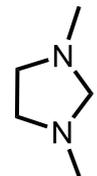
II- Les liaisons métal-ligand

Mesure du pouvoir donneur des ligands :

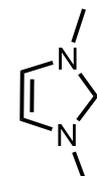
TEP (Tolman Electronic Parameter) : mesure IR de la bande symétrique d'élongation (A_1) du CO dans les complexes $LNi(CO)_3$



L	$\nu_{CO}(cm^{-1})$
NHC ²	2053.9
NHC ¹	2054.5
P(<i>t</i> -Bu) ₃	2055.3
PEt ₃	2062.6
PMe ₃	2065.2
PMe ₂ Ph	2066.7
PMePh ₂	2066.6
PPh ₃	2067.5
Py	2070.5
NH ₃	2073.6
CH ₃ CN	2077.2
P(OEt) ₃	2077.7
P(OMe) ₃	2080.4
Me ₂ O	2084.1
H ₂ O	2087.9
PCl ₃	2102.9
P(CF ₃) ₃	2104.4
CO	2122.5
PF ₃	2111.3



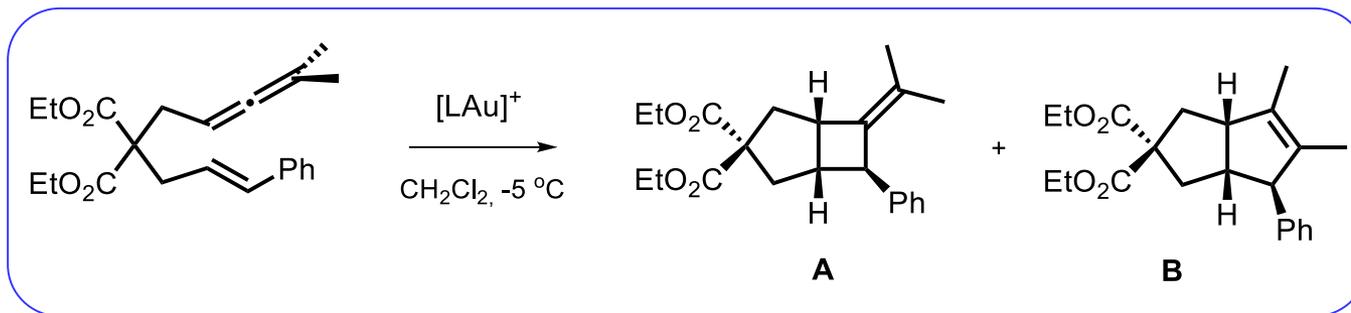
NHC¹



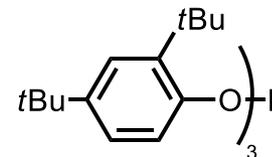
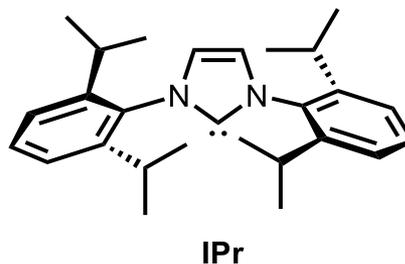
NHC²

II- Les liaisons métal-ligand

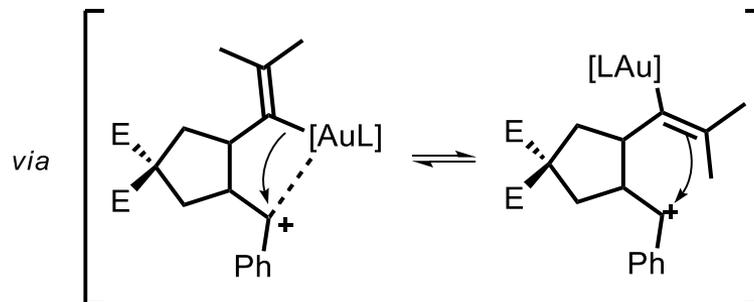
Influence du choix des ligands sur la sélectivité :



L	A : B
IPr	2 : 1
PPh ₃	1 : 1
P(OAr) ₃	1 : 2.5

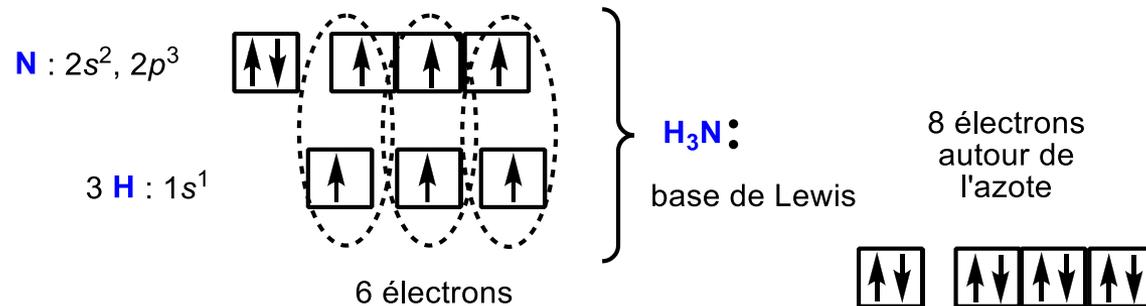
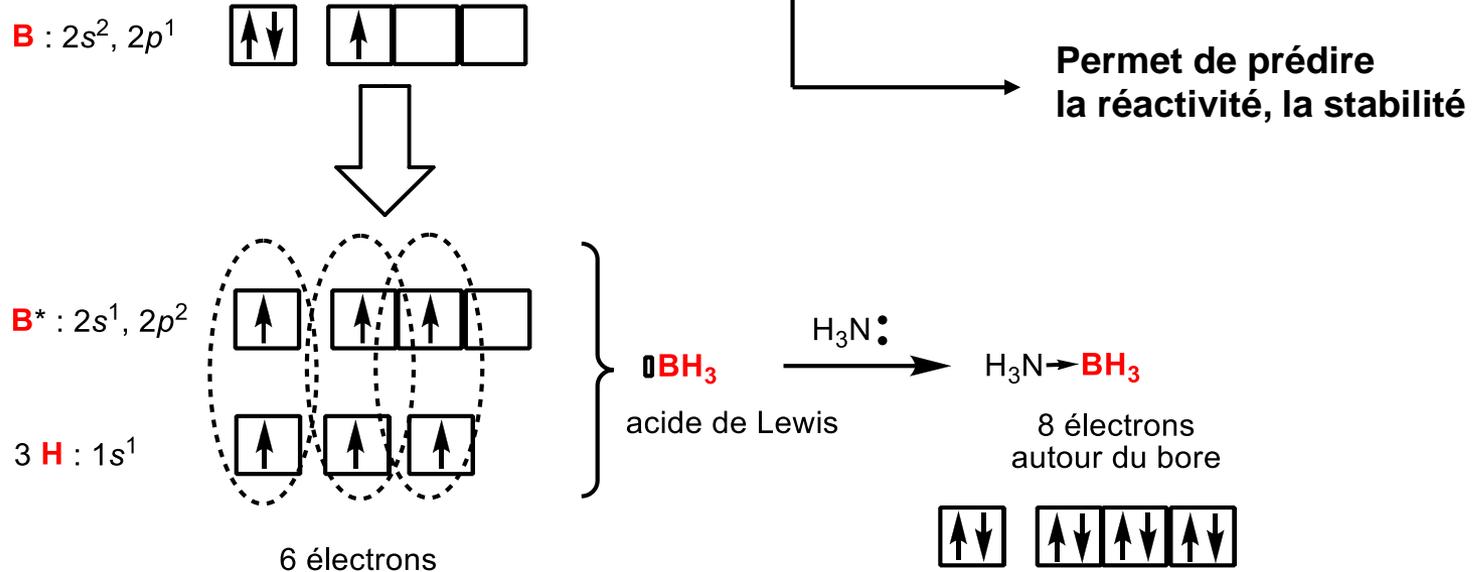


Dans ce cas particulier, plus le ligand sera donneur, plus le carbocation intermédiaire sera stabilisé



III- Compter les électrons de valence

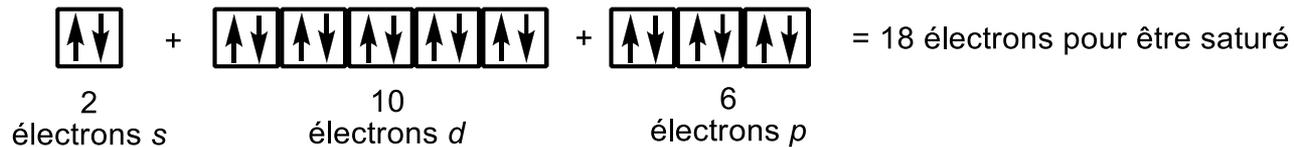
Souvenez-vous de la règle de l'octet pour les éléments du bloc *p*



III- Compter les électrons de valence

C'est la même chose pour les métaux, sauf qu'il y a 10 électrons de plus :

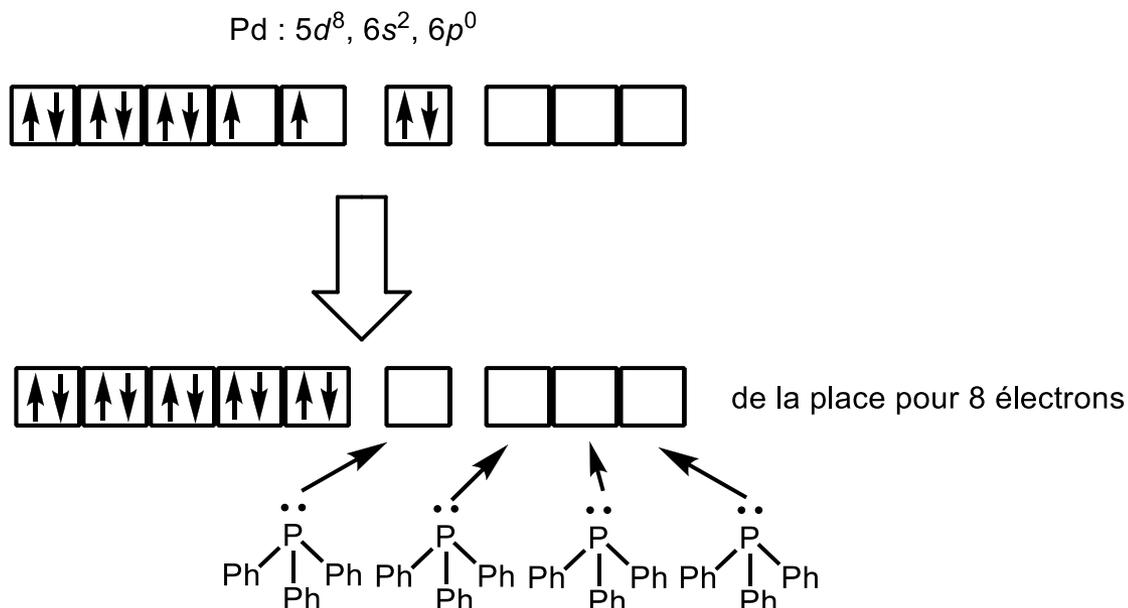
La règle de l'octet devient la règle des 18 électrons



PS : nous allons compter les électrons via le modèle covalent, il existe un autre système basé sur le modèle ionique ...

III- Compter les électrons de valence

ex : $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

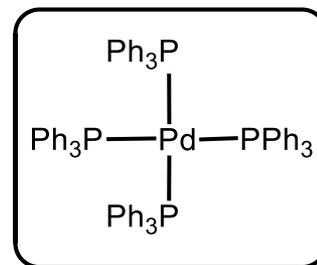


Chaque phosphine apporte 2 électrons :

ligand de type L

Une phosphine n'entre en contact avec le métal que par un seul atome :

coordination de type η^1 (haptacité 1)

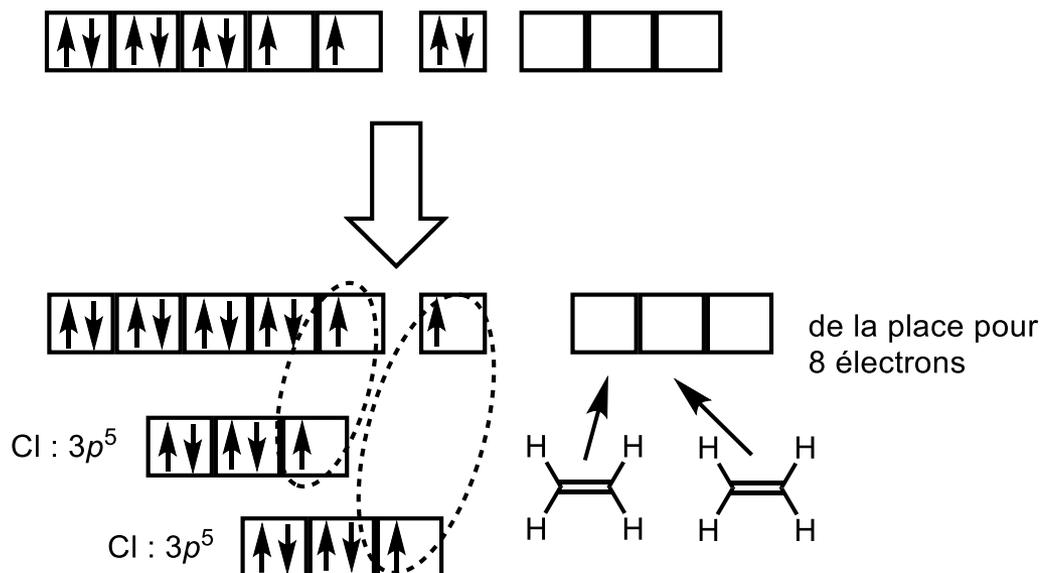


saturé, 18 électrons

III- Compter les électrons de valence

ex : $(C_2H_4)_2PdCl_2$

Pd : $5d^8, 6s^2, 6p^0$



Chaque chlore apporte 1 électron :

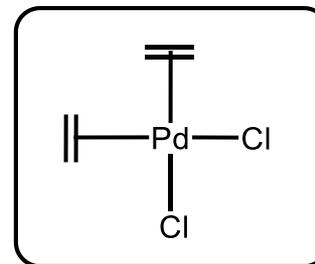
ligand de type X

coordination de type η^1 (hapticité 1)

Chaque éthylène apporte 2 électrons :

ligand de type L

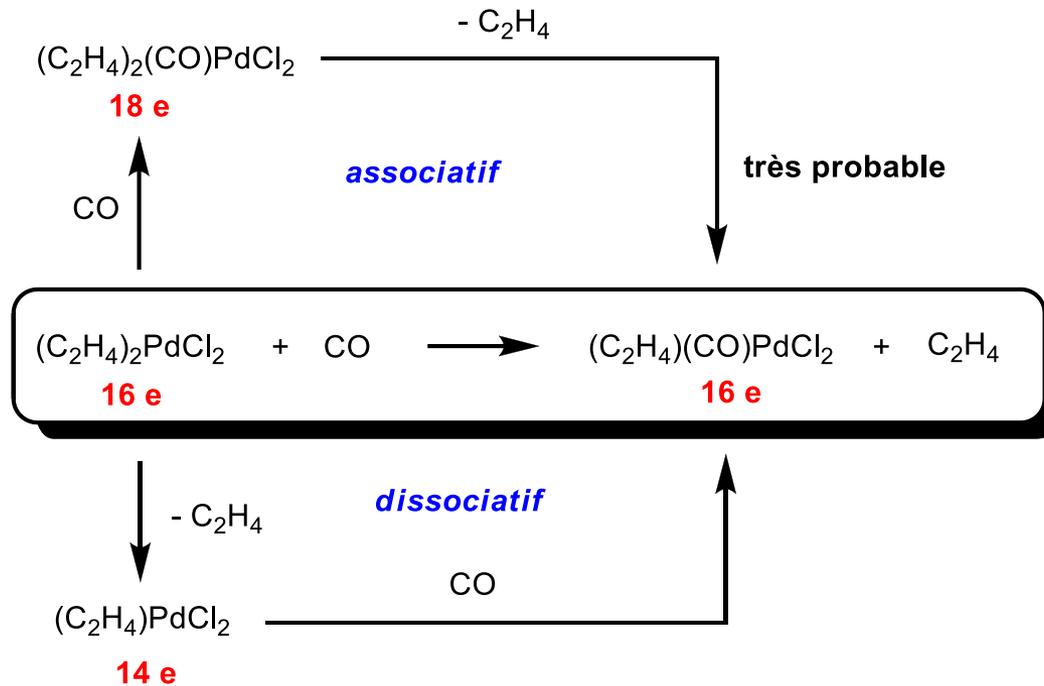
coordination de type η^2 (hapticité 2)



insaturé, 16 électrons

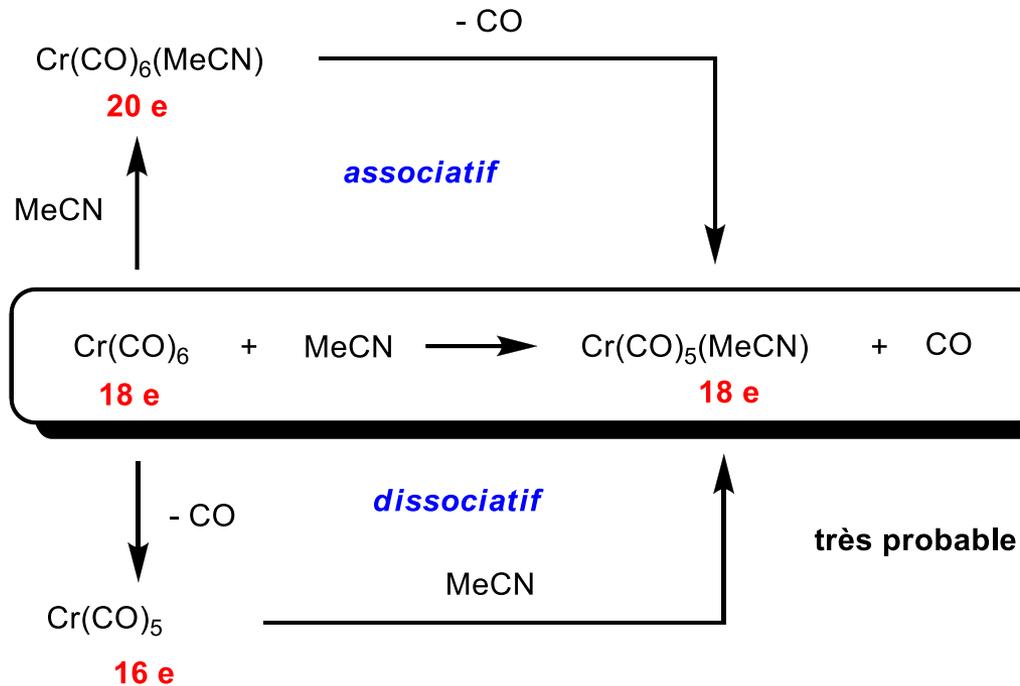
III- Compter les électrons de valence

Prédire la réactivité :



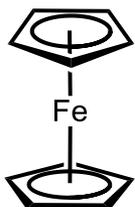
III- Compter les électrons de valence

Prédire la réactivité :



III- Compter les électrons de valence

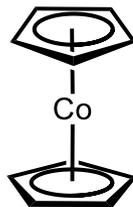
Prédire la stabilité :



Ferrocène (Cp₂Fe)
18 électrons

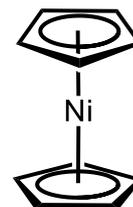
Très stable

**(Pauson, 1951
Wilkinson/Fisher, 1952
Nobel 1973)**



Cobaltocène (Cp₂Co)
19 électrons

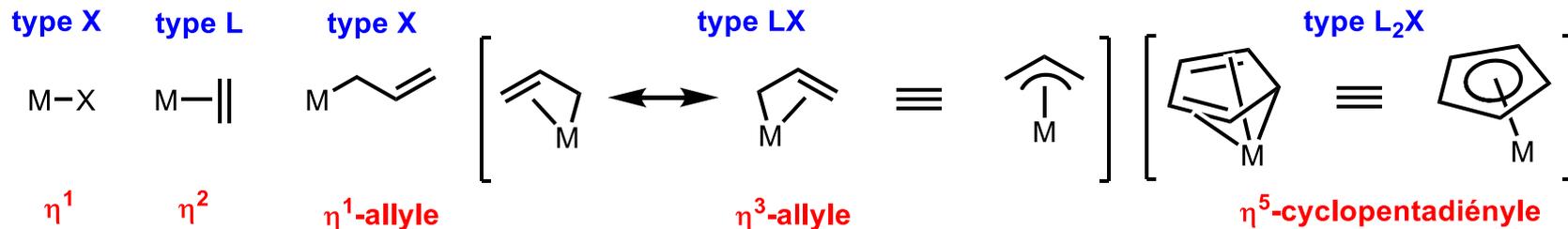
**réducteur très puissant,
donne facilement Cp₂Co⁺
très stable (18 électrons)**



Nickelocène (Cp₂Ni)
20 électrons

**très réactif,
perd facilement un Cp**

III- Compter les électrons de valence



Ligands communs

Type

Nombre d'électrons

H, halogène, alkyle, aryle, CN, COR, OR, OAc, NR₂ ...

X

1e

Carbènes de Schrock

X₂

2e

CO, NR₃, PR₃, RCN, RNC, carbènes de Fischer, R₂O ...

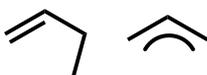
L

2e

alcène, alcyne ...

L

2e

η^3 -allyle 

LX

3e

η^4 -butadiène 

L₂

4e

η^5 -cyclopentadiényle 

L₂X

5e

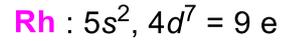
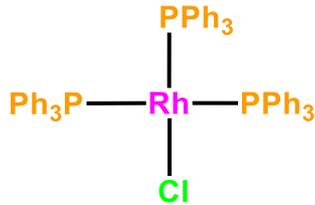
η^6 -benzène 

L₃

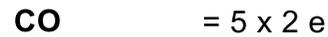
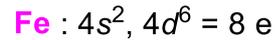
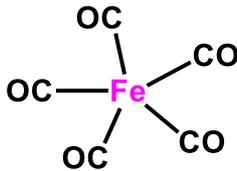
6e

III- Compter les électrons de valence

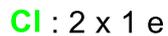
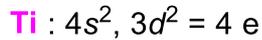
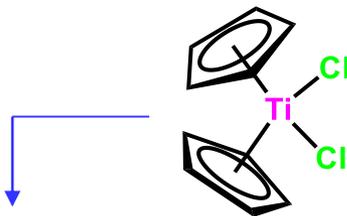
complexes neutres :



16 électrons

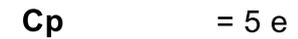
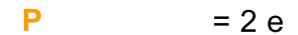
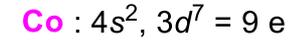
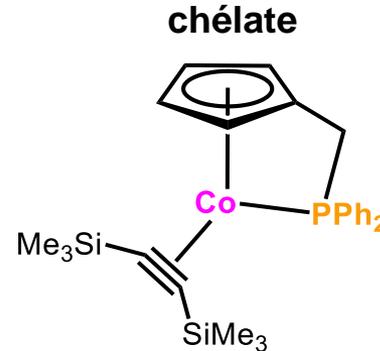


18 électrons

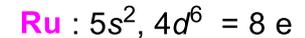
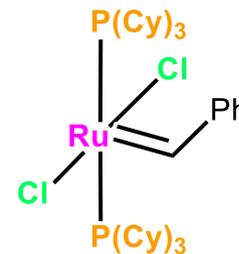


16 électrons

Stable ainsi, pas la place de mettre plus d'électrons, le titane est trop « petit »



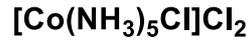
18 électrons



16 électrons

III- Compter les électrons de valence

complexes chargés :



composé de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ et de deux Cl^-

$$\text{Co} : 4s^2, 3d^7 = 9 \text{ e}$$

$$\text{N} \quad \quad = 5 \times 2 \text{ e}$$

$$\text{Cl} \quad \quad = 1 \text{ e}$$

20 électrons


$$\text{charge } 2+ \quad = 2 \text{ électrons perdus !}$$

18 électrons

III- Compter les électrons de valence

complexes chargés :



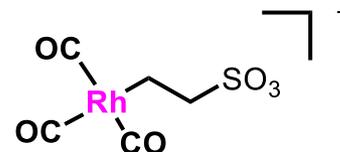
$$\text{V} : 4s^2, 3d^3 = 5 \text{ e}$$

$$\text{CO} = 6 \times 2 \text{ e}$$

17 électrons

$$\text{charge -} = 1 \text{ électron gagné !}$$

18 électrons



$$\text{Rh} : 5s^2, 4d^7 = 9 \text{ e}$$

$$\text{CO} = 3 \times 2 \text{ e}$$

$$\text{Alkyle} = 1 \text{ e}$$

16 électrons

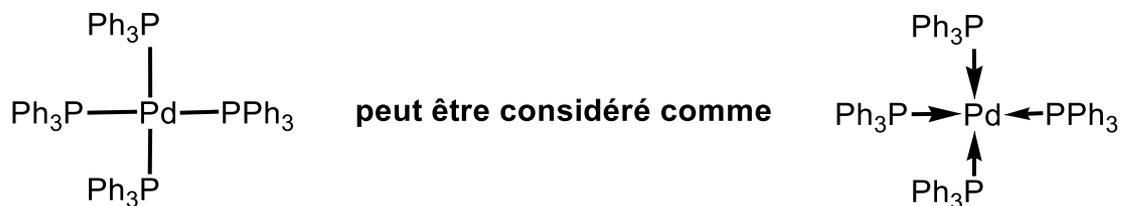
$$\text{charge -} = 1 \text{ électron gagné !}$$

17 électrons

la charge - ne vient pas du métal, mais du groupement SO_3^-

IV- Degré d'oxydation

C'est simple en faisant apparaître les liaisons datives car elles ne comptent pas :



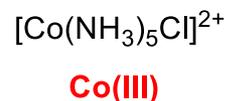
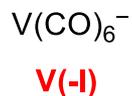
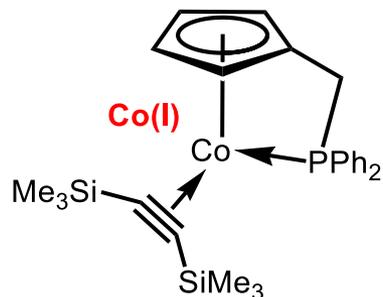
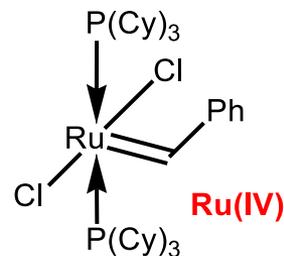
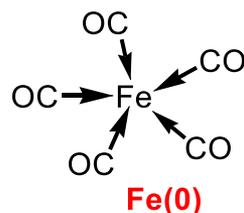
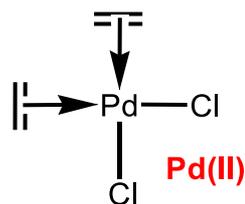
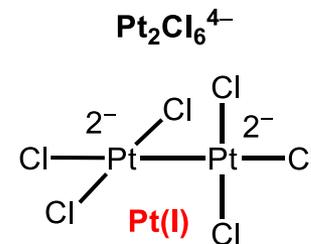
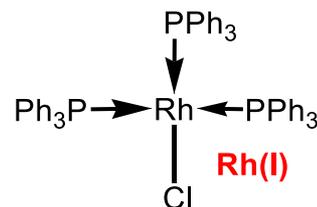
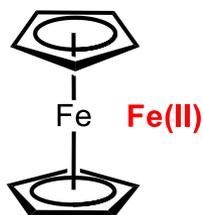
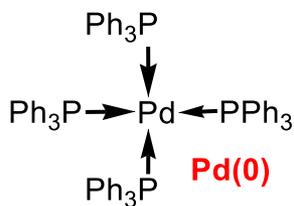
IV- Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation, c'est le nombre de liaisons covalentes sans compter les datives

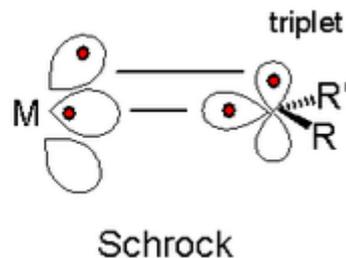
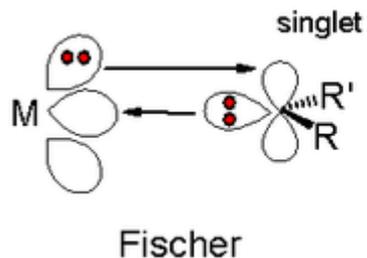
On y ajoute un degré par charge positive

On y retranche un degré par charge négative

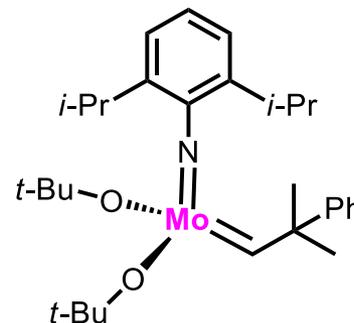
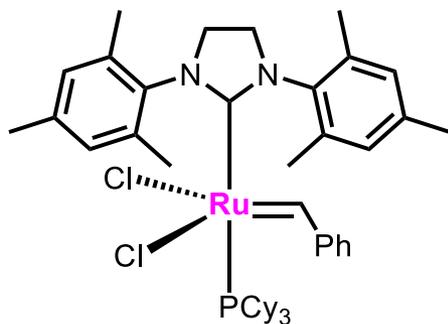
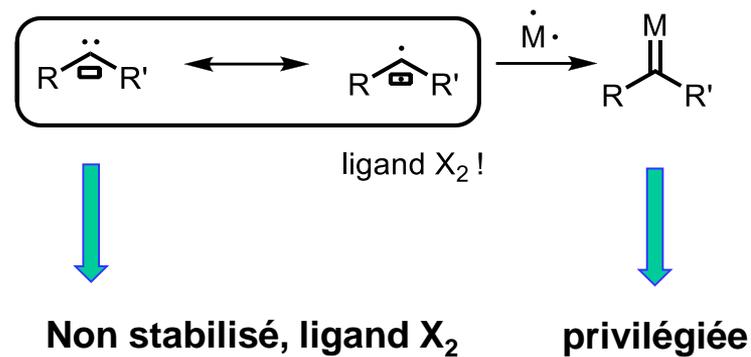
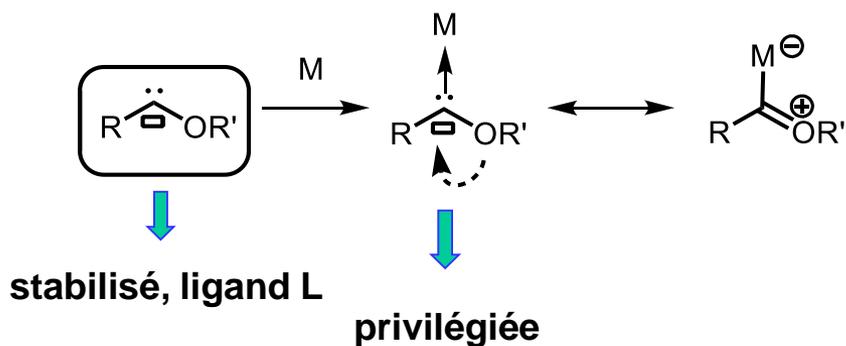
On ignore les liaisons avec le même élément



IV- Degré d'oxydation



retroliaison difficile
car l'orbitale p est pseudo
remplie par l'O

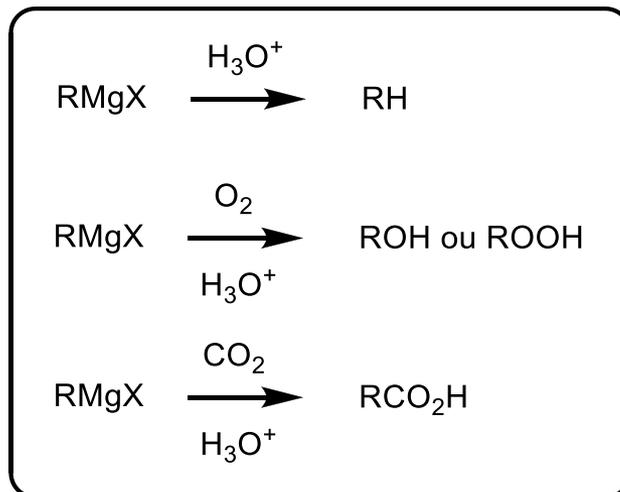


V- Réaction élémentaire 1 : *hydrolyse, oxydation*

Souvenez vous,
les réactifs de Grignard sont très
sensibles à l'eau ...

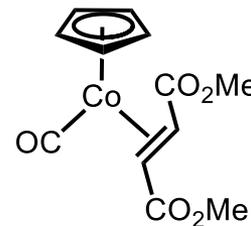
(ce sont des bases)

... et à l'air



Les mêmes réactions seront observées avec
les alkyl-métaux de transition.

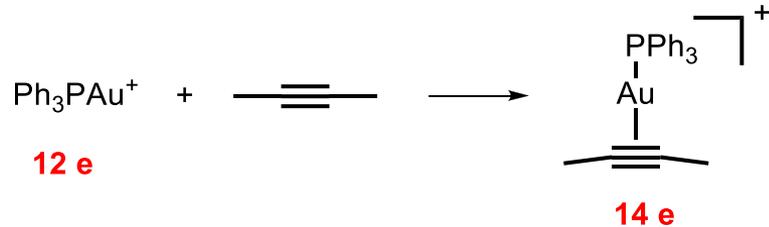
La liaison M-C est tout aussi fragile, sauf si
elle est protégée cinétiquement



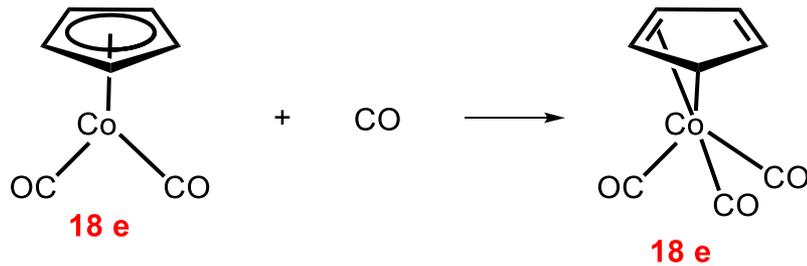
Stable à l'air

V- Réaction élémentaire 2 : *complexation / dissociation*

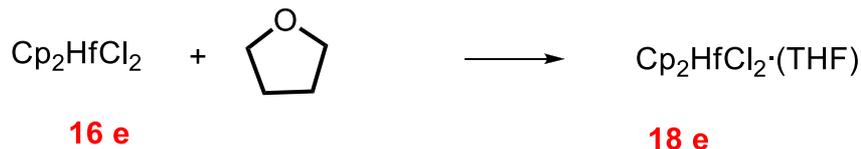
Déjà vu, en voici d'autres :



Si peu d'électrons ? Tout est relatif !
Géométrie linéaire résultant d'effets relativistes



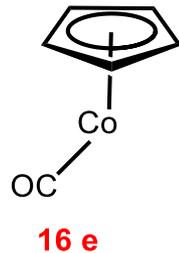
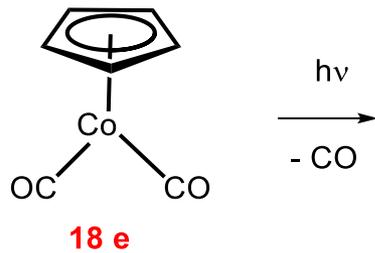
Glissement d'hapticité
($\eta^5 \rightarrow \eta^3$)



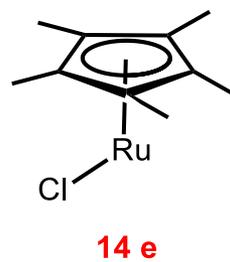
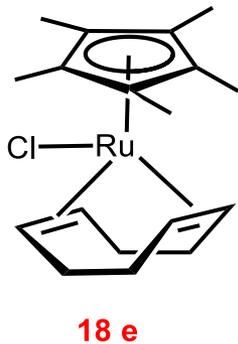
Les solvants sont aussi des ligands !

V- Réaction élémentaire 2 : *complexation / dissociation*

Déjà vu, en voici d'autres :



Avec un peu d'aide ...
(chauffage, irradiation)

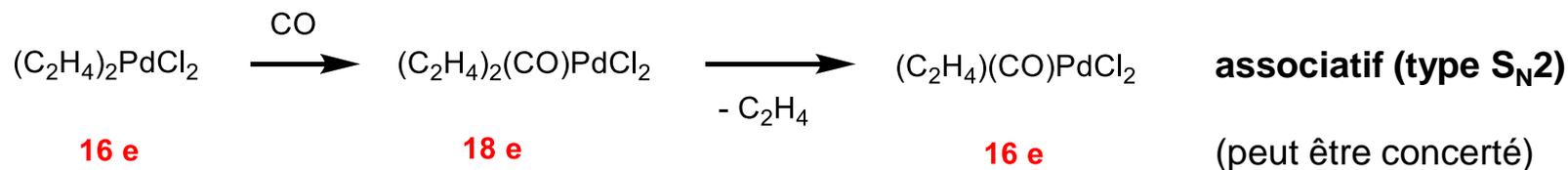
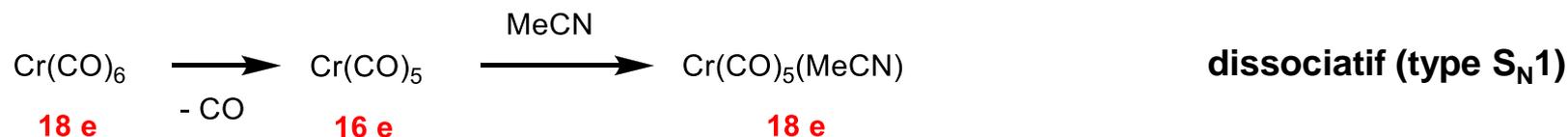


COD = 1,5-cyclooctadiène

Le Cp pentaméthylé s'écrit Cp* :
le complexe de départ est Cp*Ru(COD)Cl

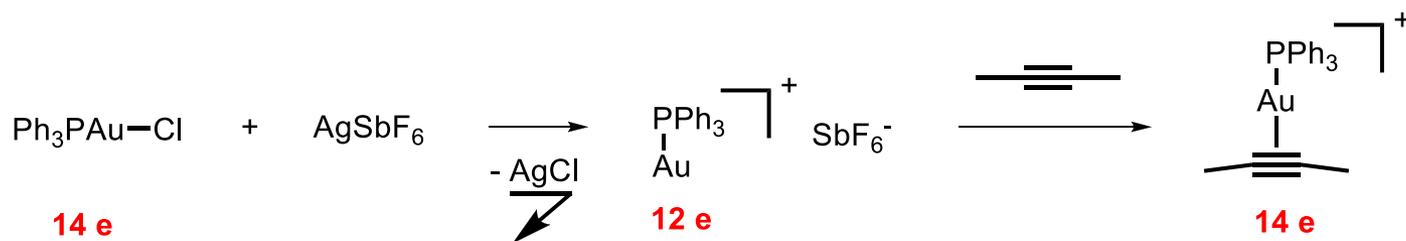
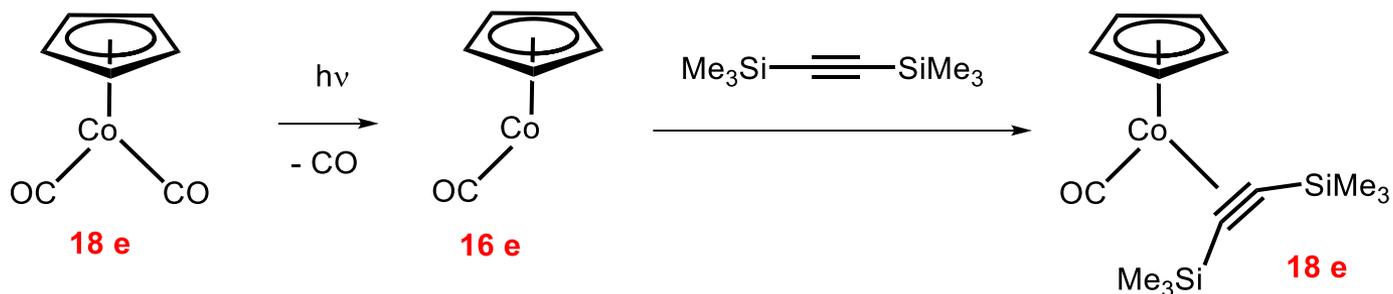
V- Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

Il s'agit soit d'une combinaison de complexation et de dissociation ...



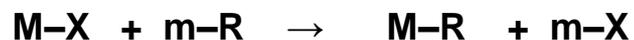
V- Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

... avec au besoin un coup de pouce (chauffage, irradiation, métathèse d'anion), ...



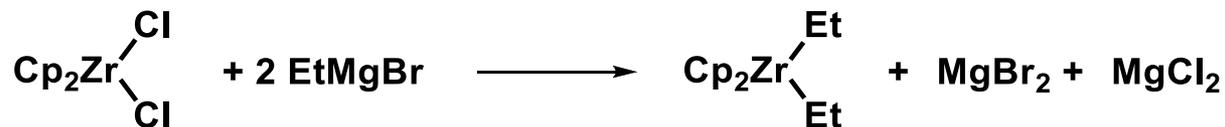
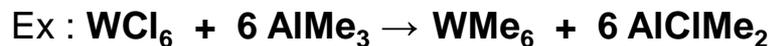
V- Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

... soit le résultat d'une **transmétallation** : un ligand passe d'un métal à un autre.



X = bon groupe partant (halogène, OTf ...)

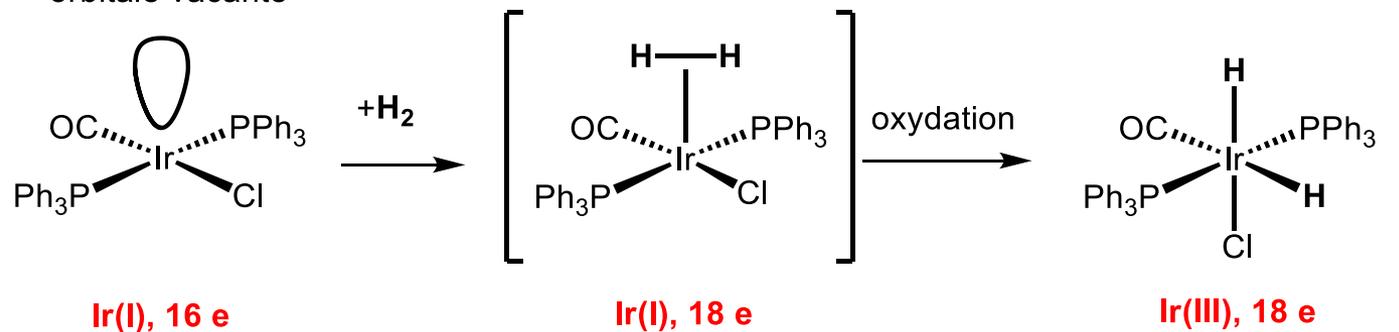
m = Li, Mg, Zn, Sn, Al, B ...



V- Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

- Il faut des électrons *d* sur le métal pour que ça marche, oubliez les d^0 ...
- Composés non ou faiblement électrophiles clivables : H_2 , SiH , NH , CH , CC , SS , CX ...

orbitale vacante

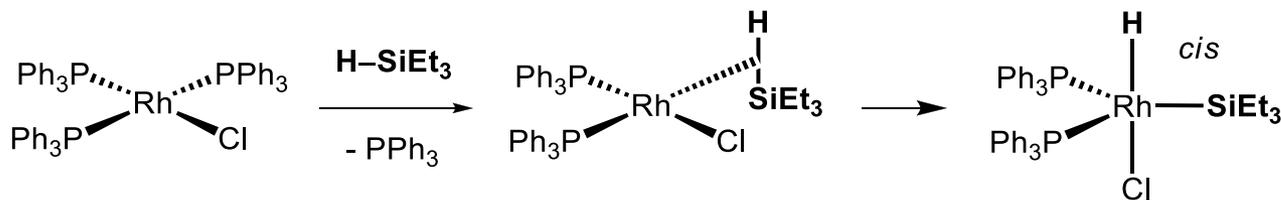


complexe σ intermédiaire,

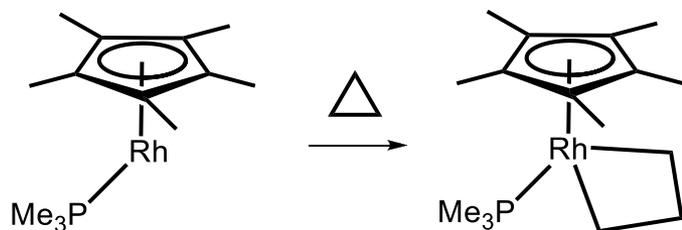
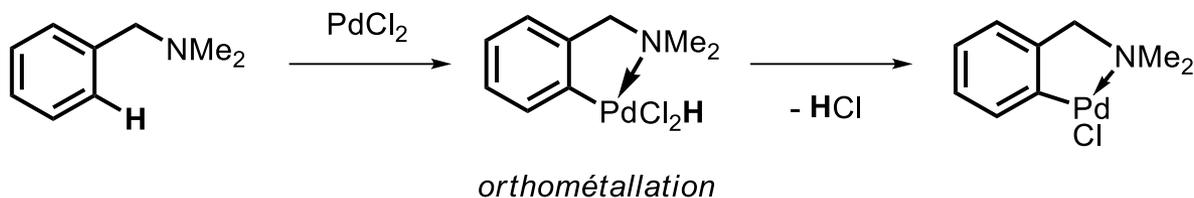
pas très stable, peut ne pas exister comme intermédiaire

relation *cis* des deux H

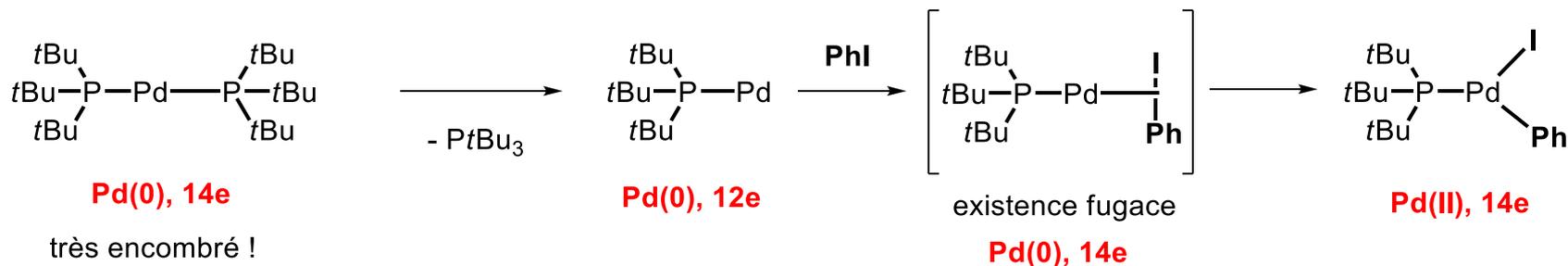
L'orbitale σ de H_2 interagit avec une orbitale vacante du métal.
 Une orbitale pleine du métal interagit avec l'orbitale σ^* de H_2 , d'où un affaiblissement de la liaison conduisant *in fine* à sa rupture



V- Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

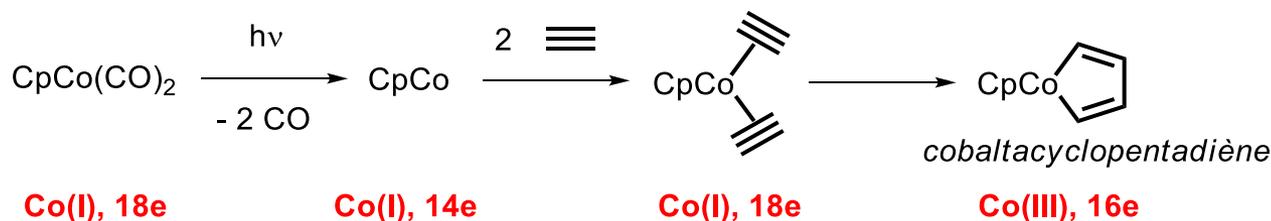
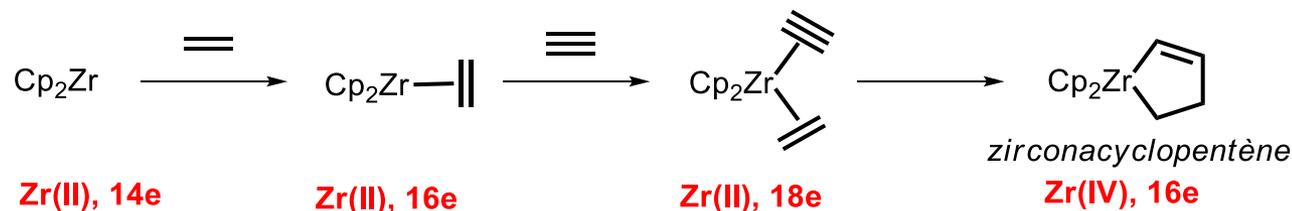
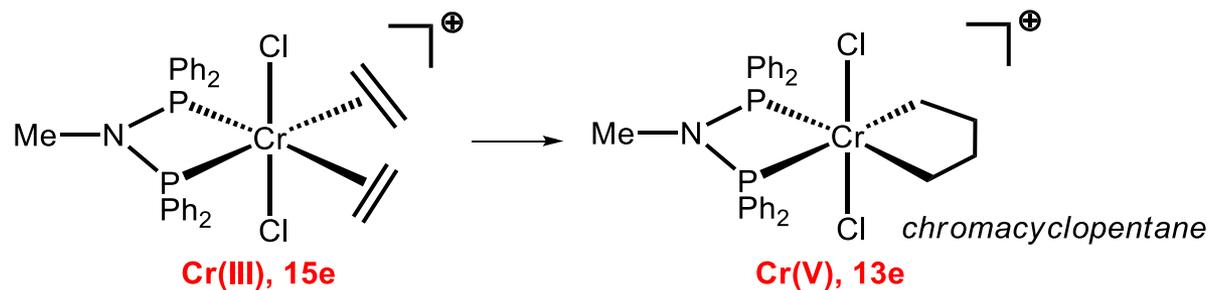
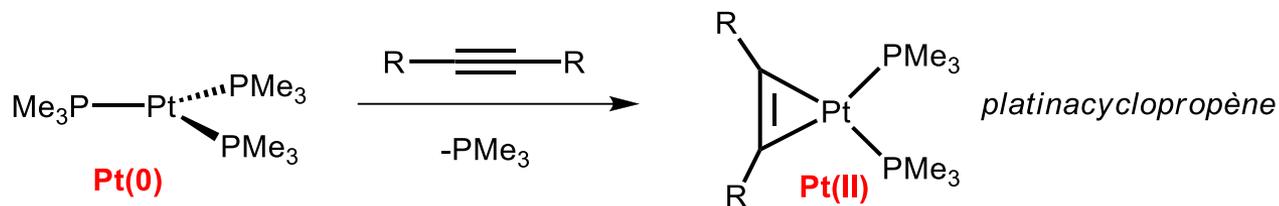


Les aryl-X et vinyl-X (X = halogène, OTf ...) entrent également dans cette catégorie :



V- Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

- Composés non ou faiblement électrophiles non clivables : * alcyne, alcènes



couplages oxydants

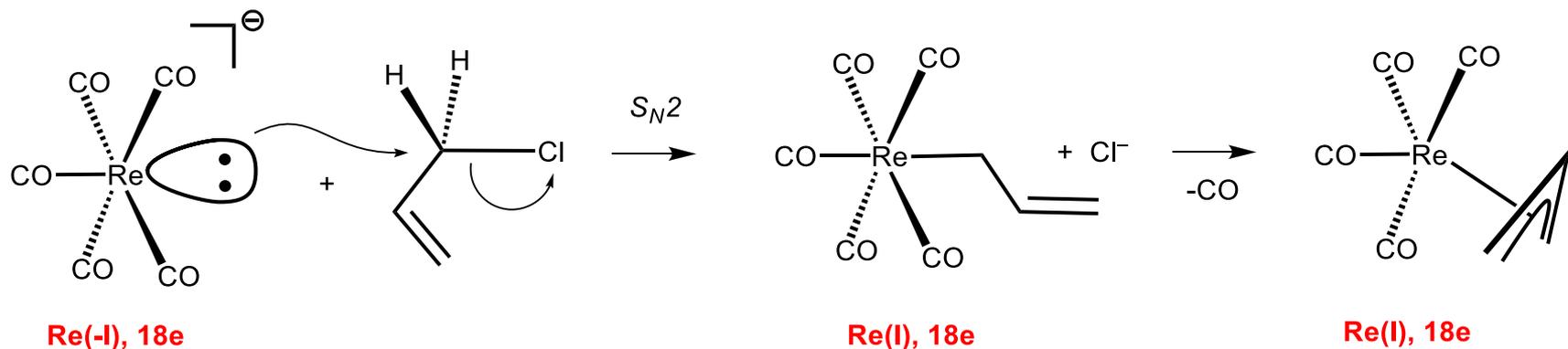
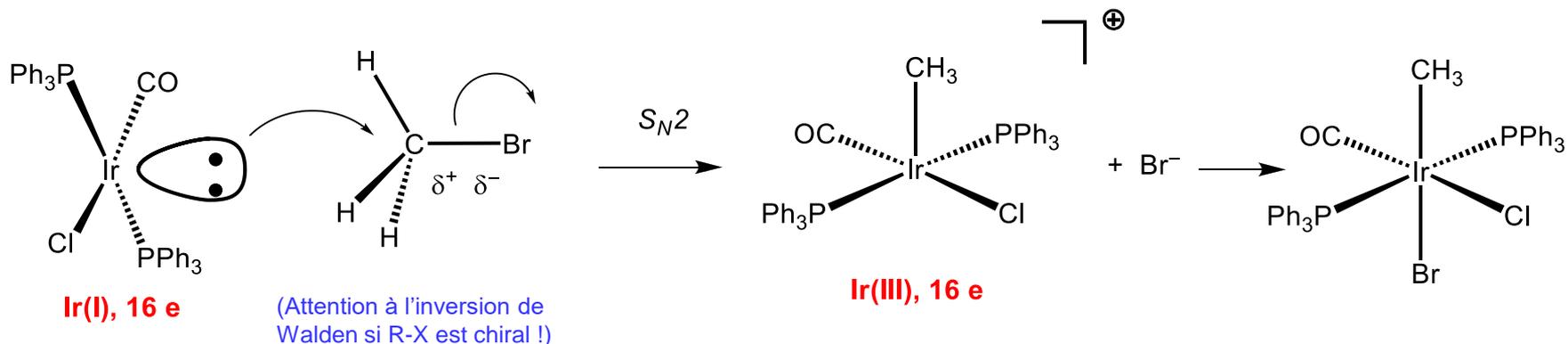
Très favorables,

Des liaisons π C-C sont transformées en σ C-C beaucoup plus fortes

* On verra toutefois, au moment de la métathèse au chapitre VII, que les alcyne et les alcènes peuvent parfois être clivés.

V- Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

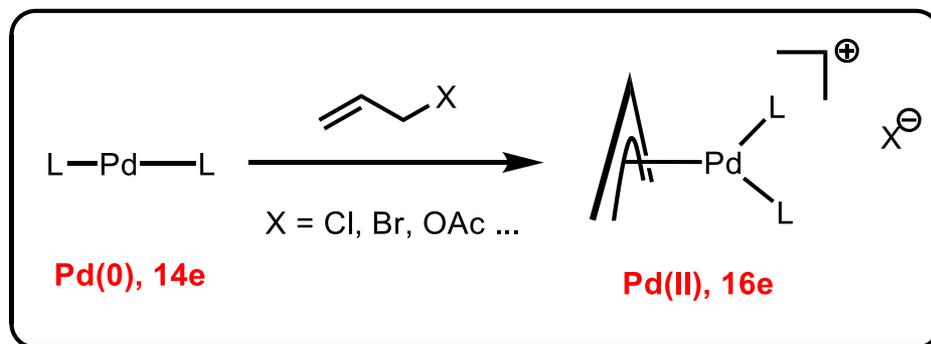
- Composés électrophiles : X_2 ($X = \text{halogène}$), O_2 , RX ($X = \text{gpt partant : halogène, OTf, OTs ...}$)



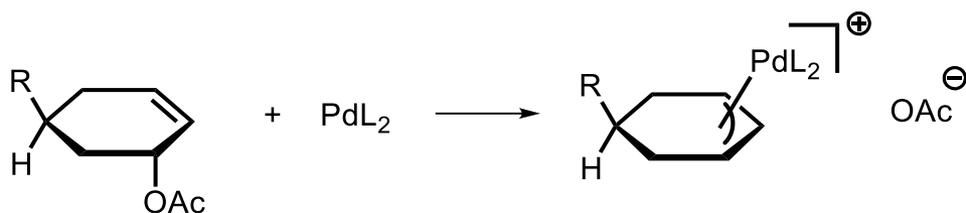
- 1) dissociation
- 2) glissement d'haptacité η^1 vers η^3

V- Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

Plus d'exemples avec les dérivés allyliques :

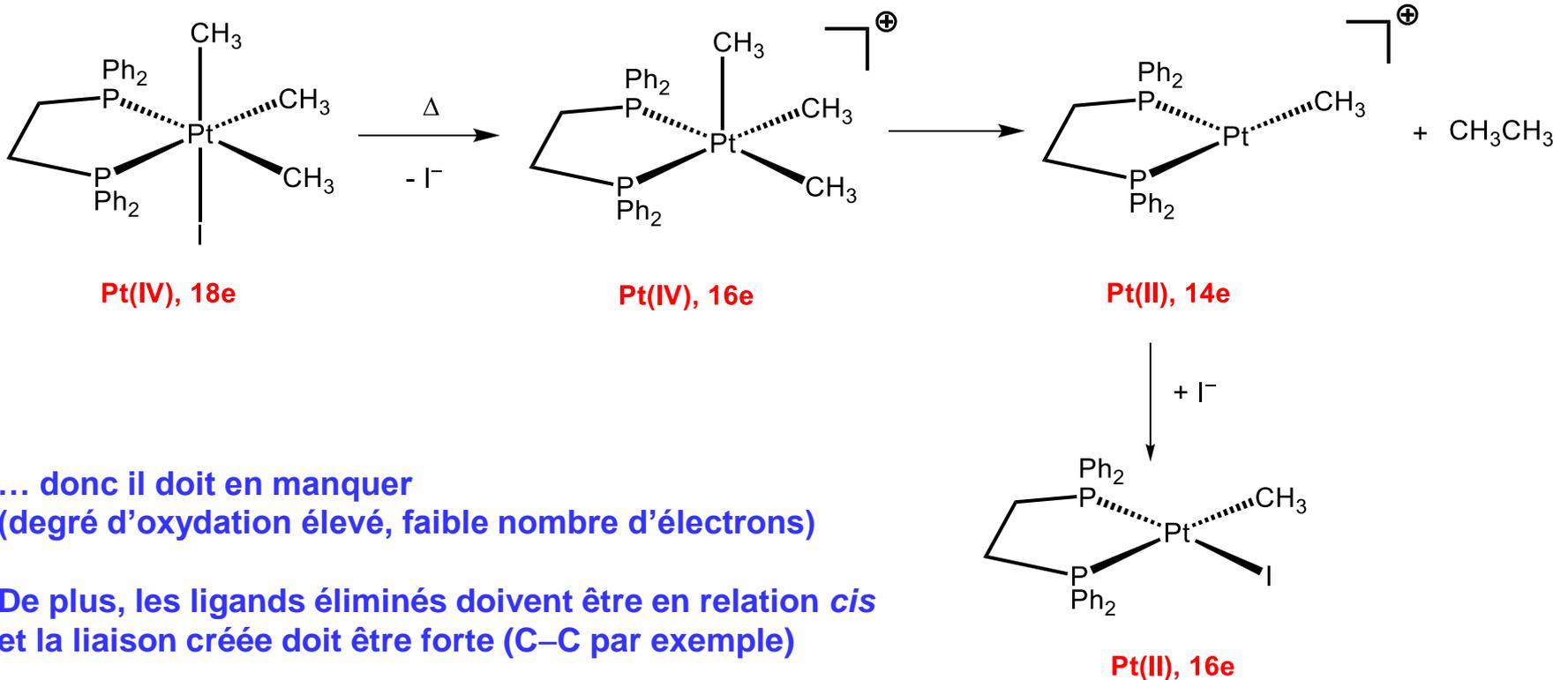


VIA UNE S_N2 !!!



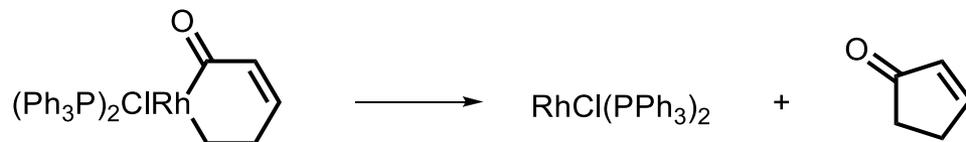
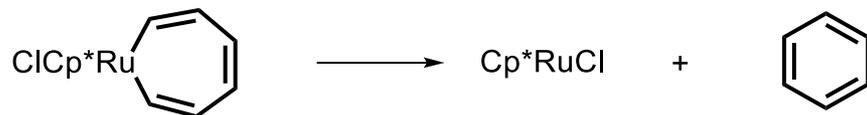
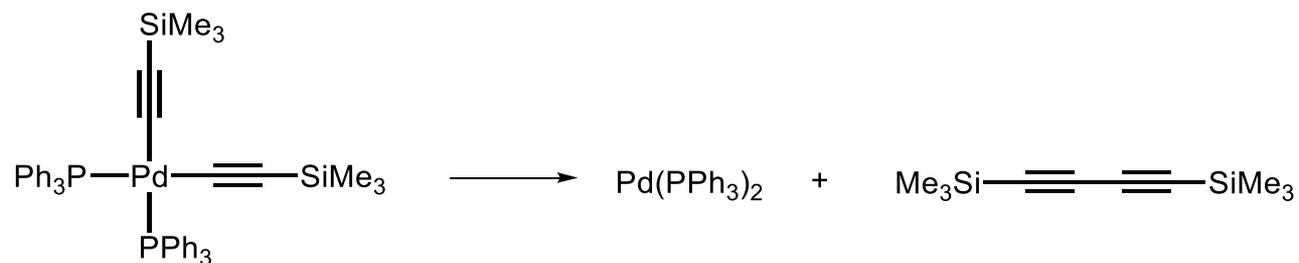
V- Réaction élémentaire 5 : *élimination réductrice*

C'est l'inverse de l'addition oxydante, le métal peut avoir envie de récupérer des électrons perdus ...



V- Réaction élémentaire 5 : *élimination réductrice*

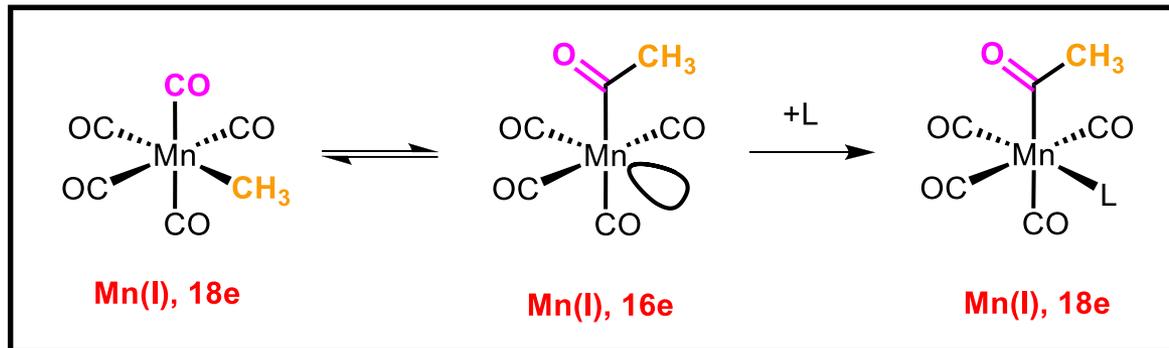
Autres exemples ...



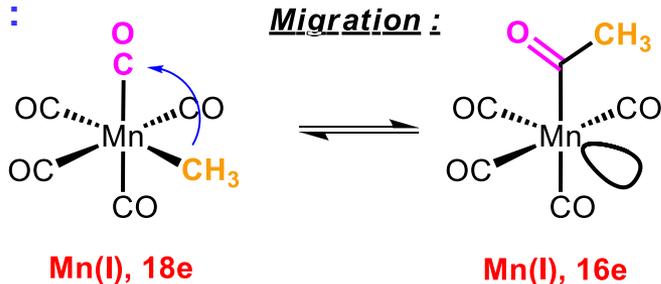
V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Formation d'une liaison forte (généralement C-C), par couplage de deux ligands.

Cette opération crée une lacune électronique

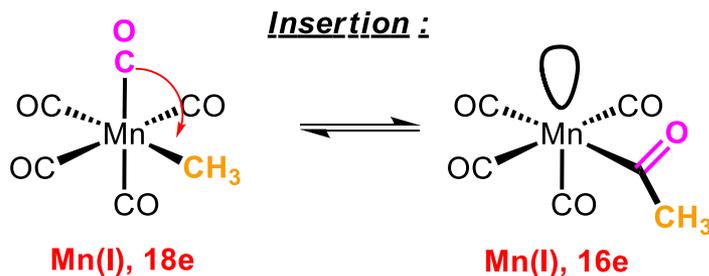


Elle peut avoir lieu dans deux sens :



implique un ligand anionique qui effectue une attaque nucléophile sur un ligand neutre

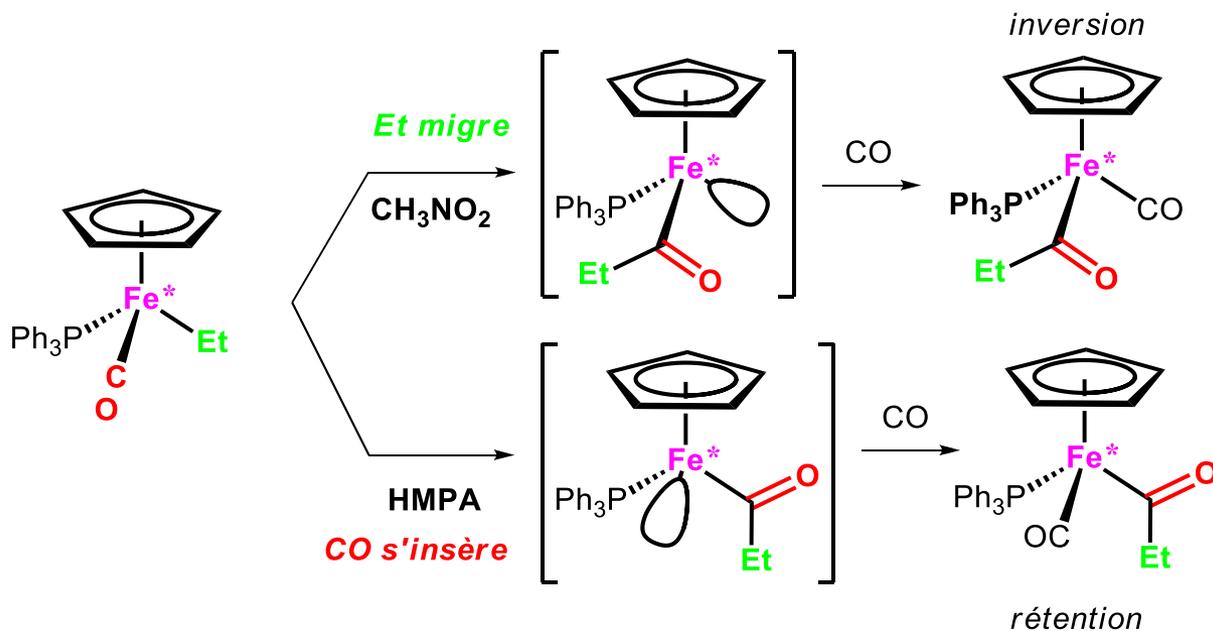
Dans tous les cas les ligands concernés doivent se trouver en relation *cis*



implique un ligand neutre qui s'insère dans une liaison M-C

V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

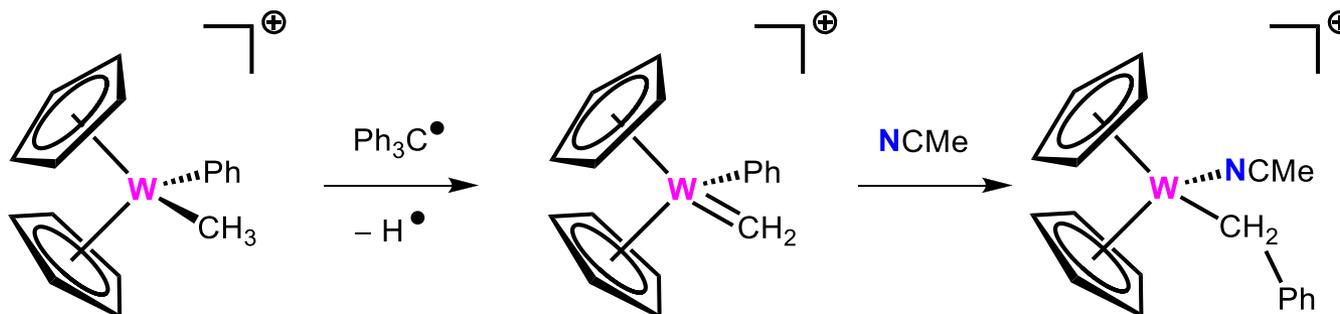
Bien qu'il existe deux processus distincts (la migration et l'insertion), on parle en général sans distinguer d'insertion migratoire, ou tout simplement d'insertion sans tenir compte du mécanisme



Ici, le ligand éthyle se retrouve séparé d'un carbone du métal, on parle donc d'**insertion 1,1**.

V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

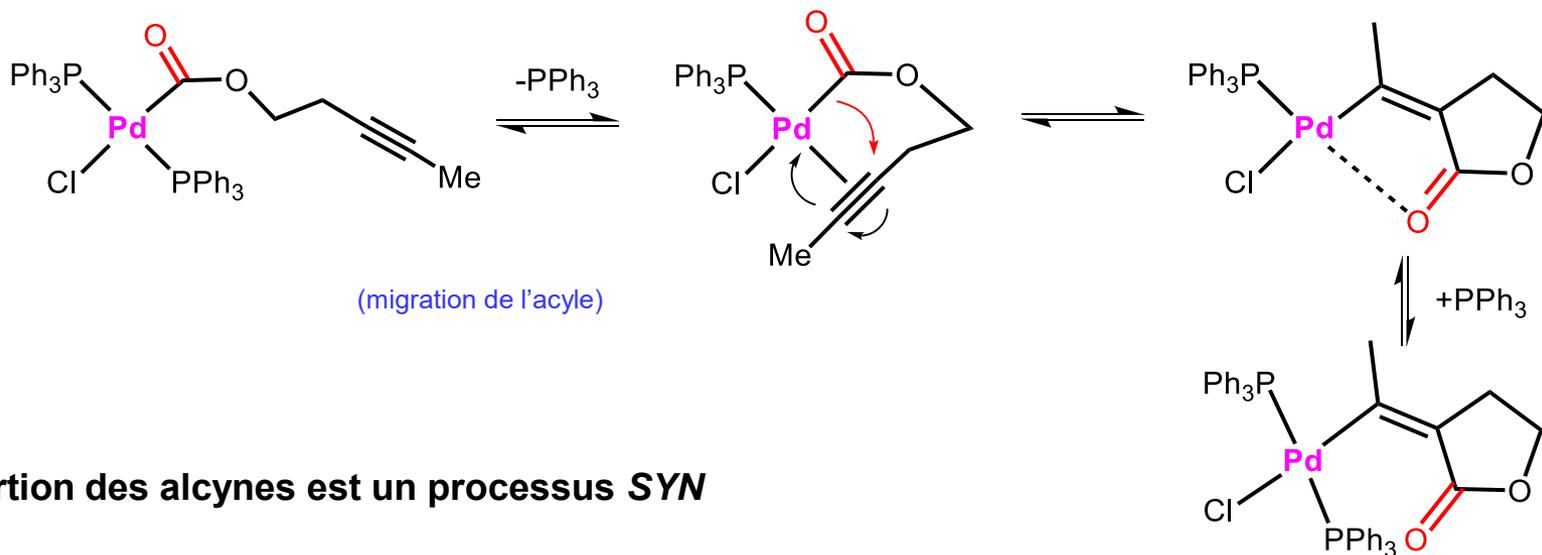
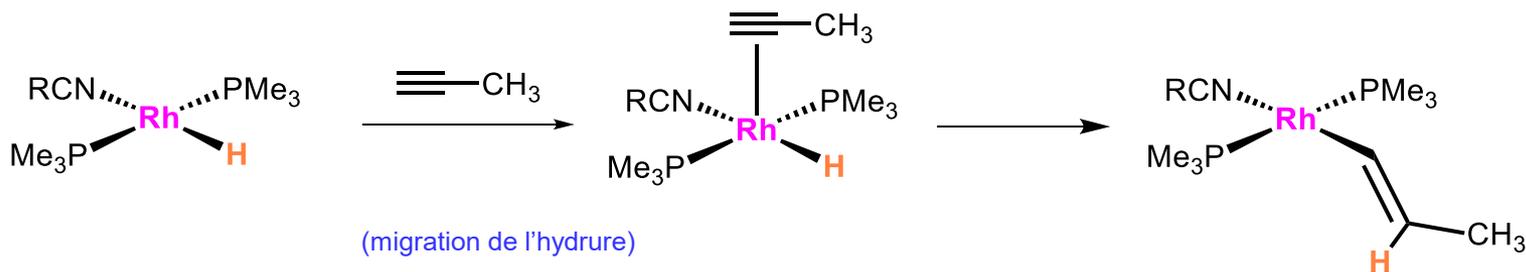
Cas des carbènes :



Ici, le ligand phényle se retrouve séparé d'un carbone du métal, on parle donc d'**insertion 1,1**.

V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Cas des alcynes :

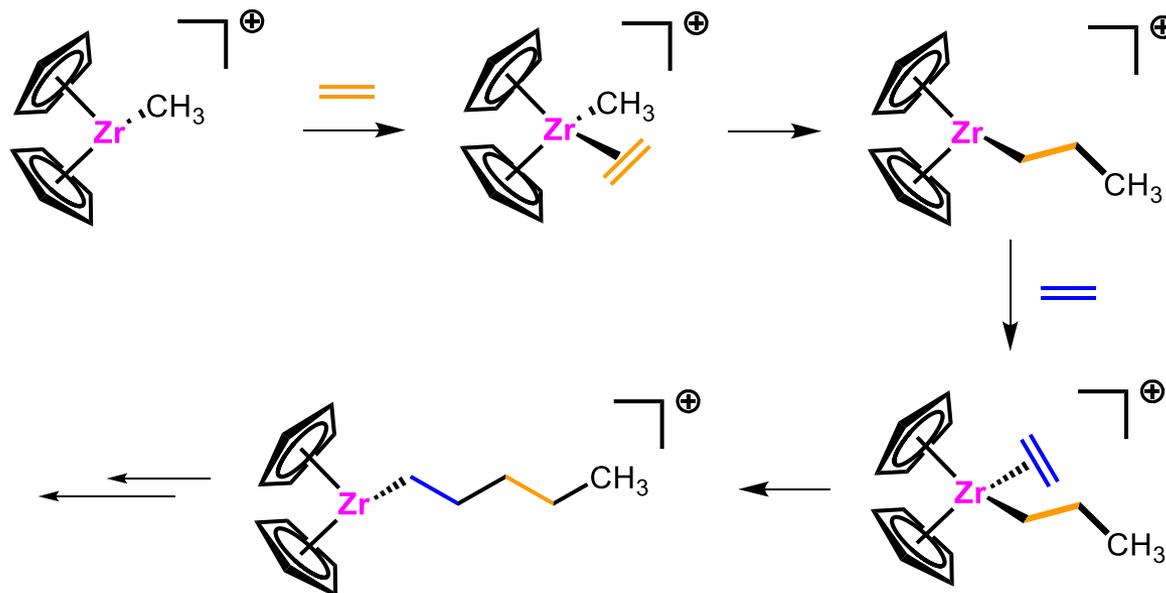


L'insertion des alcynes est un processus **SYN**

Le ligand hydruce (ou acyle) se retrouve séparé de deux carbones par rapport au métal, on parle donc d'**insertion 1,2**.

V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

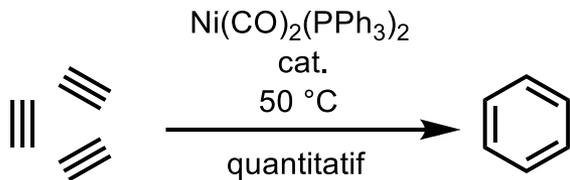
Cas des alcènes :



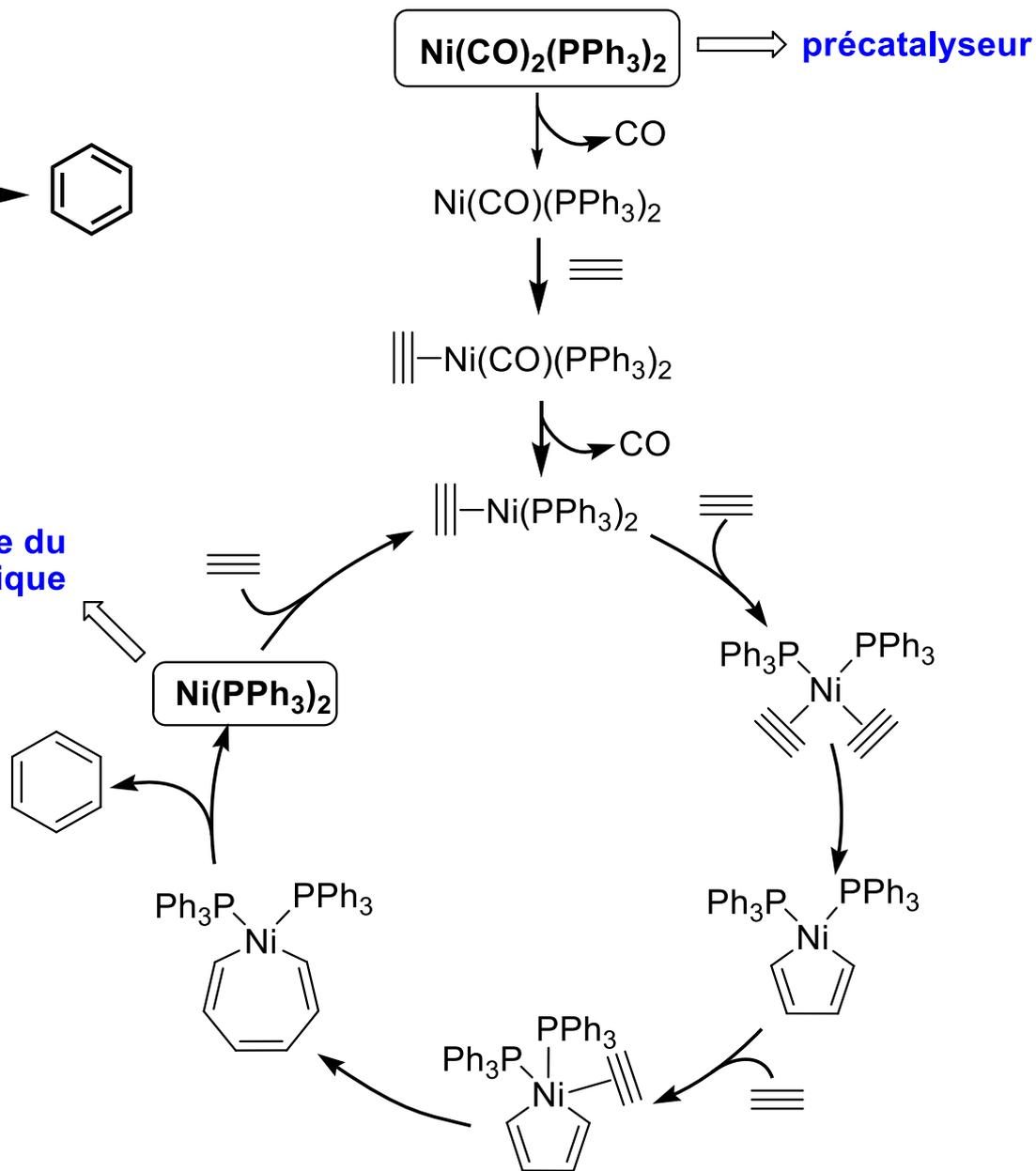
Cette réaction correspond à quasiment toute réaction de polymérisation catalysée par un métal de transition !!

Après la première insertion, le ligand méthyle se retrouve séparé de deux carbones par rapport au métal, on parle donc d'**insertion 1,2**.

Application :

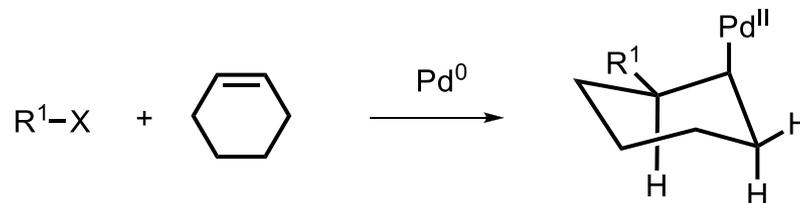


espèce active du cycle catalytique



V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

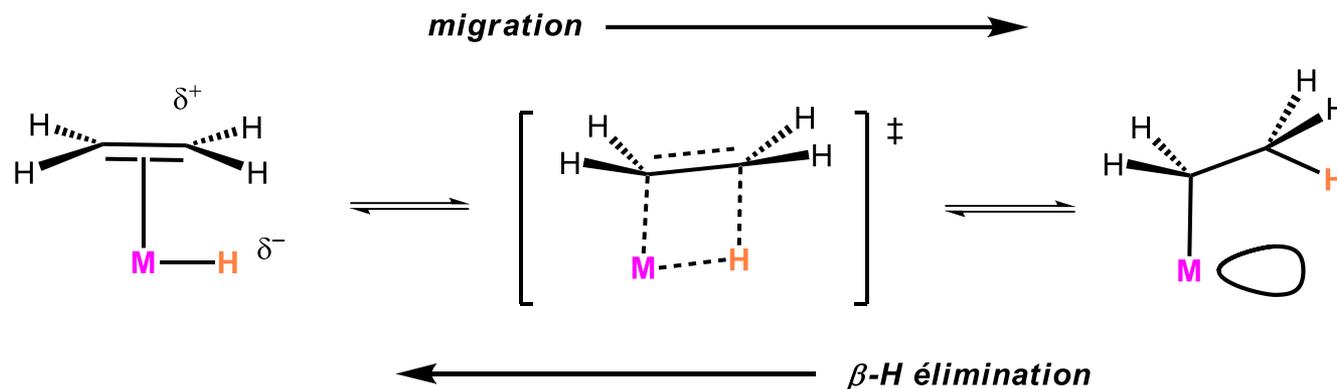
Cas des alcènes :



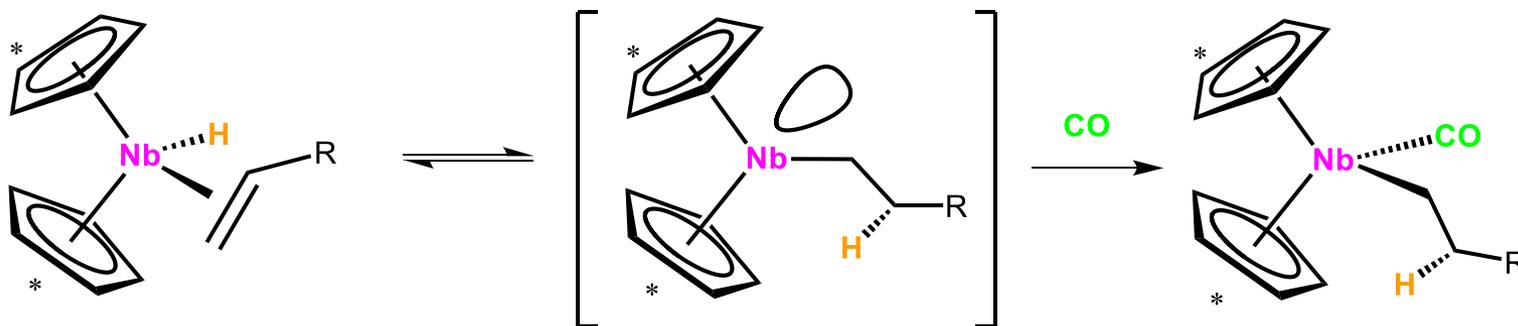
L'insertion des alcènes est un processus **SYN**

V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Cas particulier des alcènes et des hydrures :



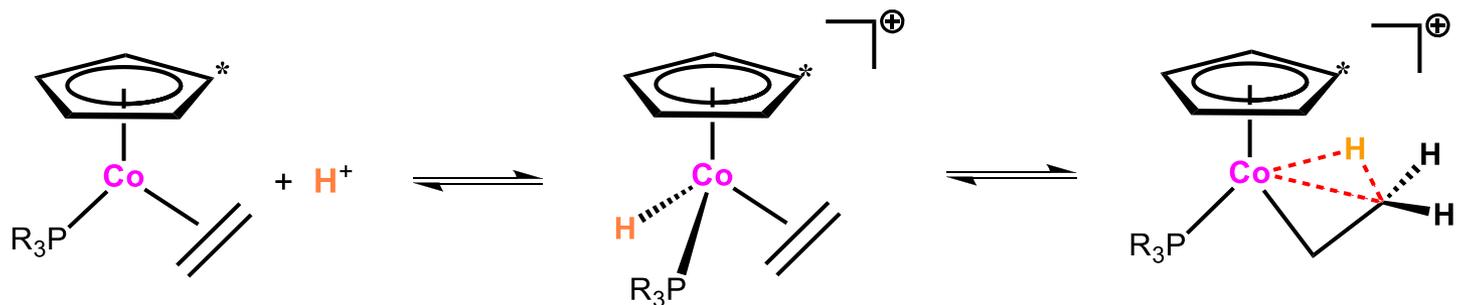
La migration de l'hydrure au niveau de l'alcène complexé donne lieu à une espèce rarement stable : un alkyl-métal de transition présentant au moins un atome d'hydrogène en β du métal. La réaction inverse, souvent très favorable, est appelé **β -H élimination**. Pour éviter cette réaction, il faut rapidement bloquer la lacune.



V- Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Cas particulier des alcènes et des hydrures :

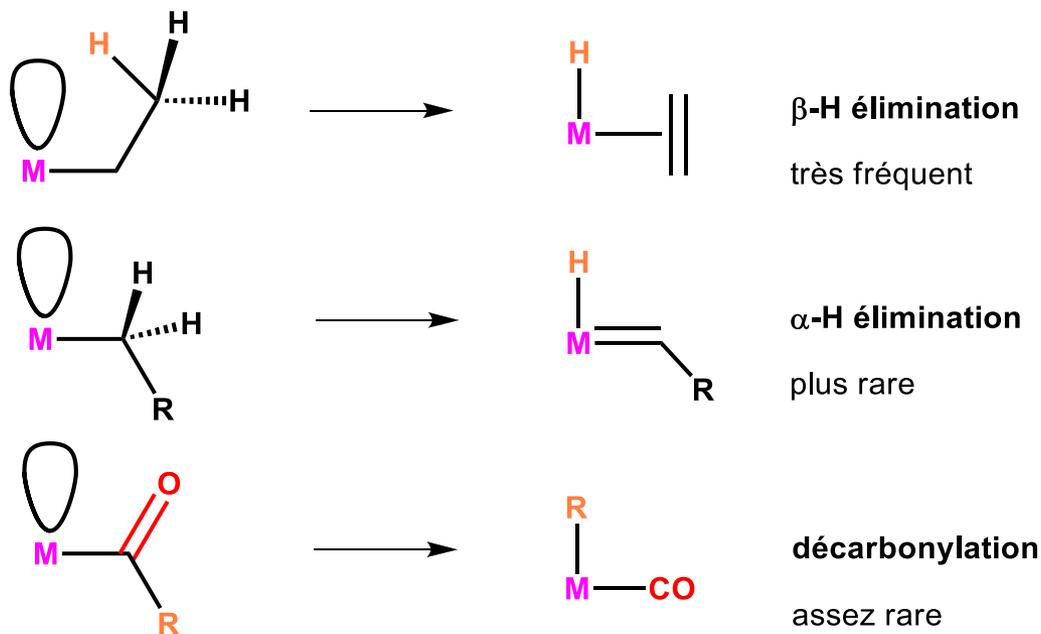
Parfois, il est possible d'isoler des complexes pour lesquels la lacune du métal interagit avec la liaison $C^\beta H$. Ces espèces préorganisées pour une β -H élimination, ne sont généralement que des états de transition. Leur existence démontre néanmoins la complexation de la liaison $C^\beta H$. La liaison σ C-H sert de ligand, le métal rétroécède des électrons dans la σ^* C-H, par conséquent la liaison C-H s'allonge (1,20 Å au lieu de 1,09 Å)



Ce type d'interaction est qualifié **d'agostique** (Brookhardt, Green, 1983)
C'est un cas typique de liaison à **3-centres 2-électrons** (délocalisation de 2 e sur 3 atomes)

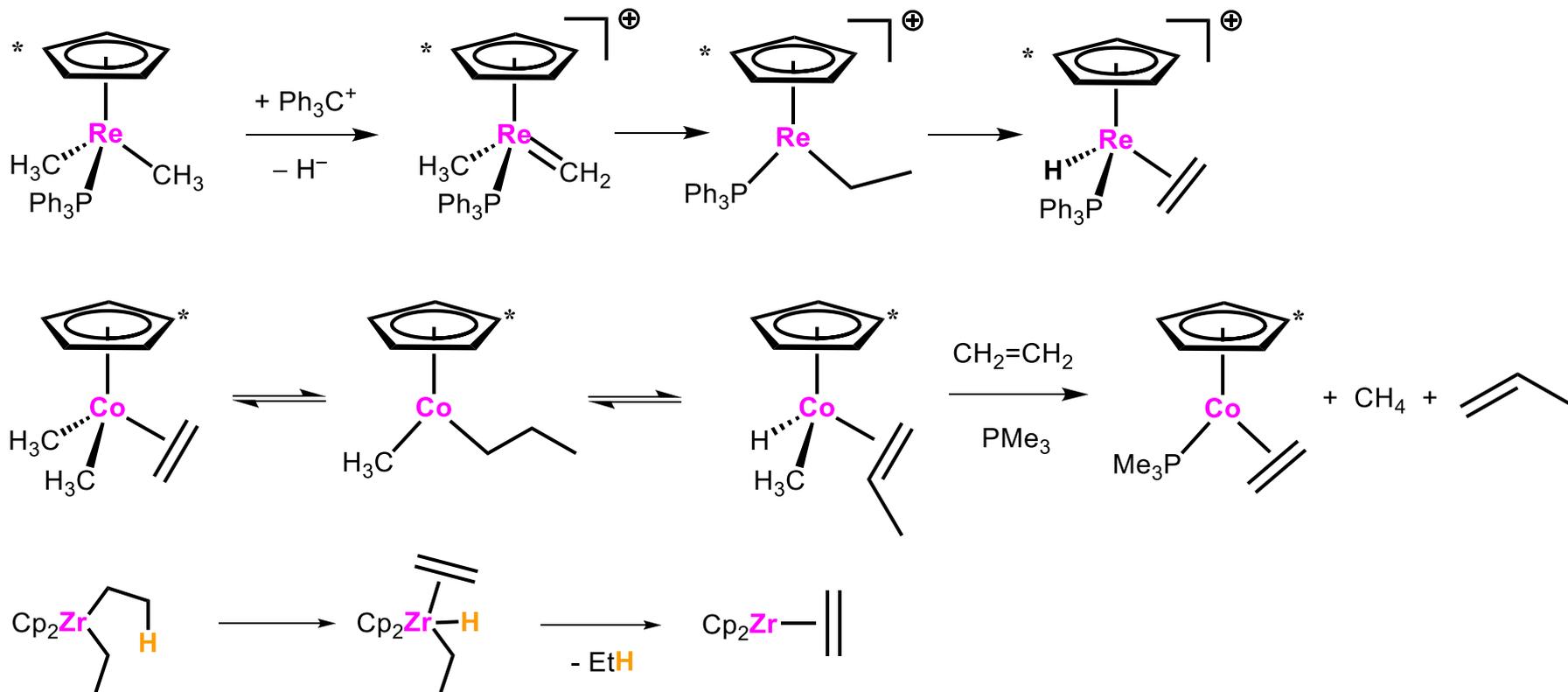
V- Réaction élémentaire 7 : *éliminations non réductrices*

C'est l'inverse des insertions que nous venons de voir :



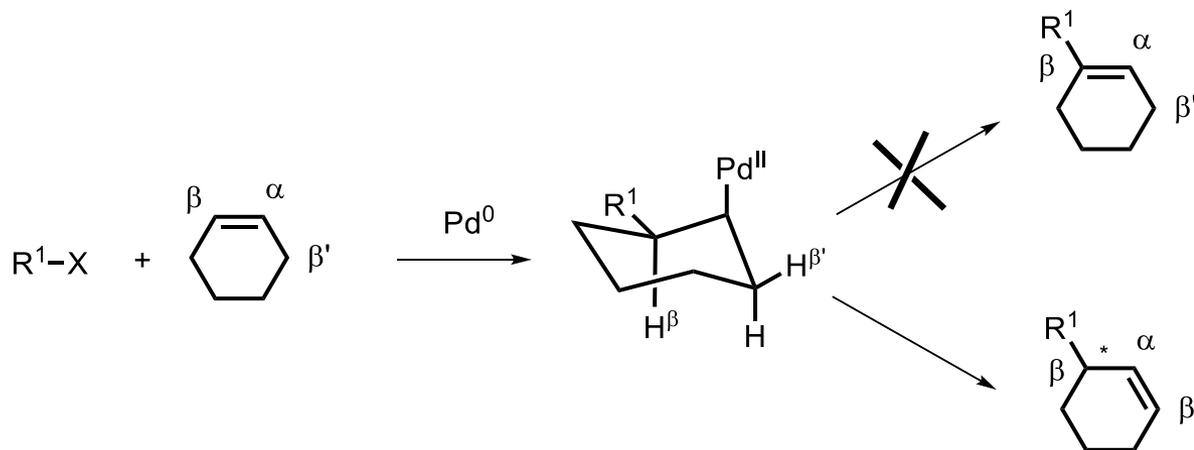
V- Réaction élémentaire 7 : éliminations non réductrices

Plus d'exemples impliquant des β -H éliminations :



V- Réaction élémentaire 7 : *éliminations non réductrices*

Plus d'exemples impliquant des β -H éliminations :

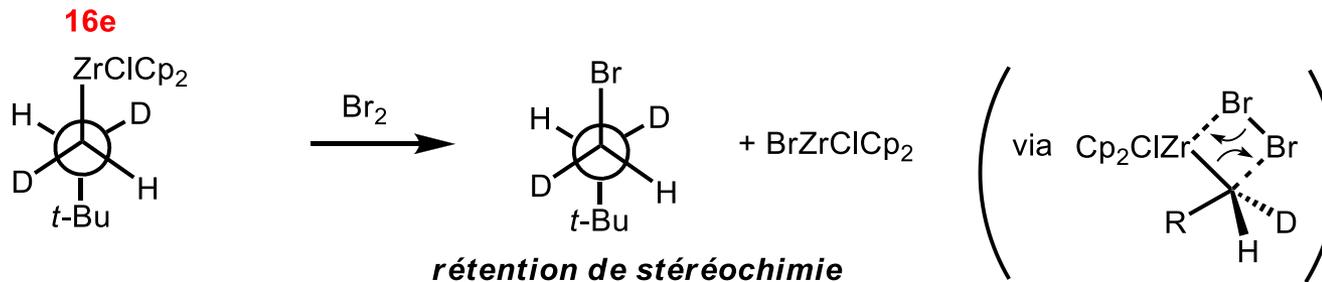
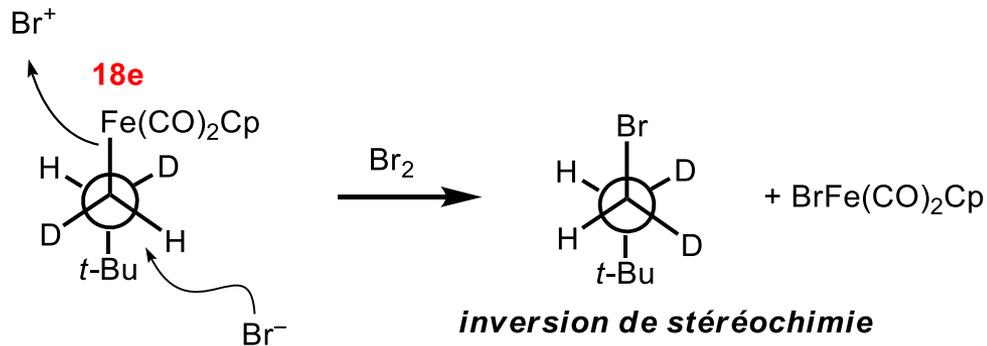
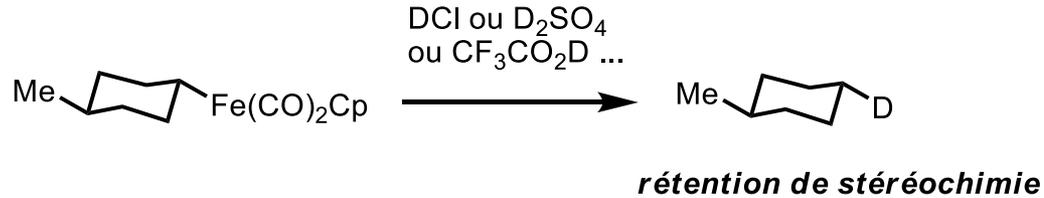


L'insertion des alcènes est un processus **SYN**

La β -H élimination aussi !

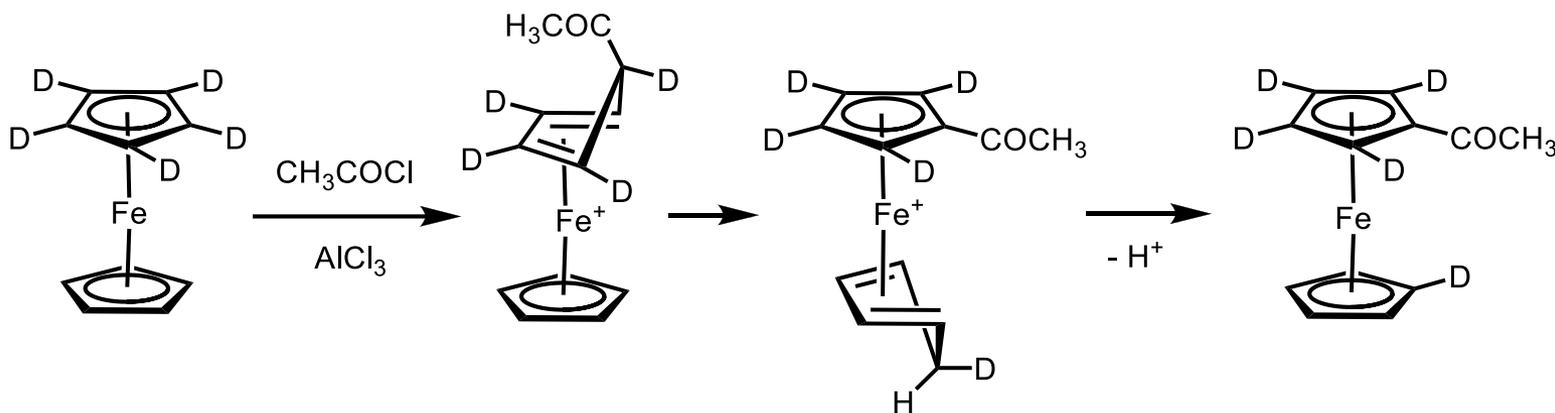
VI- Réactivité des ligands

Réactions de base : abstractions électrophiles



VI- Réactivité des ligands

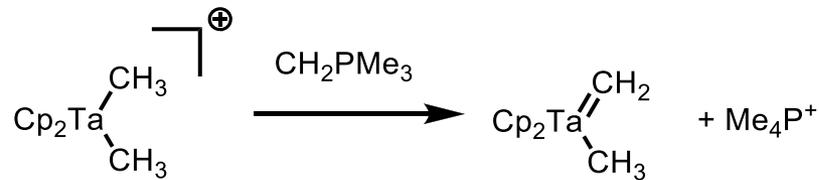
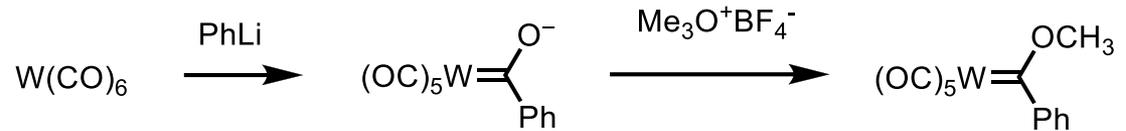
Substitution électrophile aromatique (Friedel-Crafts) :



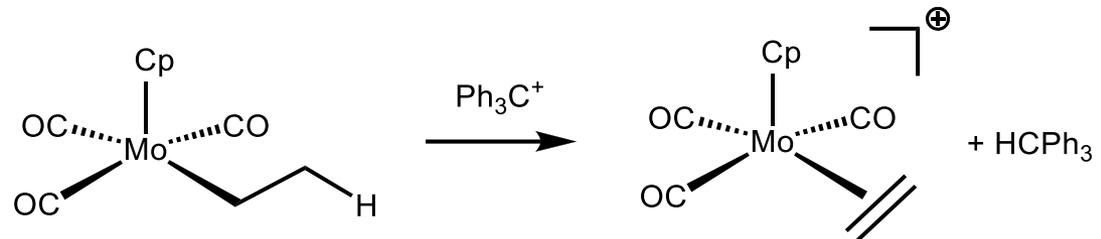
VI- Réactivité des ligands

Les ligands organiques ont des réactivités bien particulières par rapport aux molécules « libres », non liées au métal

Attaques nucléophiles :

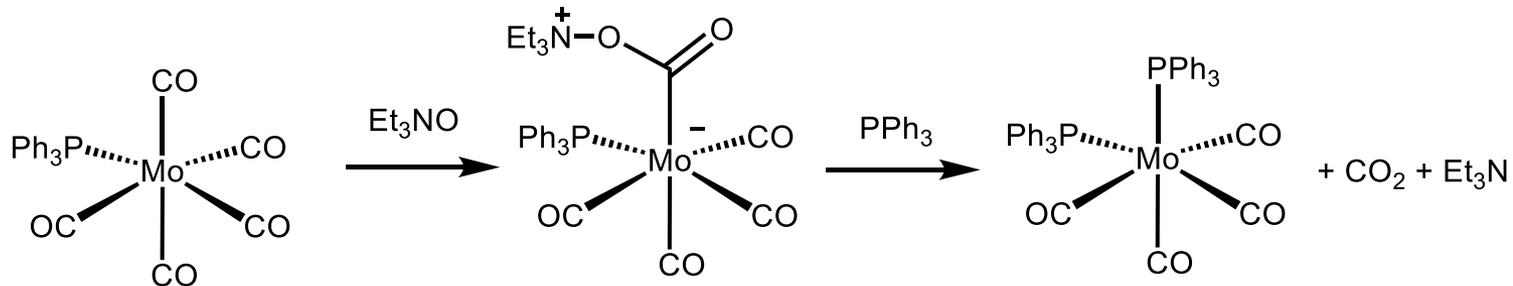
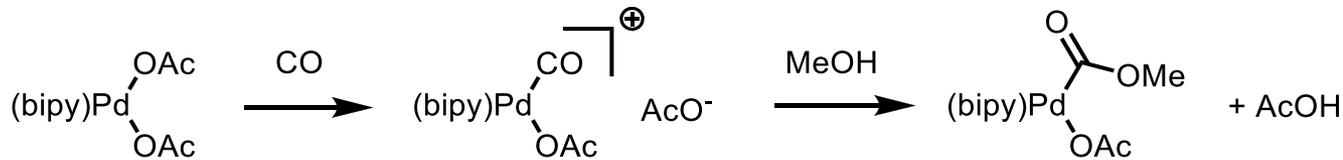
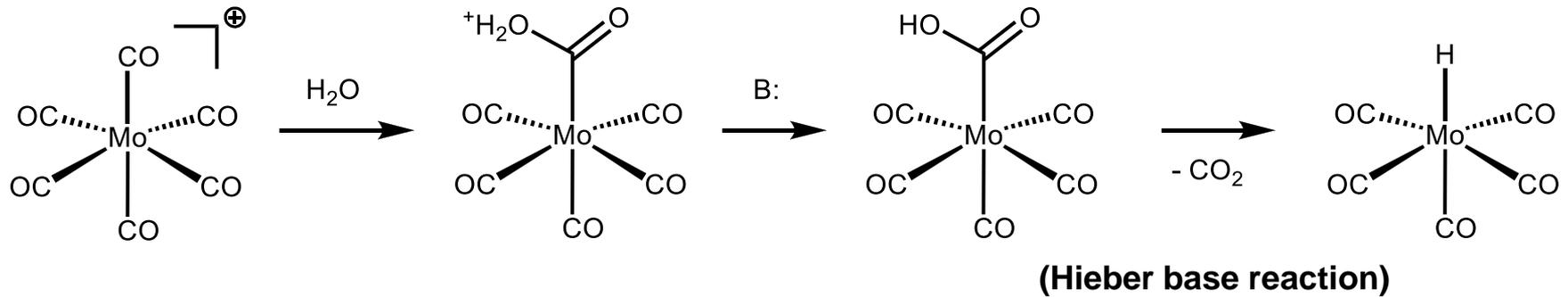


Attaques électrophiles :



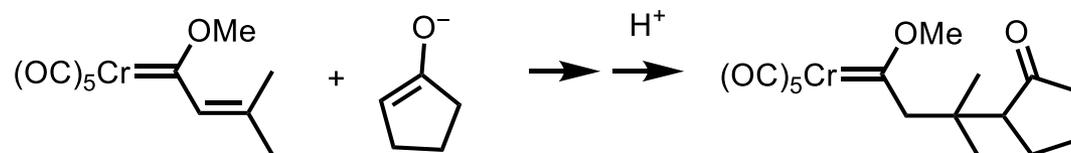
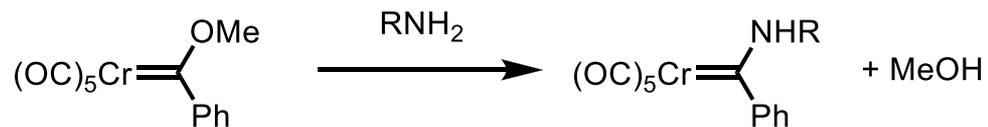
VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur CO :

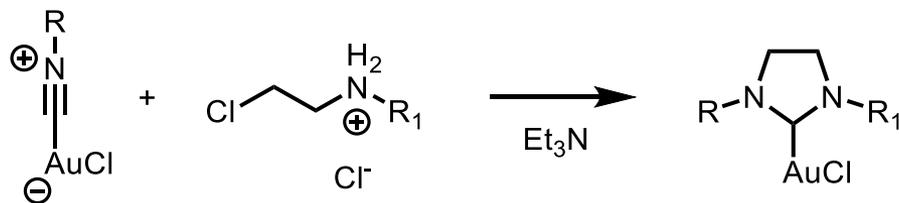


VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur carbène :



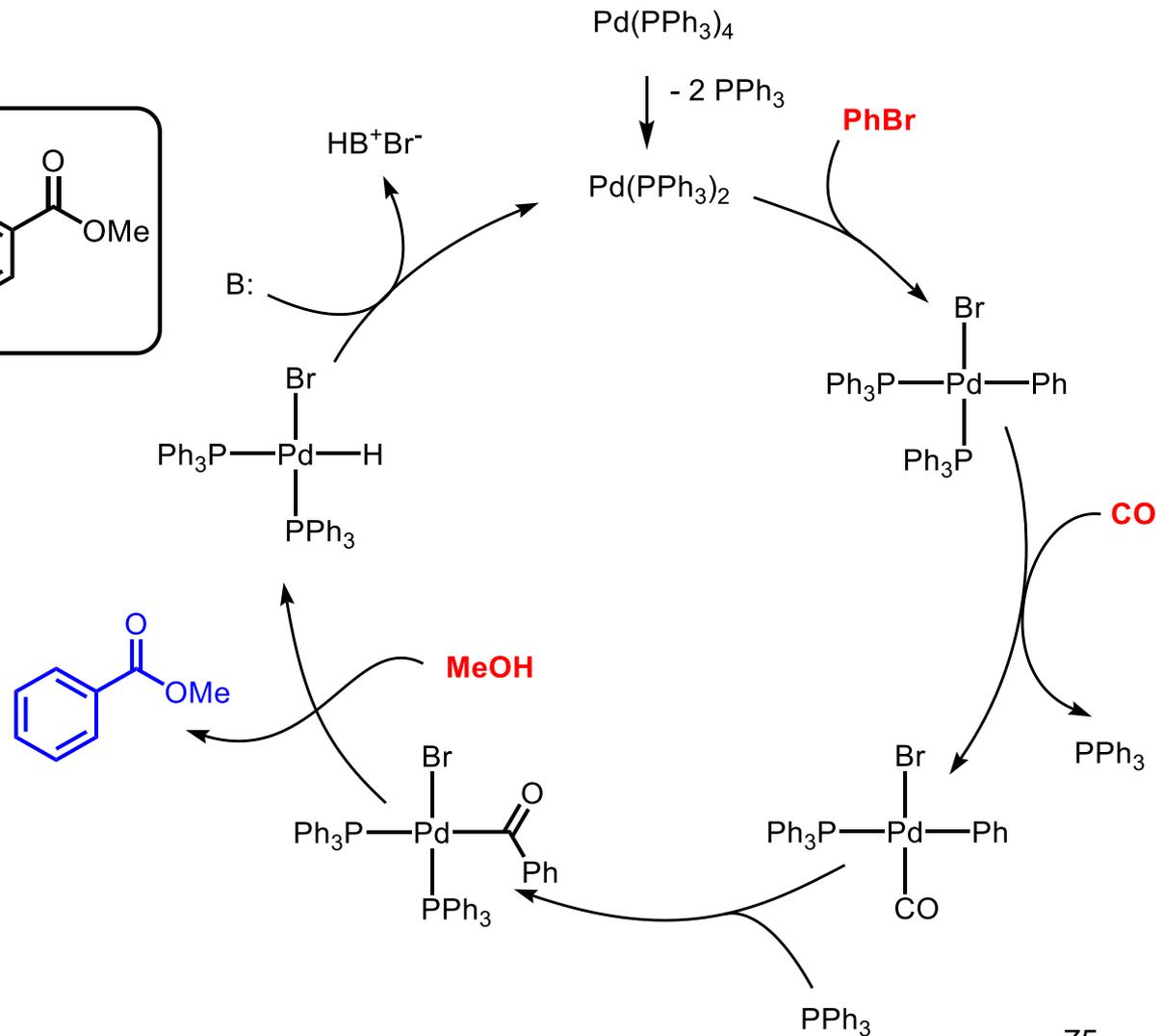
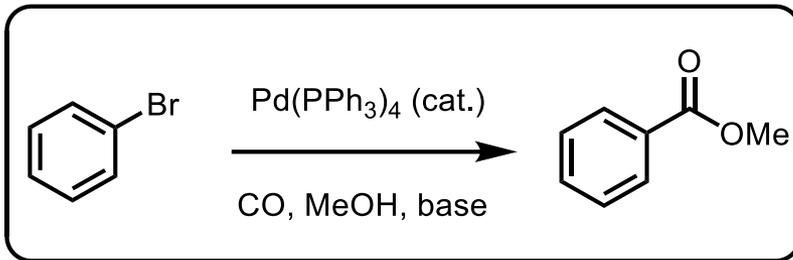
Attaque nucléophile sur isonitrile :



VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur acylmétaux :

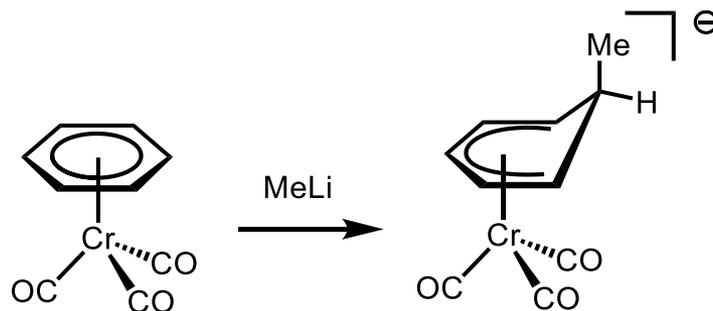
carbonylation d'halogénures



VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur polyènes et polyényles :

Les polyènes, tel que le benzène, réagissent généralement avec les réactifs électrophiles. Leur complexation à un métal renverse cette réactivité (**effet umpolung**), ils deviennent réactifs vis-à-vis des nucléophiles.



La réactivité des polyènes peut être prédite. Des règles qualitatives ont été développées par **Green, Davies, et Mingos** (1978).

Ces règles concernent les complexes à 18 électrons réagissant sous contrôle cinétique.

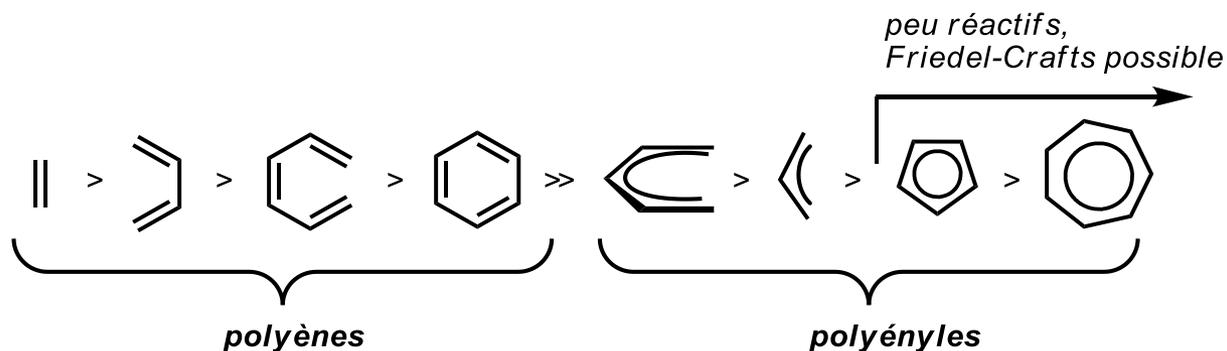
VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur polyènes et polyényles:

Règles de Green-Davies-Mingos :

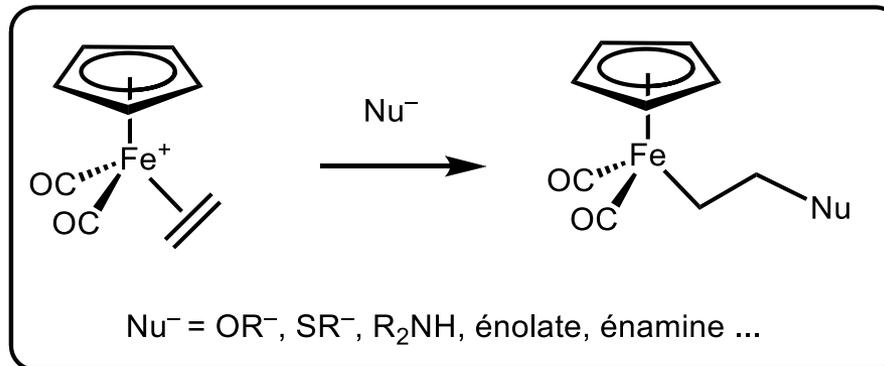
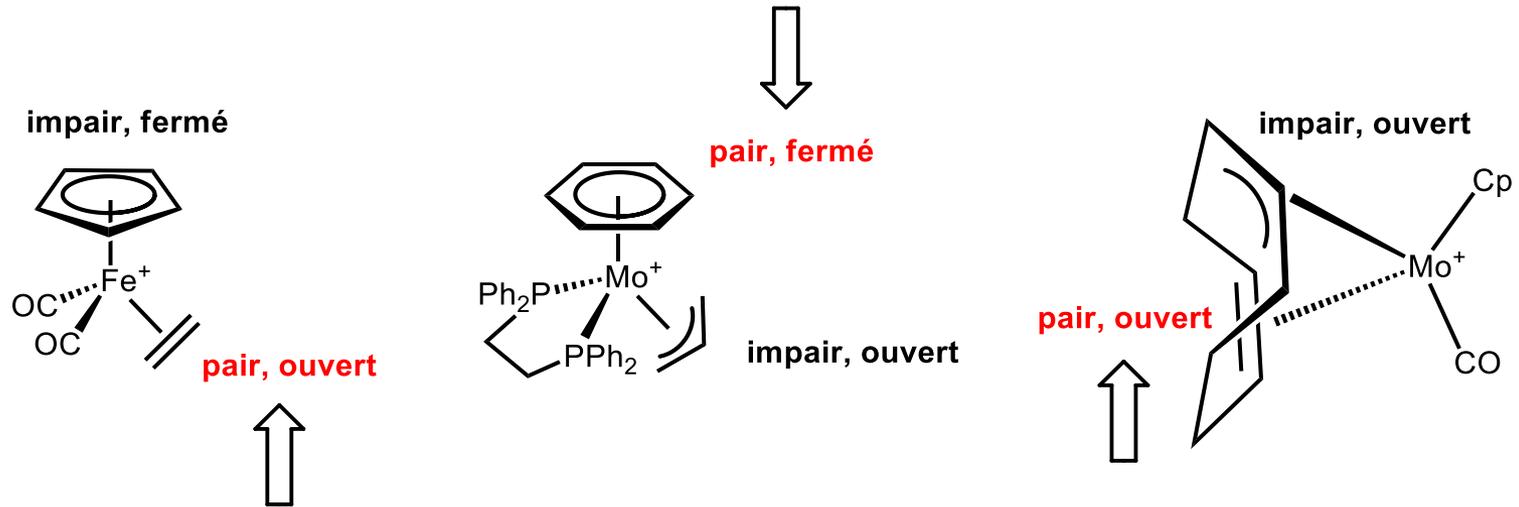
1. **Les polyènes complexés** (haptacité paire, ligand L) **sont plus réactifs que les ligands polyényles** (haptacité impaire, ligand L_nX)
2. **Les ligands ouverts** sont plus réactifs que les ligands fermés (cycliques totalement conjugués)
3. **Les polyènes ouverts** réagissent exclusivement par leur carbone terminal

Si deux règles s'affrontent, la règle 1 l'emporte sur la règle 2.



VI- Réactivité des ligands

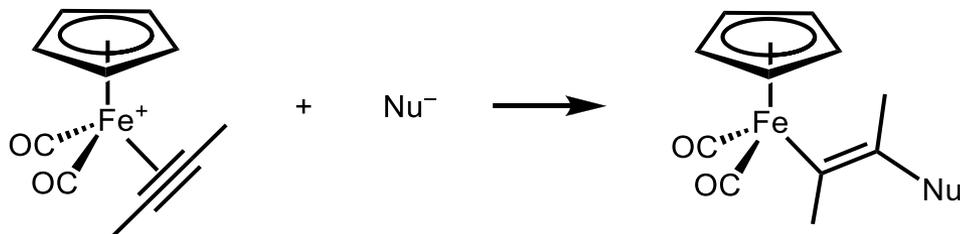
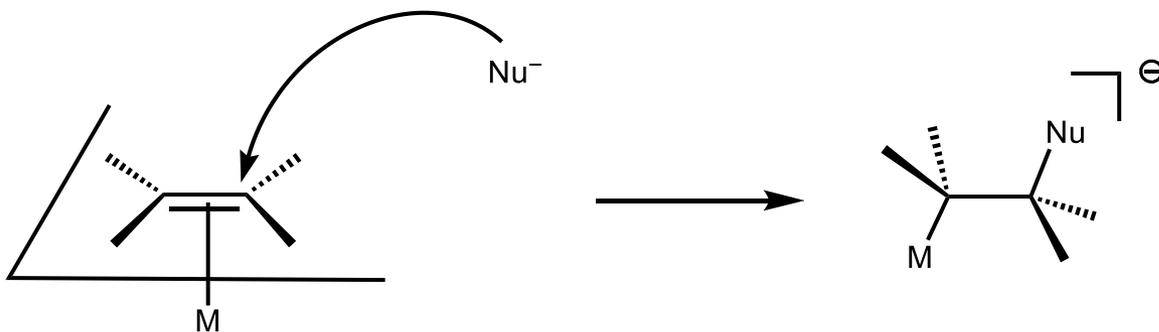
Attaque nucléophile sur polyènes et polyényles:



VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur polyènes et polyényles :

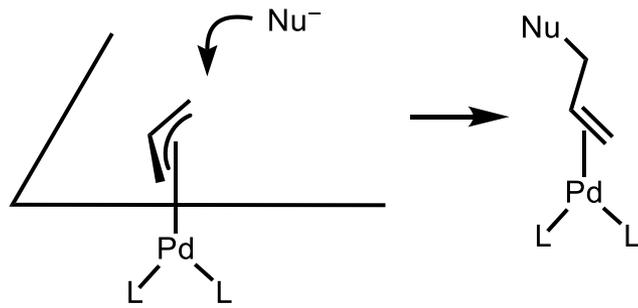
l'attaque a lieu en *anti* par rapport au centre métallique



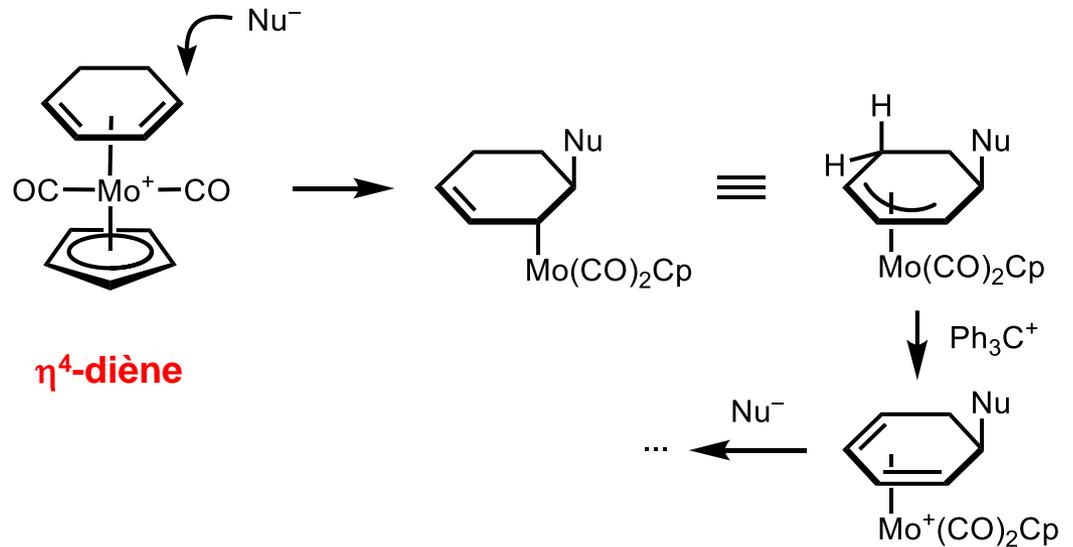
VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur polyènes et polyényles :

l'attaque a lieu en *anti* par rapport au centre métallique



η³-allyle

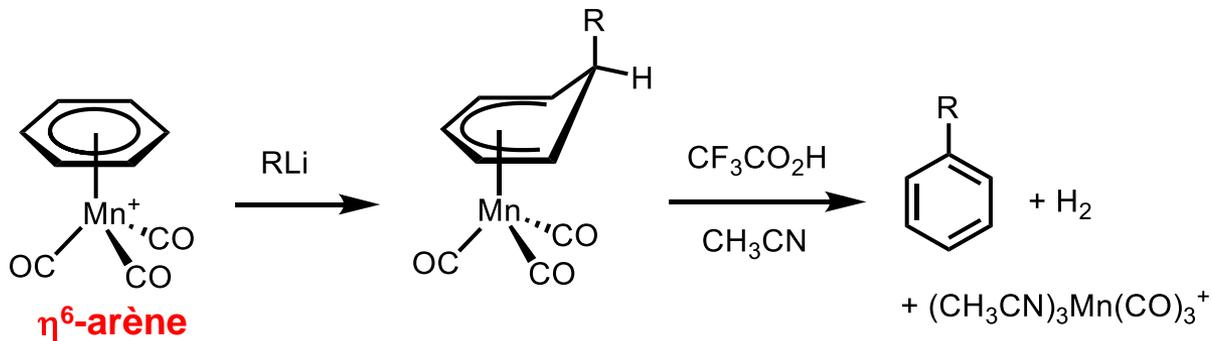
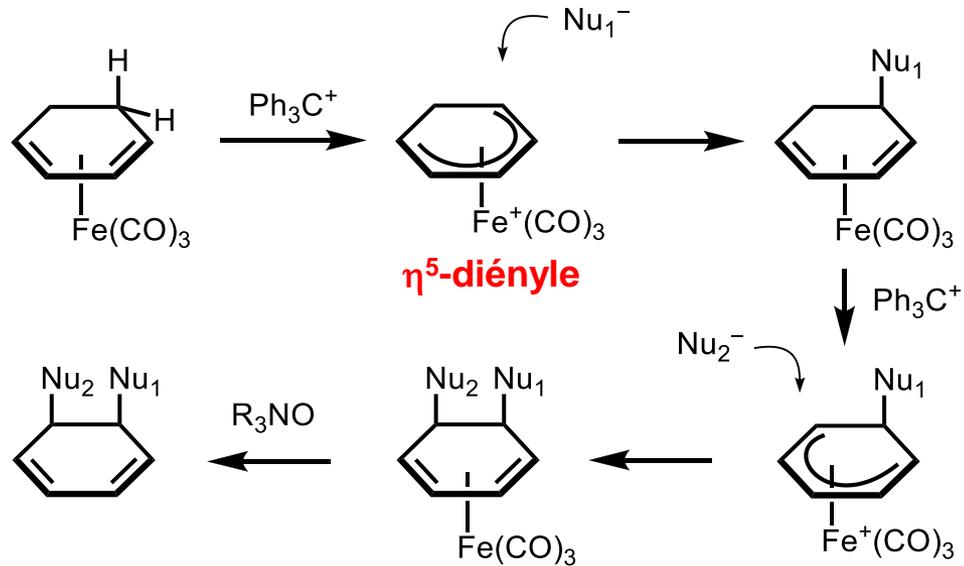


η⁴-diène

VI- Réactivité des ligands

Attaque nucléophile sur polyènes et polyényles :

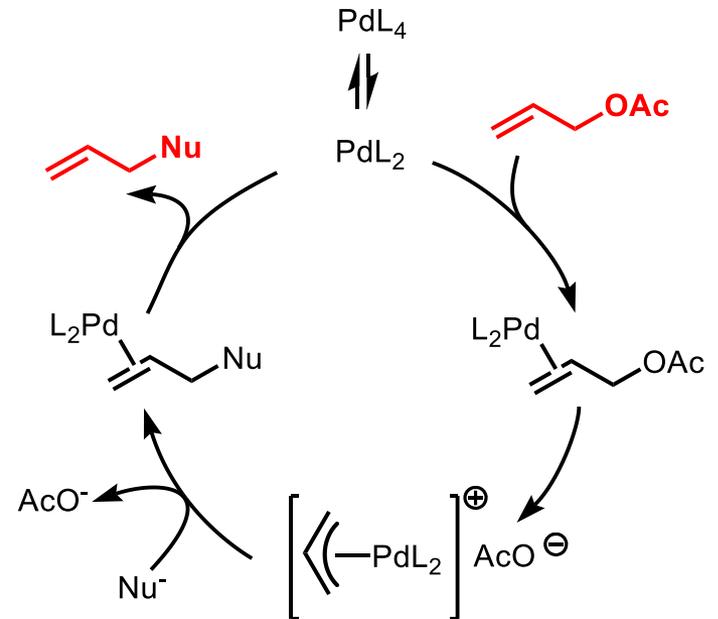
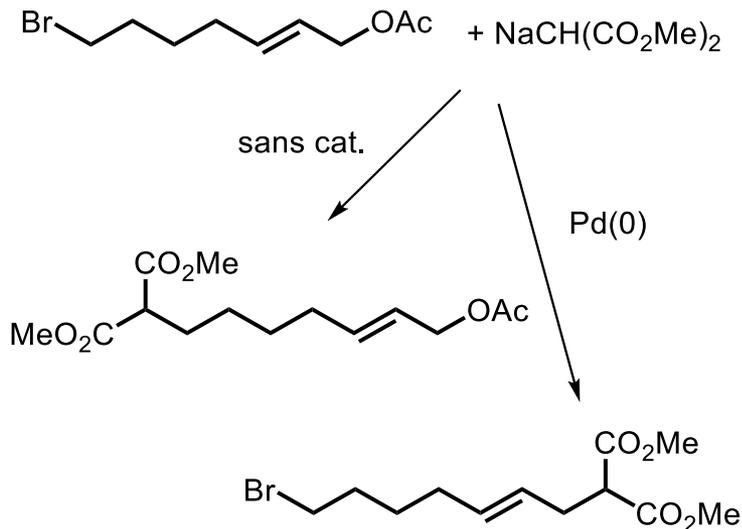
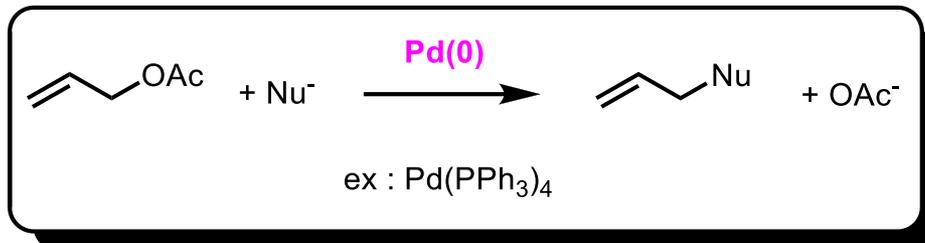
l'attaque a lieu en *anti* par rapport au centre métallique



VI- Réactivité des ligands

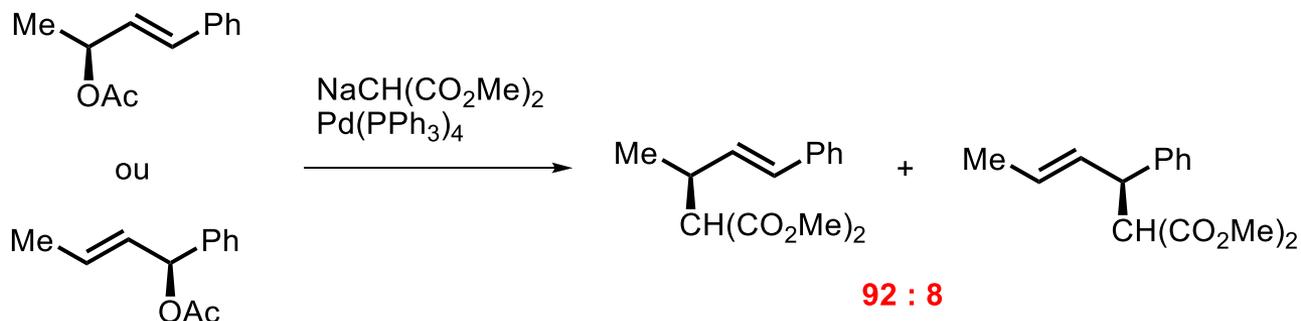
Attaque nucléophile sur polyènes et polyényles

Réaction de Tsuji-Trost



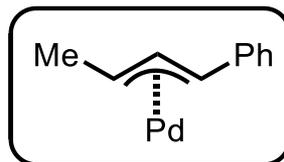
VI- Réactivité des ligands

Stéréochimie : composés acycliques



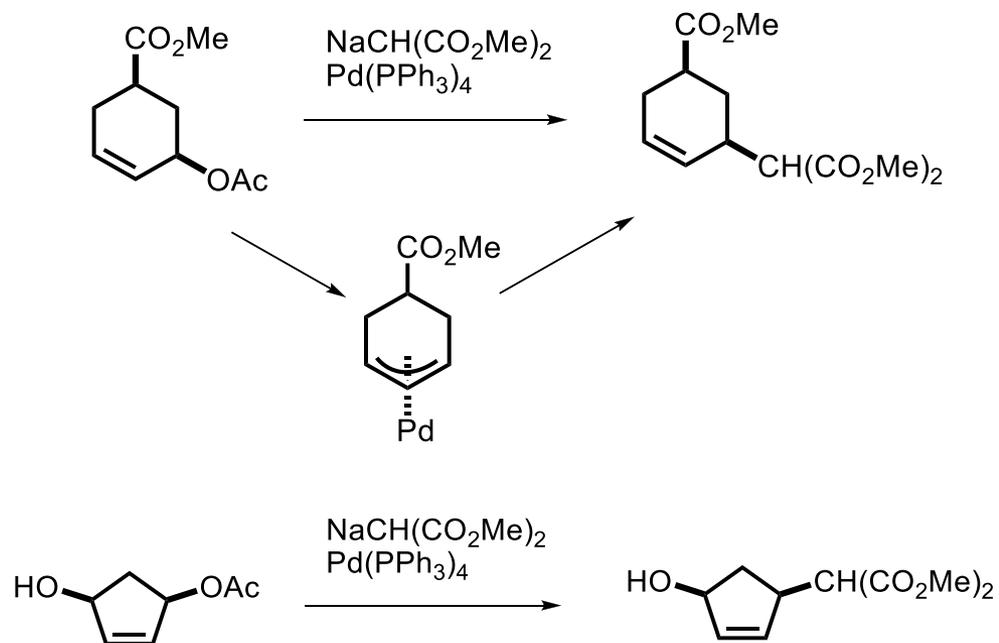
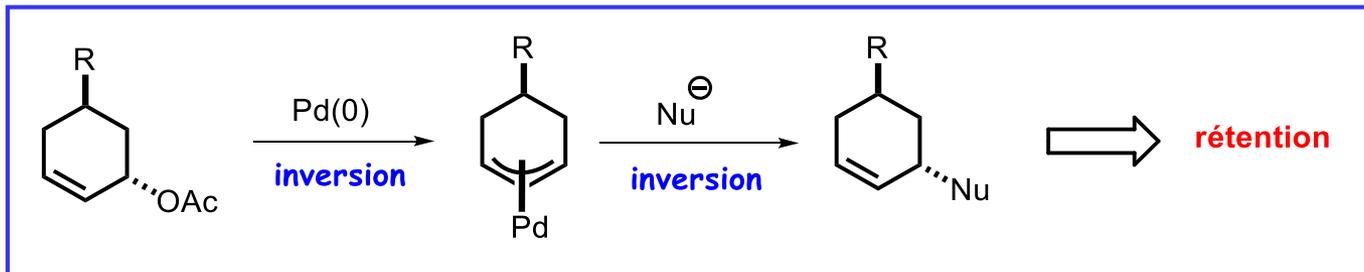
**réétention de stéréochimie de la double liaison et du centre stéréogène
(ce n'est pas toujours le cas)**

**le même régioisomère majoritaire est obtenu dans les deux cas,
intermédiaire commun !**



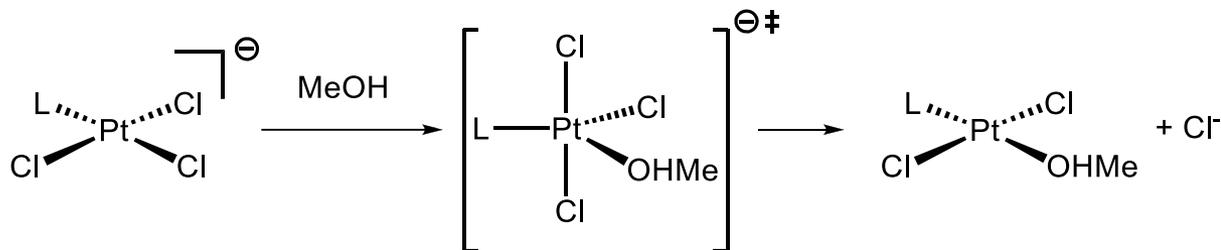
VI- Réactivité des ligands

Stéréochimie : composés cycliques



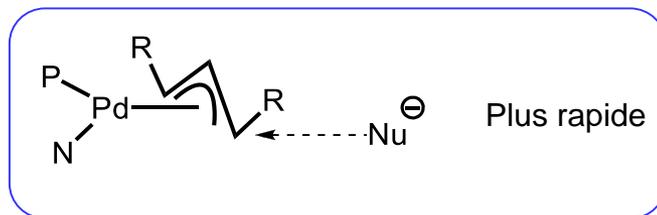
VI- Réactivité des ligands

Effet *Trans* : effet d'un ligand L sur la vitesse de substitution du ligand X situé en position *trans*.



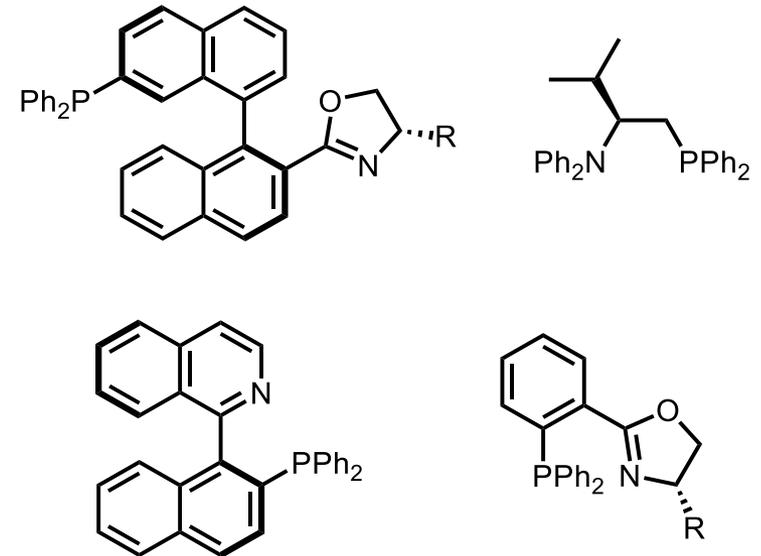
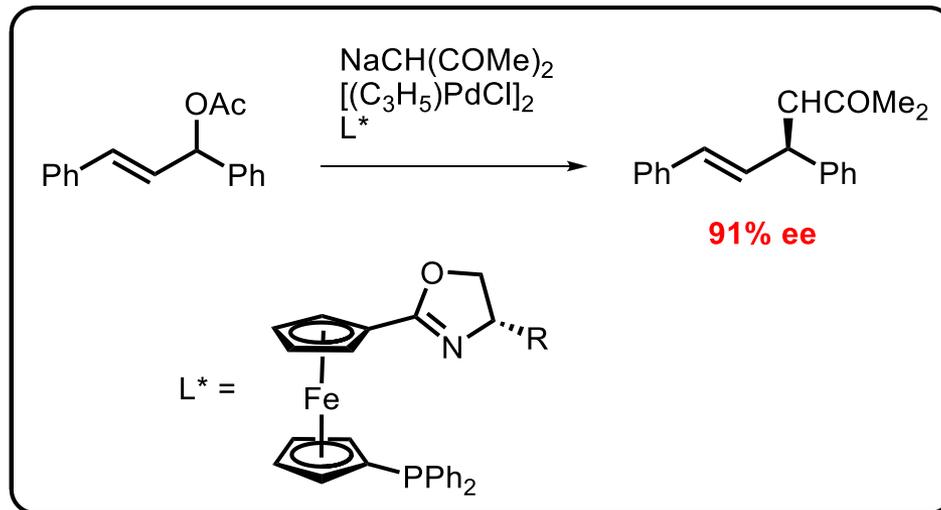
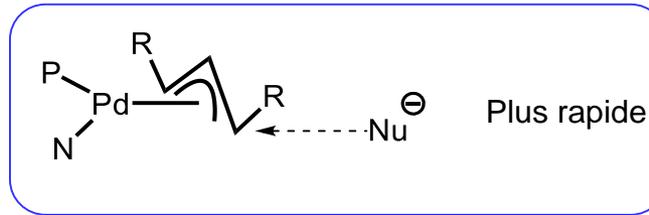
L	s ⁻¹
C ₂ H ₄ , CO	too fast
P(OMe) ₃	10.3
PEt ₃	6.6
PPh ₃	3.1
Me ₂ SO	0.0082
Et ₂ S	0.0024
Me ₂ S	0.0015
NH ₃	6.3x10 ⁻⁶
H ₂ O	8.0x10 ⁻⁸

- Phénomène complexe qui ne s'explique pas sur la seule base du modèle de DCD
- la substitution sera d'autant plus rapide que l'état de transition est stabilisé par L
- La stabilisation de l'état de transition provient du bon recouvrement d'une orbitale de L avec la seule orbitale vacante du complexe de départ (une 6p)
- L'effet *trans* est plus prononcé avec les phosphines qu'avec les amines. On peut donc contrôler la régiosélectivité de l'attaque nucléophile sur un π -allyle palladium :



VI- Réactivité des ligands

Effet *Trans* : effet d'un ligand L sur la vitesse de substitution du ligand X situé en position *trans*.

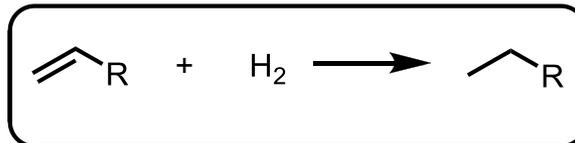


VII- Processus catalytiques homogènes

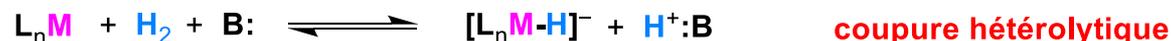
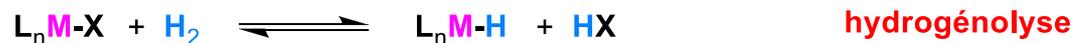
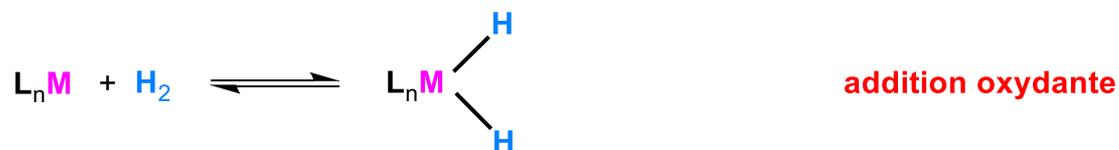
- 1955** Ziegler – Natta, polymérisation des oléfines (Nobel 1963)
- 1959** Procédé Wacker, oxydation des oléfines
- 1964** Banks – Baley, métathèse des oléfines
- 1965** Wilkinson, hydrogénation des oléfines par $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Nobel 1973 pour le ferrocène)
- 1968-1971** Horner, Knowles, Kagan, hydrogénation asymétrique des oléfines
- 1970** Chauvin, mécanisme de la métathèse des oléfines
- 1971** Procédé Monsanto de fabrication de l'acide acétique
- 1971-1972** Couplage de Mizoroki-Heck
- 1980** Sharpless, époxydation asymétrique d'alcools allyliques
- 1988** Noyori, hydrogénation asymétrique des oléfines
- 1975-1997** Schrock – Grubbs, métathèse cyclisante des dioléfines
- 2001** Knowles, Sharpless et Noyori reçoivent le prix Nobel (catalyse asymétrique)
- 2005** Grubbs, Schrock et Chauvin reçoivent le prix Nobel (métathèse)
- 2010** Negishi, Heck et Suzuki reçoivent le prix Nobel (couplages)

VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :



Activation de H₂ :



Addition oxydante : il faut des électrons d à donner (configuration d^2 ou supérieure) et une lacune pour accueillir H₂.

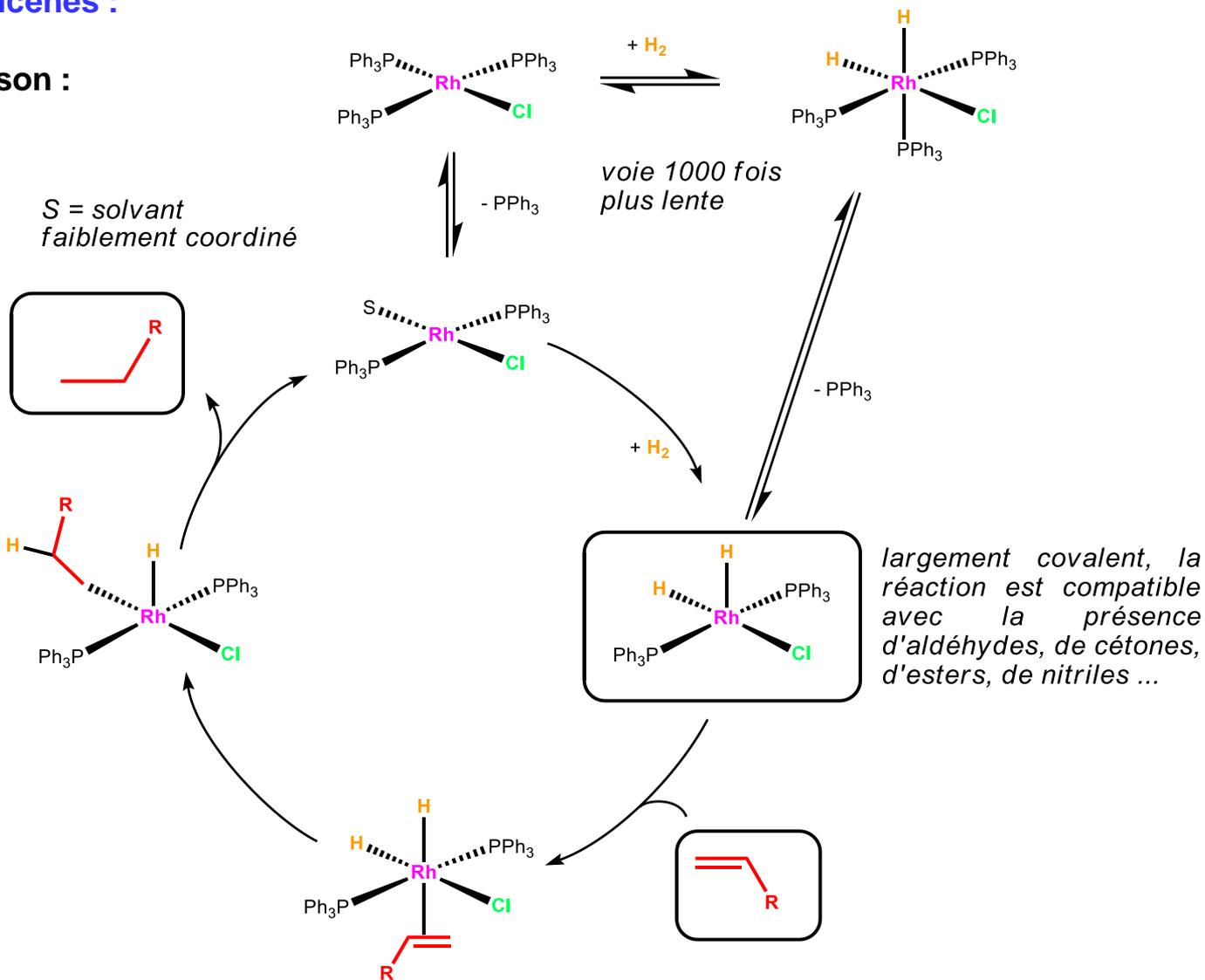
Hydrogénolyse : cas des métaux d^0 , des lanthanides et des actinides. Une lacune est également nécessaire pour accueillir H₂ mais le degré d'oxydation ne change pas.

Coupure hétérolytique : utilisation d'une base externe, typique pour Ru(II)

VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :

Catalyseur de Wilkinson :
 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$



VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :

TOF (h⁻¹)

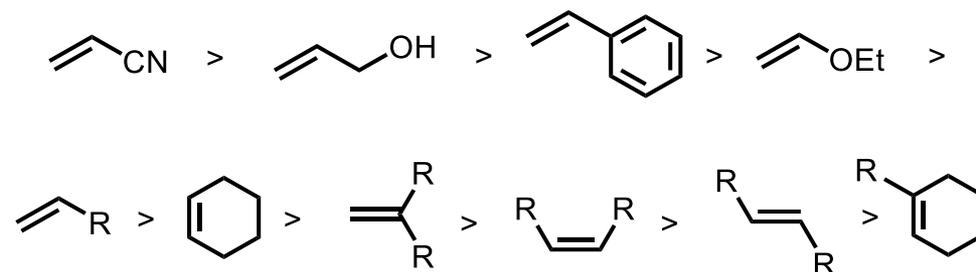
Catalyseur	Structure	1-Butène	Cyclohexène	1-Méthylcyclohexène	2-Méthyl-2-butène
Wilkinson		650	700	13	---
Schrock-Osborn		4000	10	---	---
Crabtree		6400	4500	3800	4000

Les catalyseurs cationiques, plus électrophiles, sont les plus actifs. Ils favorisent la complexation de l'alcène, ce qui est souvent l'étape cinétiquement déterminante.

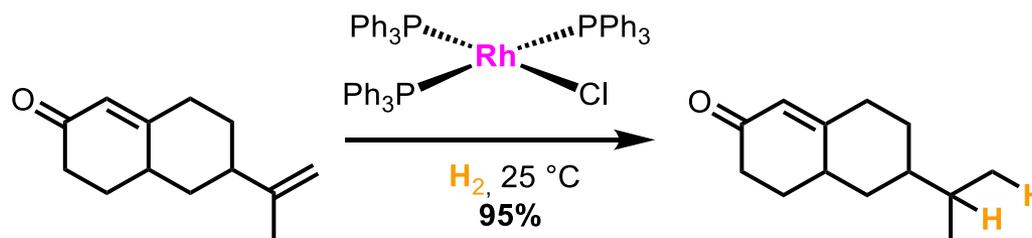
VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :

Réactivité des alcènes :



Sélectivité :

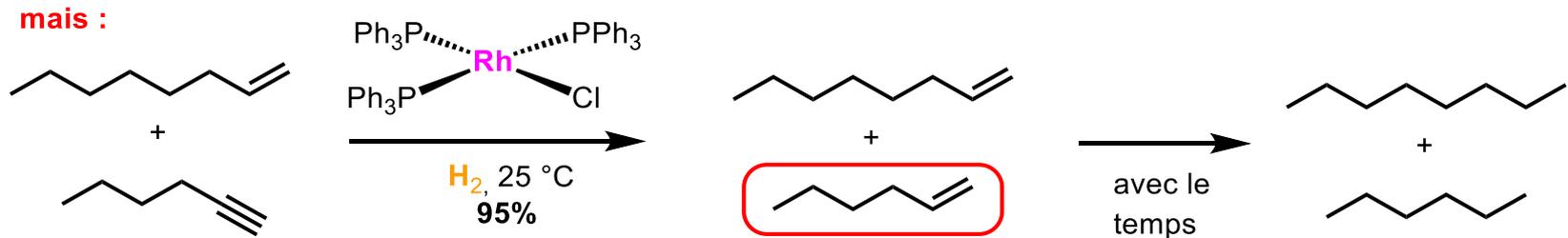
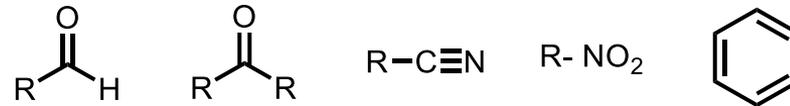


VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :

Chimiosélectivité :

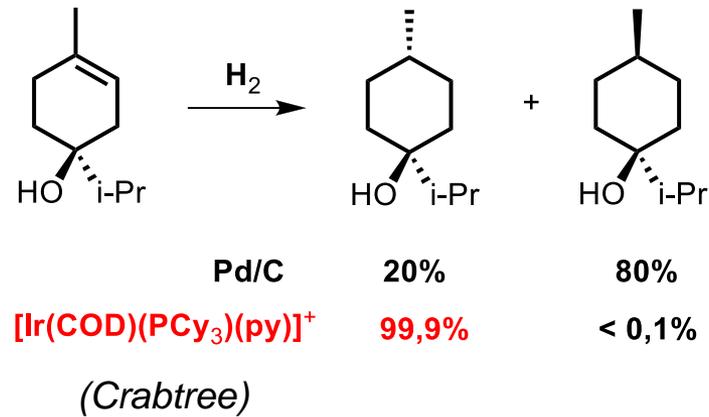
Généralement pas touchés dans ces conditions douces :



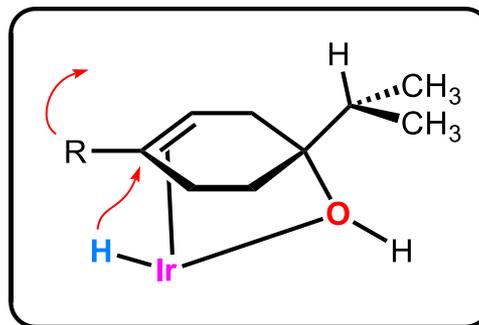
VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :

Diastéréosélectivité : effets directeurs



via



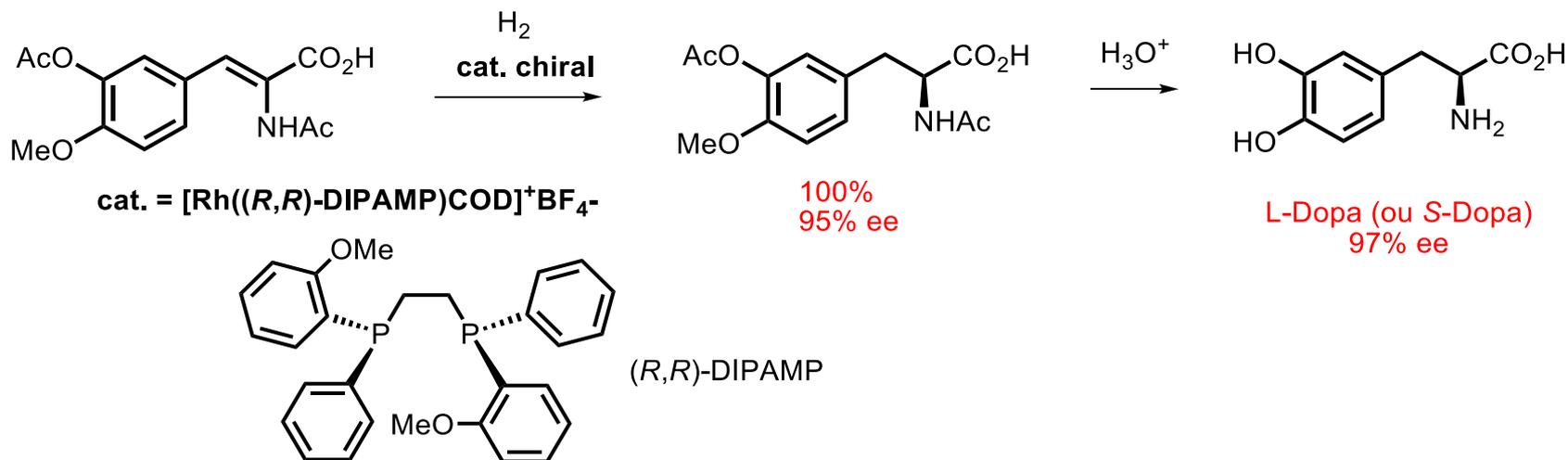
VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes : énantiosélectivité

Ligand de Knowles (DIPAMP, 1968)

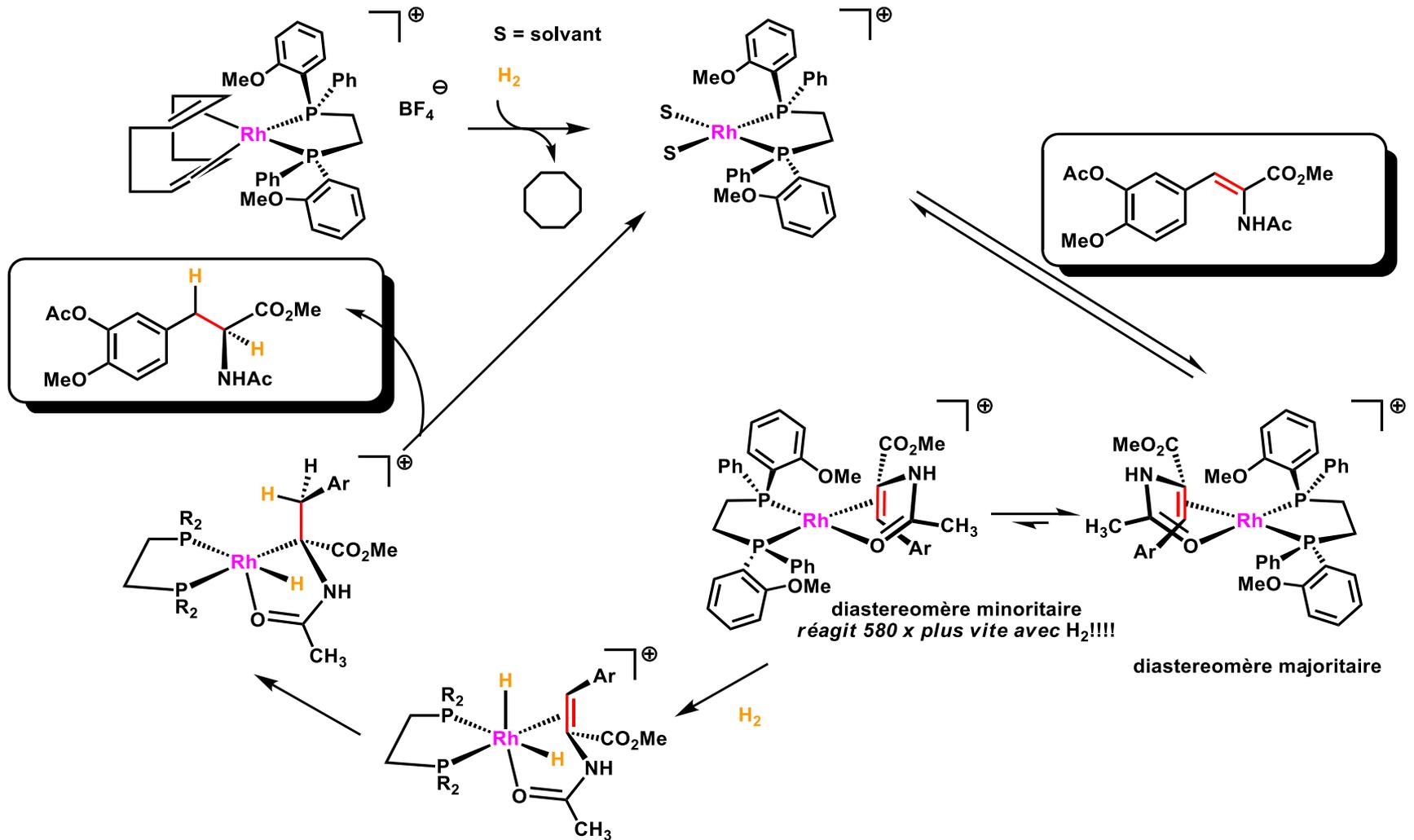
95% des réactions d'hydrogénation utilisent des catalyseurs hétérogènes tel que Pd/C ou nickel de Raney. Cependant la **catalyse homogène** domine en **hydrogénation asymétrique**.

Le premier exemple d'importance industrielle date des années 1970. Bill Knowles (Monsanto) a montré qu'une version du catalyseur de Schrock-Osborn contenant un ligand bidentate de symétrie C₂, le (*R,R*)-DIPAMP, conduisait à des produits hautement énantioenrichis après hydrogénation d'alcènes conjugués dérivés de l'acide acrylique. Cette stratégie a été exploitée dès 1974 pour la synthèse industrielle de la L-DOPA, un anti-Parkinsonien puissant.



VII- Processus catalytiques homogènes

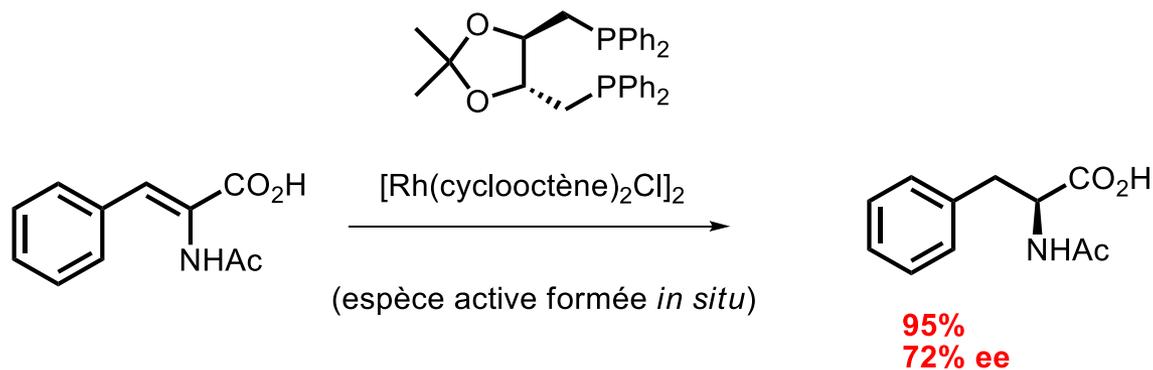
Hydrogénation des alcènes : énantiosélectivité (mécanisme élucidé par Halpern, 1982)



VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes : énantiosélectivité

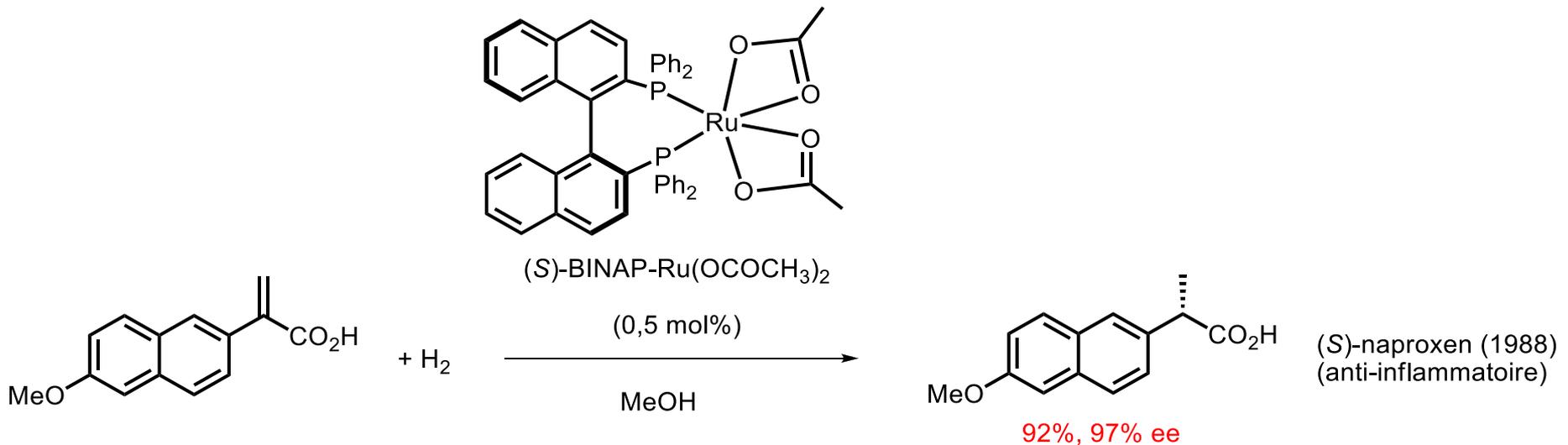
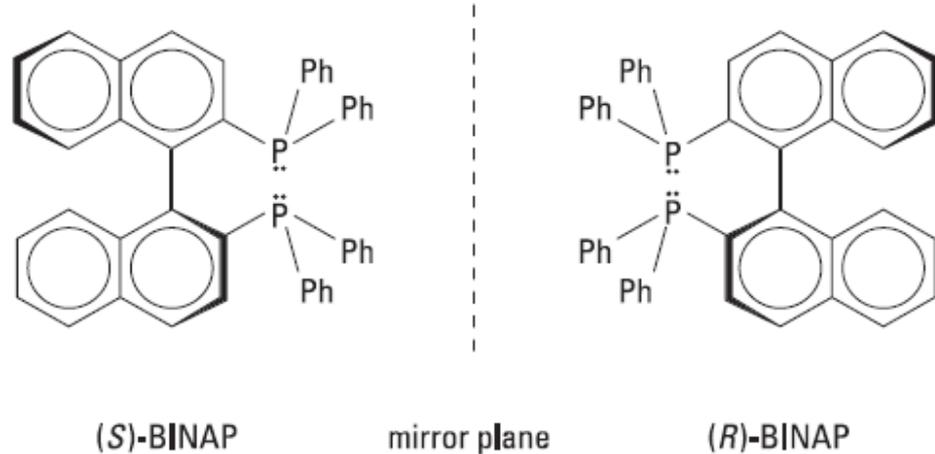
Ligands de Kagan (DIOP, 1971)



VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes : énantiosélectivité

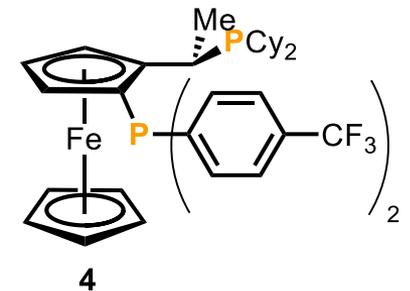
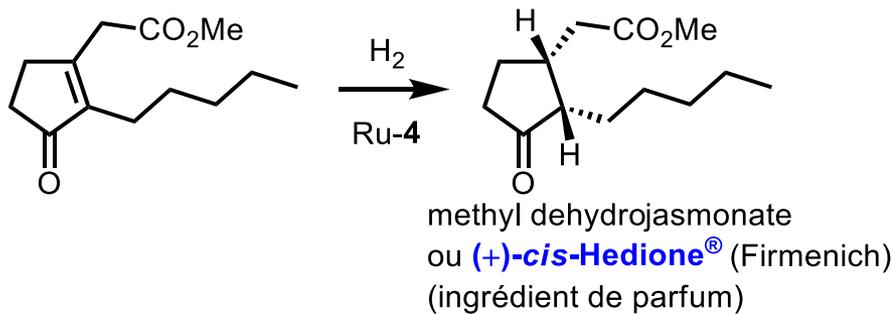
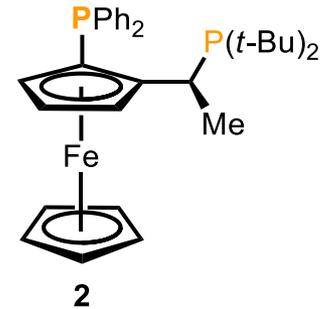
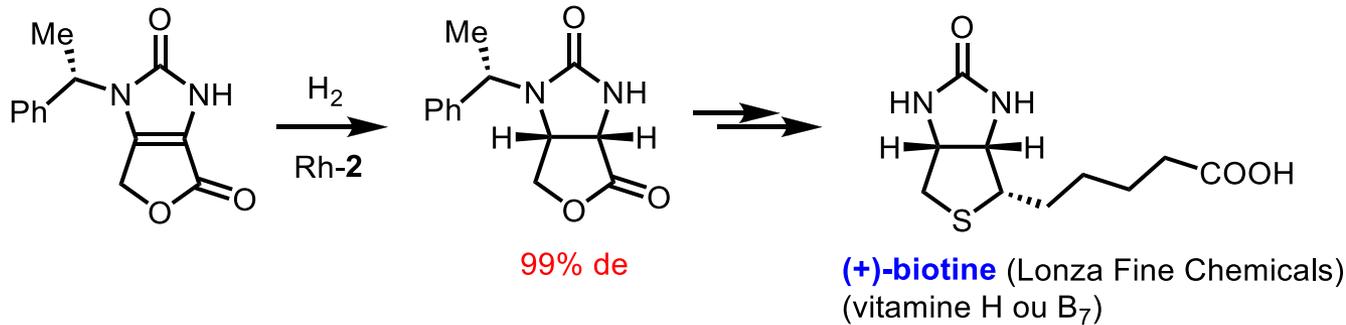
Ligands de Noyori (BINAP, 1980)



VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes : énantiosélectivité

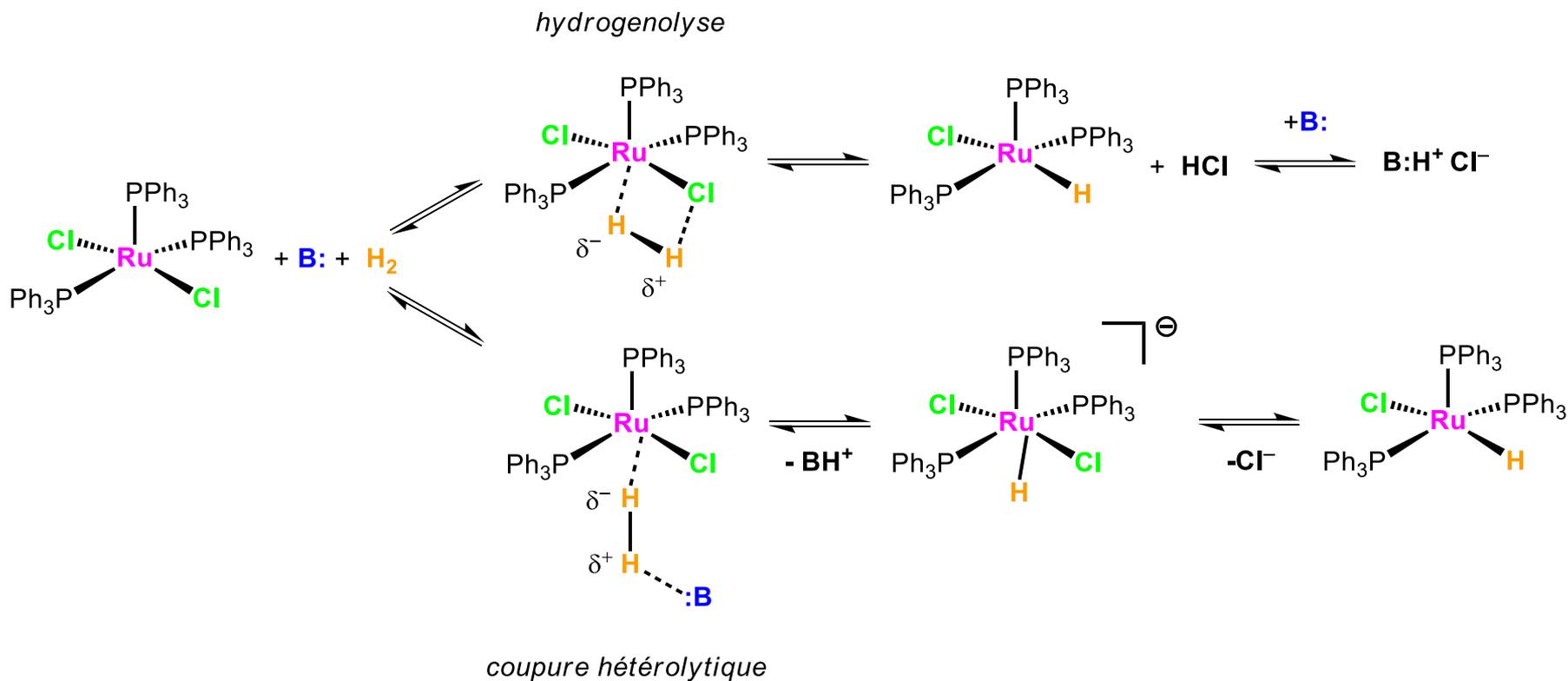
Ligands de Togni (JOSIPHOS, 1994)



VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes : le ruthénium agit par activation hétérolytique de H_2 , pas de changement du degré d'oxydation.

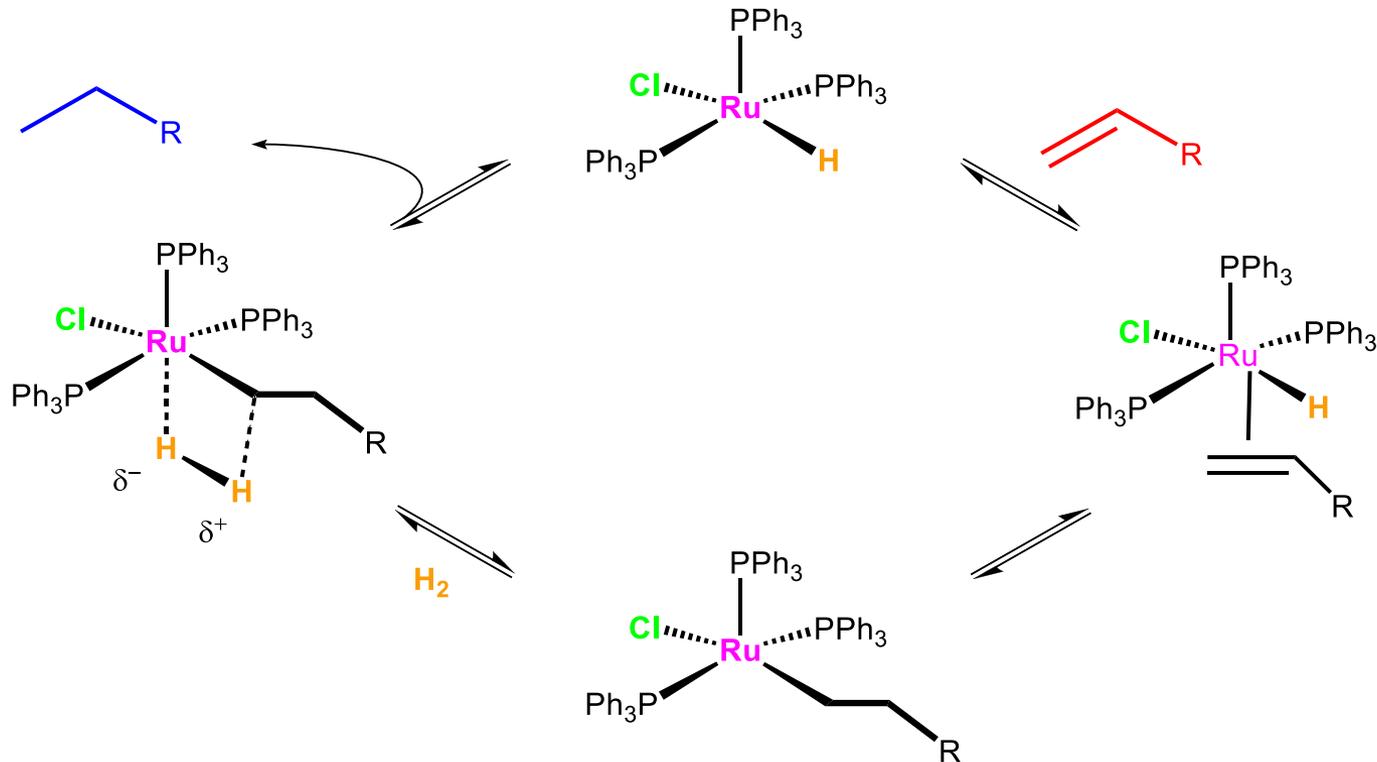
Phase 1 : génération de l'espèce active



VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes : le ruthénium agit par activation hétérolytique de H_2 , pas de changement du degré d'oxydation.

Phase 2 : cycle catalytique



VII- Processus catalytiques homogènes

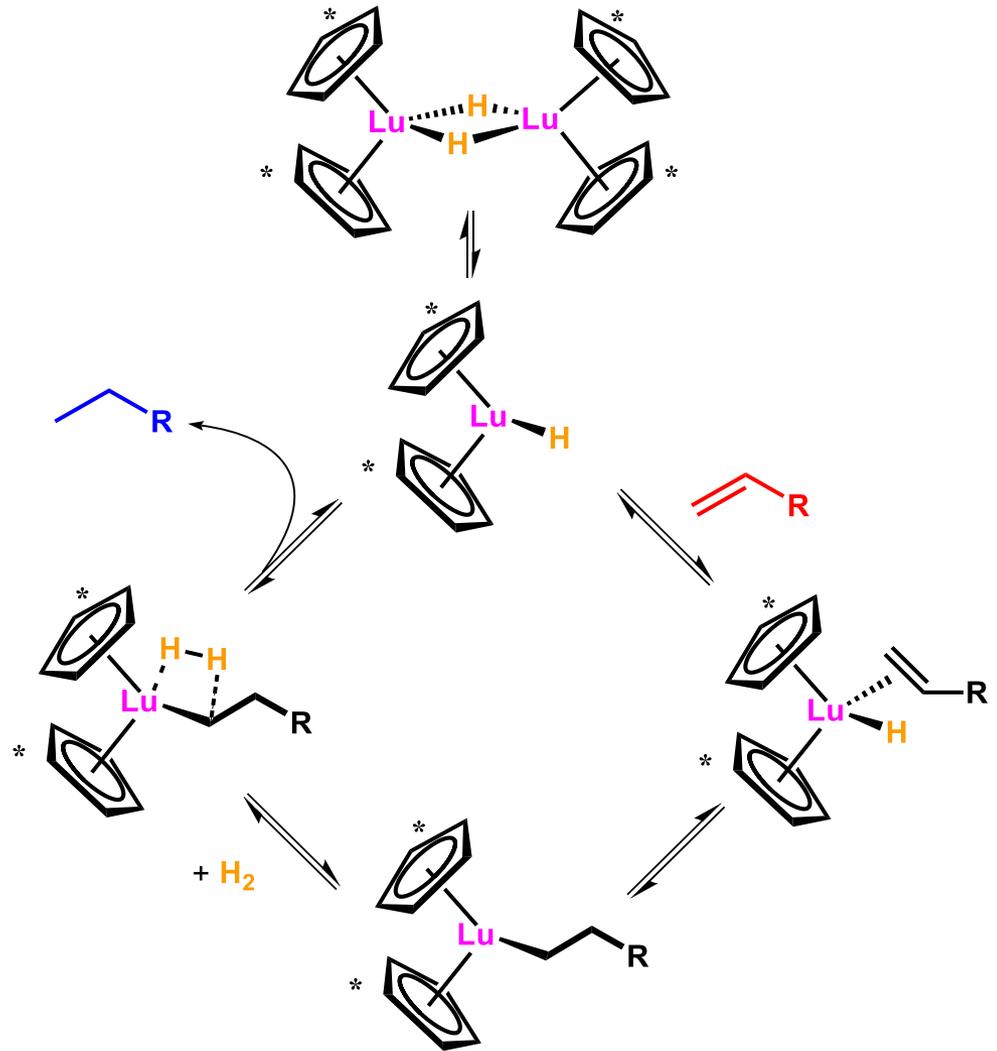
Hydrogénation des alcènes :

Cas des lanthanides (Tobin Marks)

$(Cp^*_2LuH)_2$ est l'un des catalyseurs

les plus actifs :

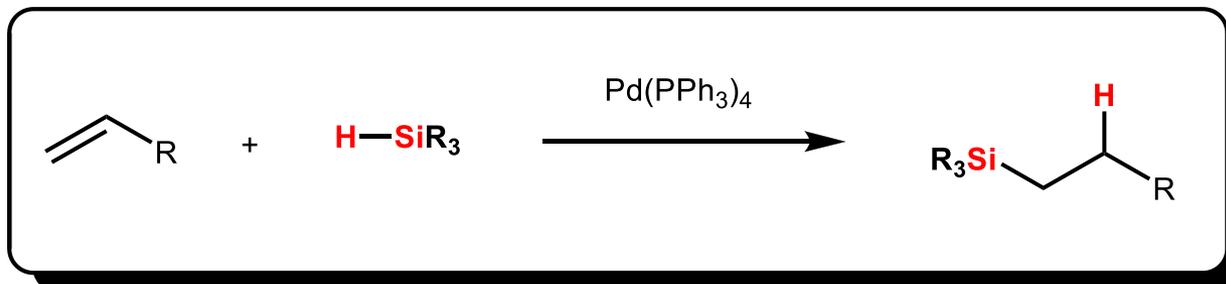
TOF = 120000 hr⁻¹ sous 1 atm de H₂ à 25 °C !!



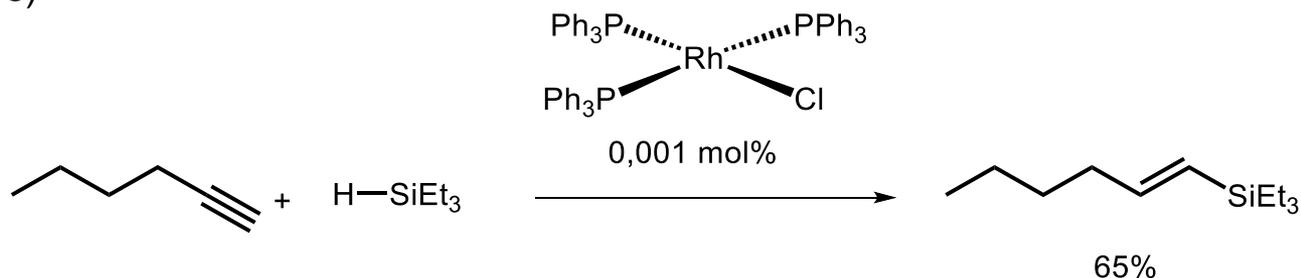
VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrosilylation des alcènes et des alcynes :

Très similaire à l'hydrogénation. Catalyseurs classiques à base de Pd, Pt, ou Rh.



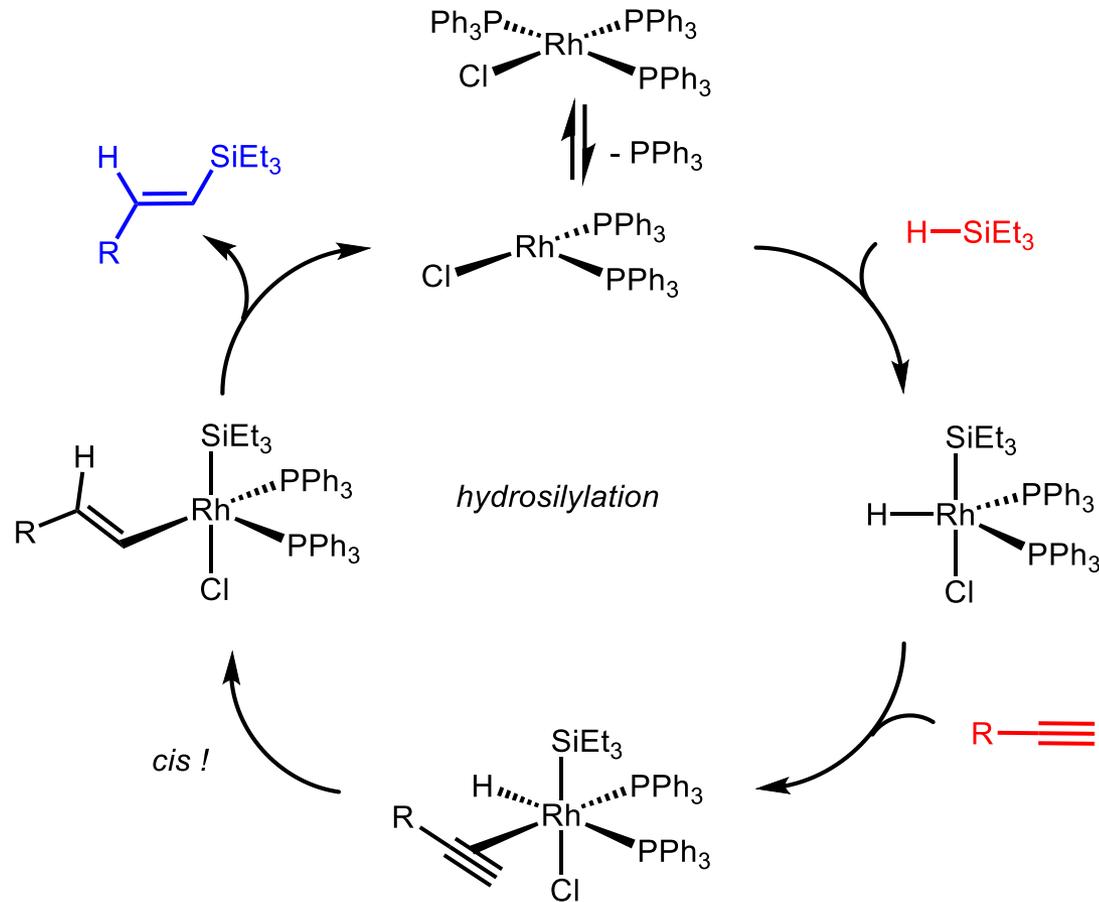
(Parish, 1978)



VII- Processus catalytiques homogènes

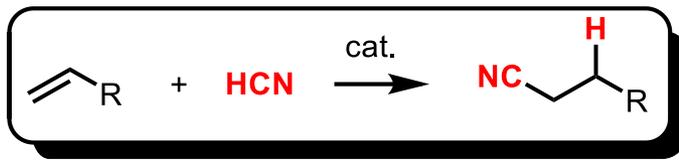
Hydrosilylation des alcènes et des alcynes :

(Parish, 1978)

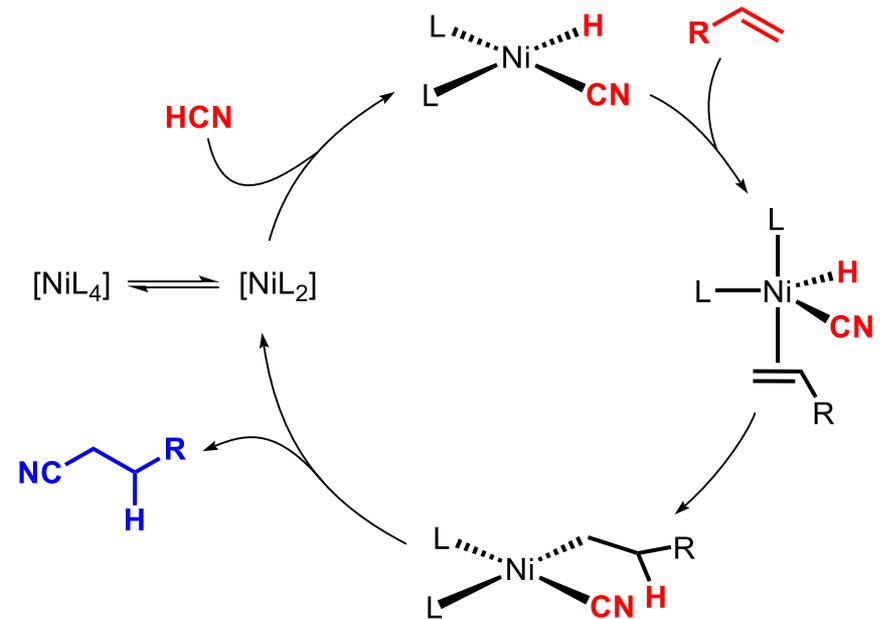


VII- Processus catalytiques homogènes

Hydrocyanation des alcènes :

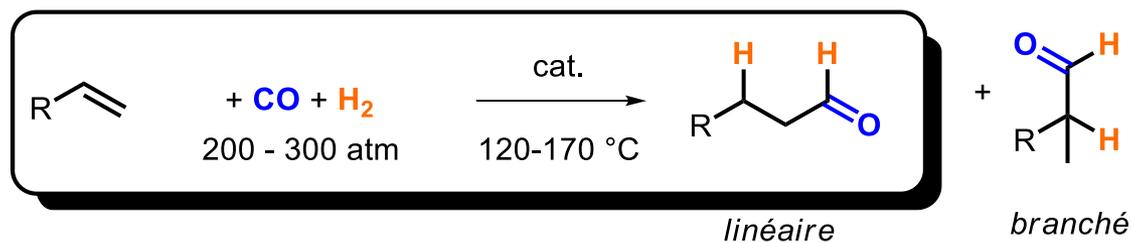


cat. = Ni[P(O(-o-Tol)₃)₄]



VII- Processus catalytiques homogènes

Hydroformylation des alcènes (réaction OXO):



Représente le processus de catalyse homogène le plus important en tonnage (+ de 20 millions de tonnes par an).

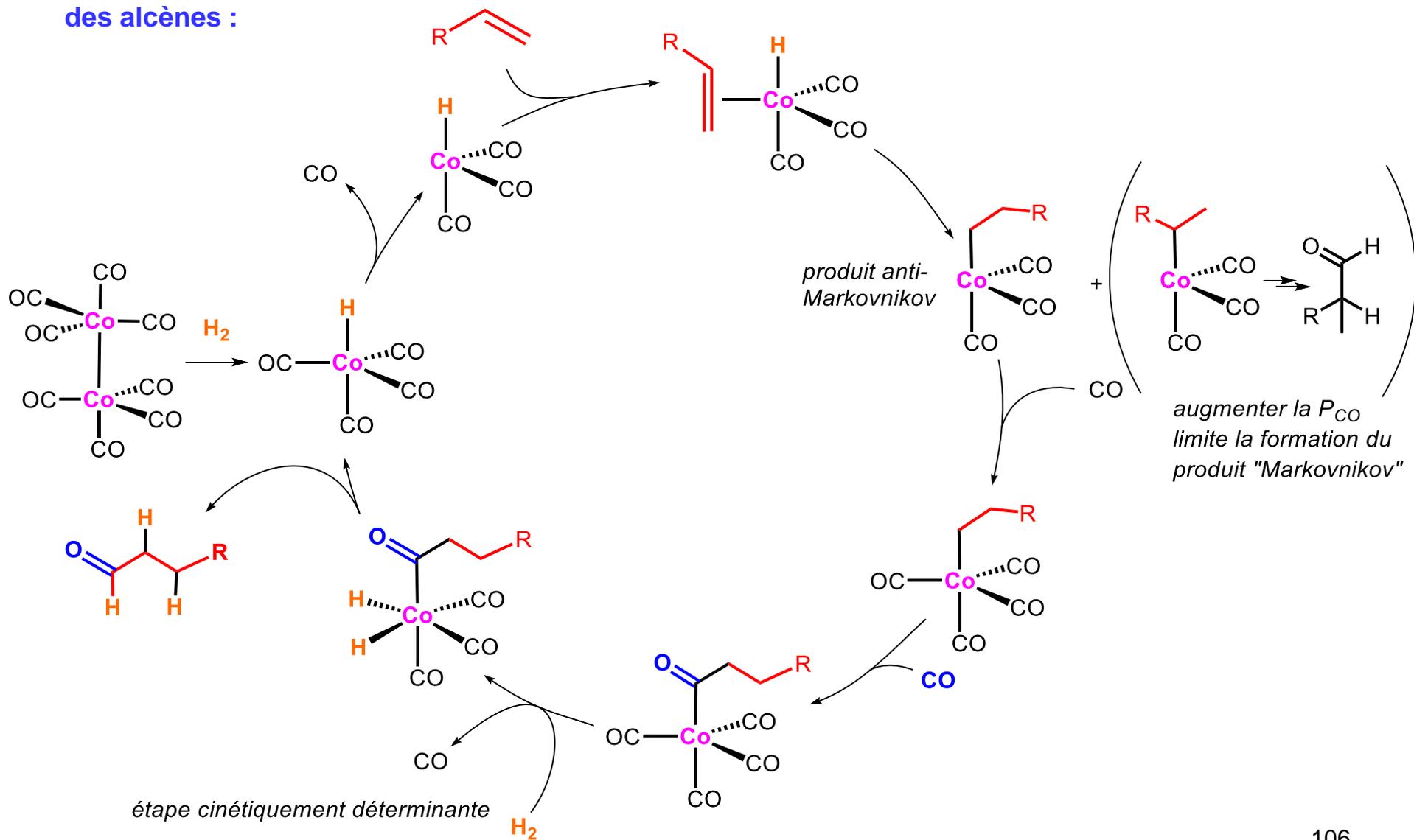
Les aldéhydes formés seront utilisés en synthèse organique, comme ingrédient de parfum, ou comme précurseurs d'alcools entrant dans la composition des détergents.

Les catalyseurs sont à base de Co ou de Rh. Le premier à avoir été utilisé est $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Roelen, 1938). La sélectivité linéaire vs branché peut être contrôlée par la pression ou par la nature du catalyseur. Aujourd'hui on utilise également $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$ ou $\text{HRh}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$ (Union Carbide) ou encore $\text{HRh}(\text{CO})_4 + \text{TPPTS}$ (Rhodia).

“The two largest volume applications of homogenous catalysis that are not asymmetric are hydroformylation and the Monsanto process”

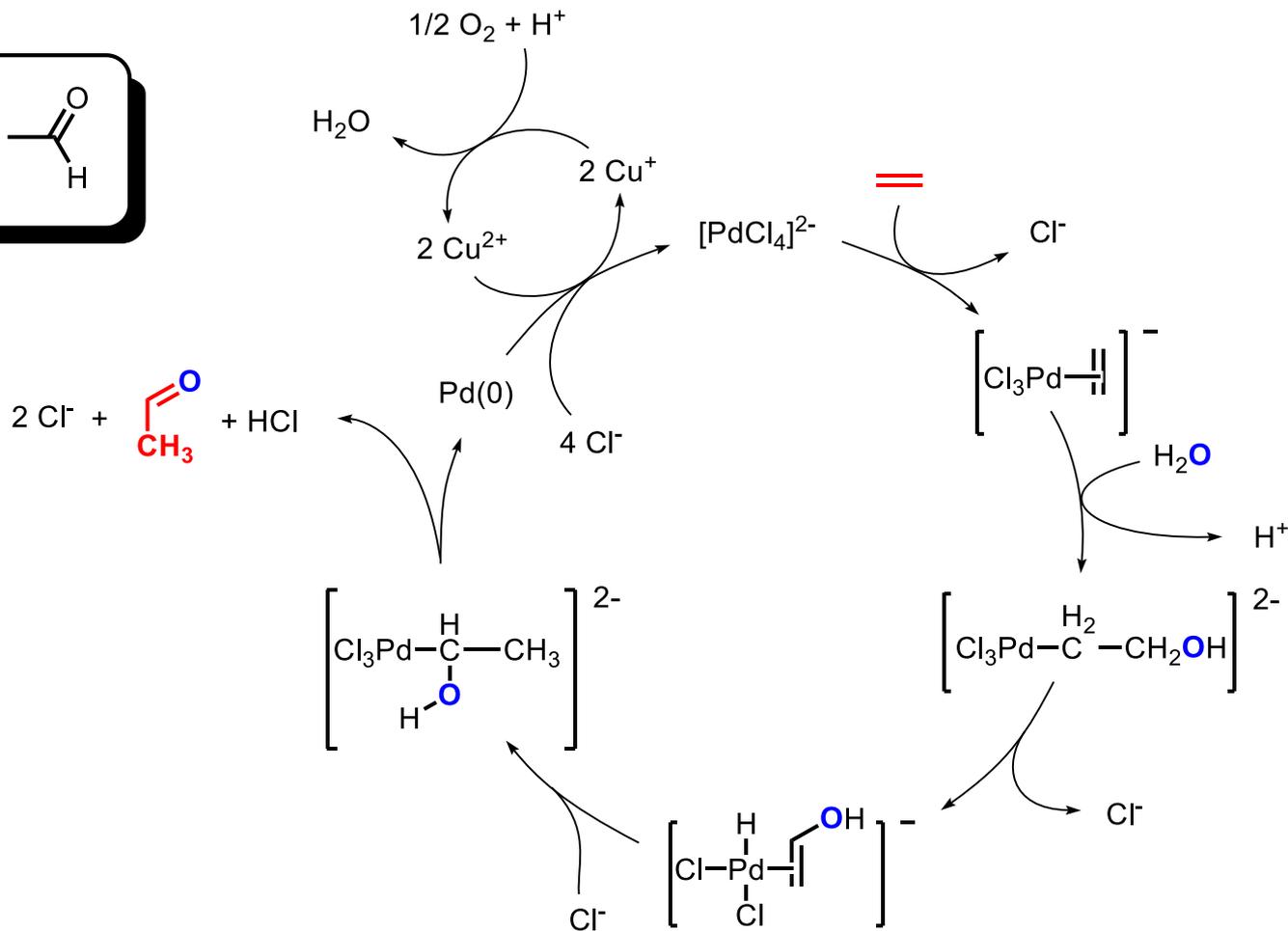
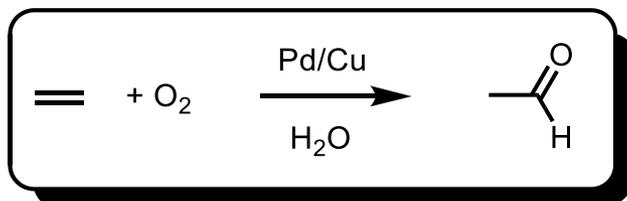
VII- Processus catalytiques homogènes

Hydroformylation des alcènes :



VII- Processus catalytiques homogènes

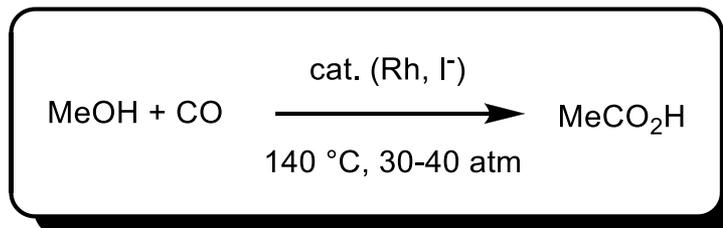
Procédé Wacker : synthèse de l'acétaldéhyde (utilisé en synthèse organique, dans l'industrie des matières plastiques, des parfums et des colorants, comme agent de préservation alimentaire et comme agent de saveur.



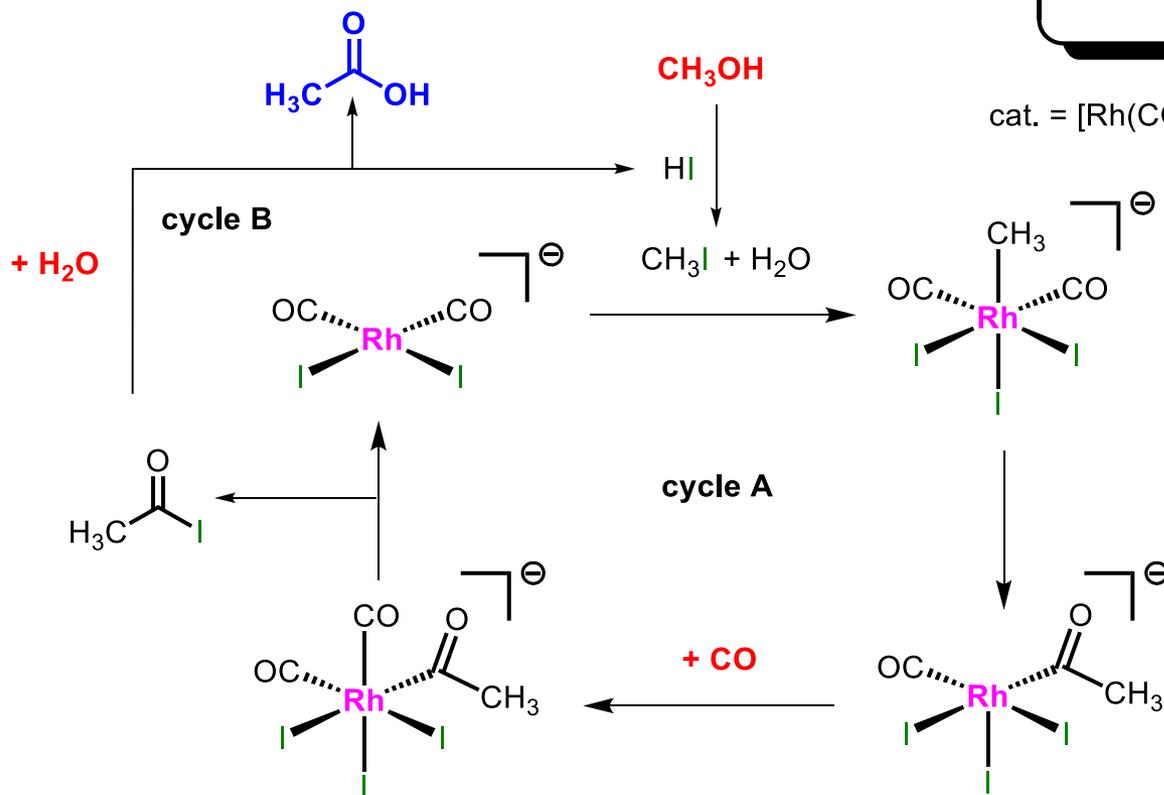
VII- Processus catalytiques homogènes

Procédé Monsanto : synthèse de l'acide acétique (6,5 million de tonnes par an)

deux cycles imbriqués



cat. = $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, généré *in situ* à partir de RhCl_3 , LiI et CO



“The two largest volume applications of homogenous catalysis that are not asymmetric are hydroformylation and the Monsanto process”

VII- Processus catalytiques homogènes

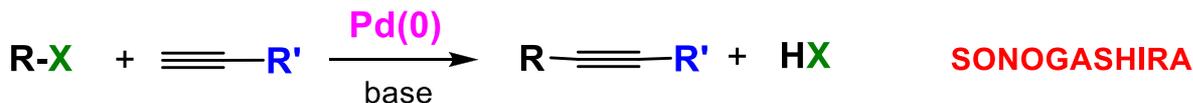
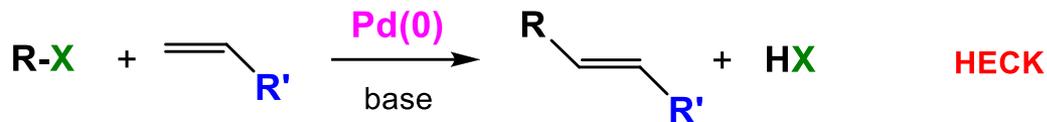
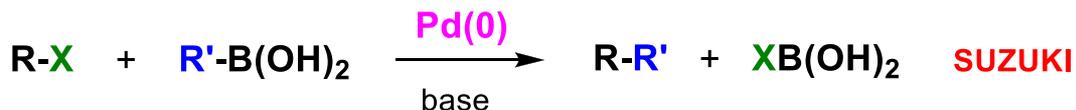
Réactions de couplage :

Une réaction de couplage permet la formation d'une liaison carbone-carbone à partir de réactifs qui ne réagiraient pas entre eux en l'absence d'un catalyseur. La liaison créée implique le plus souvent deux carbones sp ou sp^2 , plus rarement sp^3 (couplage sp^3/sp ou sp^3/sp^2 rare, couplage sp^3/sp^3 très rare).

Les couplages mettent donc en jeu des dérivés arylliques, vinyliques ou acétyléniques.

(X = halogène, OTf)

Ils portent le nom de leurs inventeurs.



VII- Processus catalytiques homogènes

Réactions de couplage :

Une réaction de couplage permet la formation d'une liaison carbone-carbone à partir de réactifs qui ne réagiraient pas entre eux en l'absence d'un catalyseur. La liaison créée implique le plus souvent deux carbones sp ou sp^2 , plus rarement sp^3 (couplage sp^3/sp ou sp^3/sp^2 rare, couplage sp^3/sp^3 très rare).

Les couplages mettent donc en jeu des dérivés aryliques, vinyliques ou acétyléniques.

(X = halogène, OTf)

Ils portent le nom de leurs inventeurs.

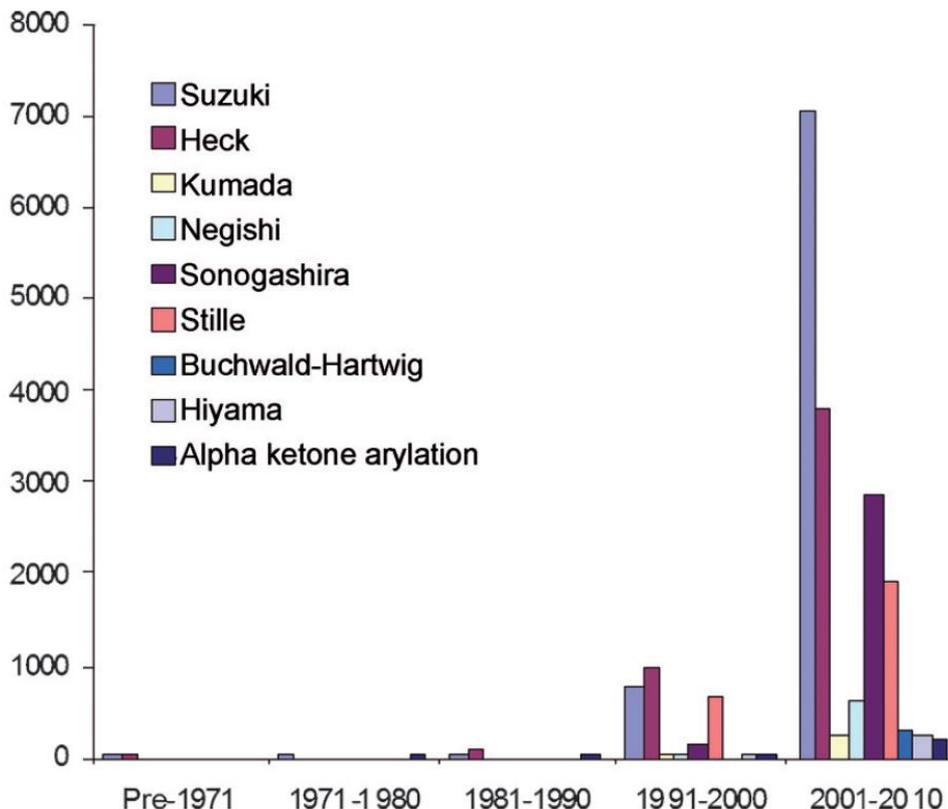
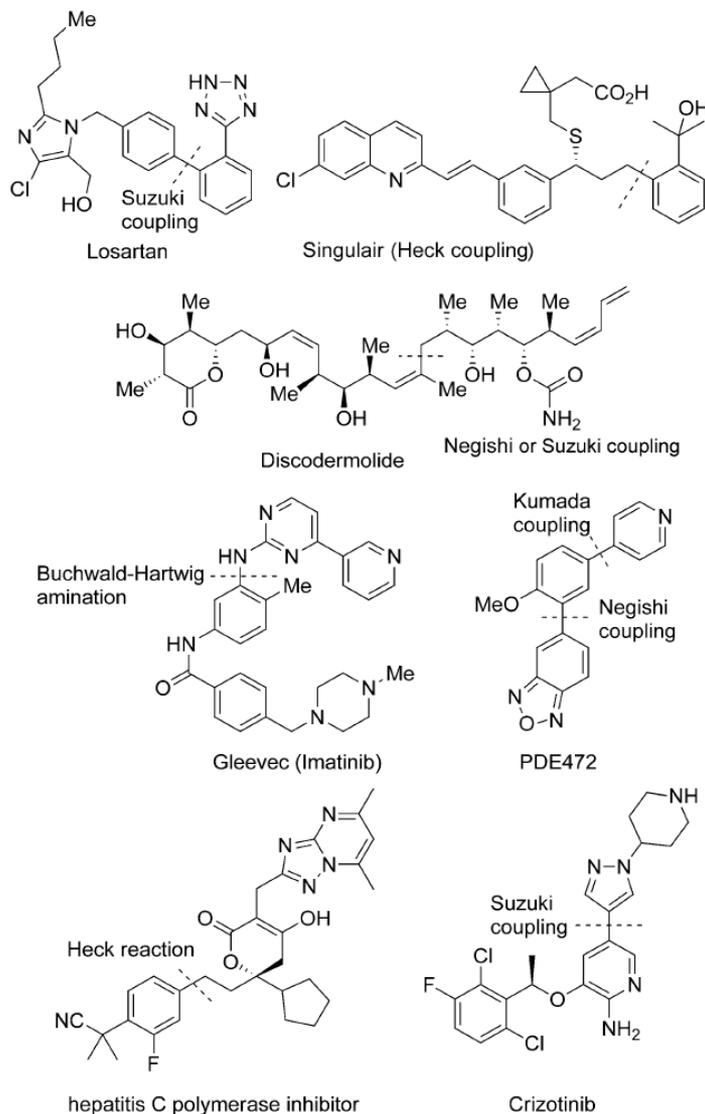


Figure 2. Growth in the number of publications and patents on named metal-catalyzed cross-coupling reactions.

VII- Processus catalytiques homogènes

Réactions de couplage :
applications industrielles
(jusqu'à 50 kg)



Scheme 34. Cross-coupling reactions in total synthesis.^[184-190]

VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques (R'-M) avec des halogénures (ou triflates) :



Le catalyseur est souvent à base de Pd(0), mais pas toujours !

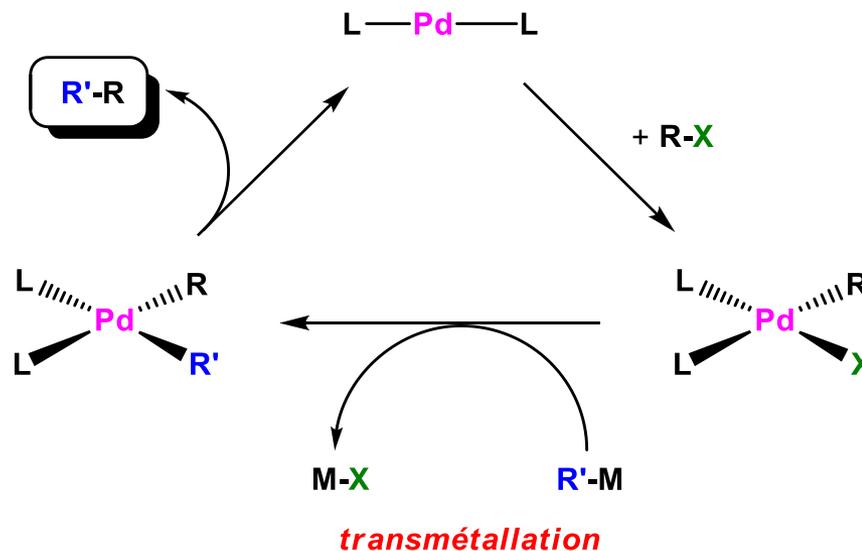
X = halogène, OTf

M = MgX, ZrCp₂Cl, ZnX, SnR₃, B(OR)₂, AlMe₂, SiR₃, Cu,...

Mécanisme simplifié :

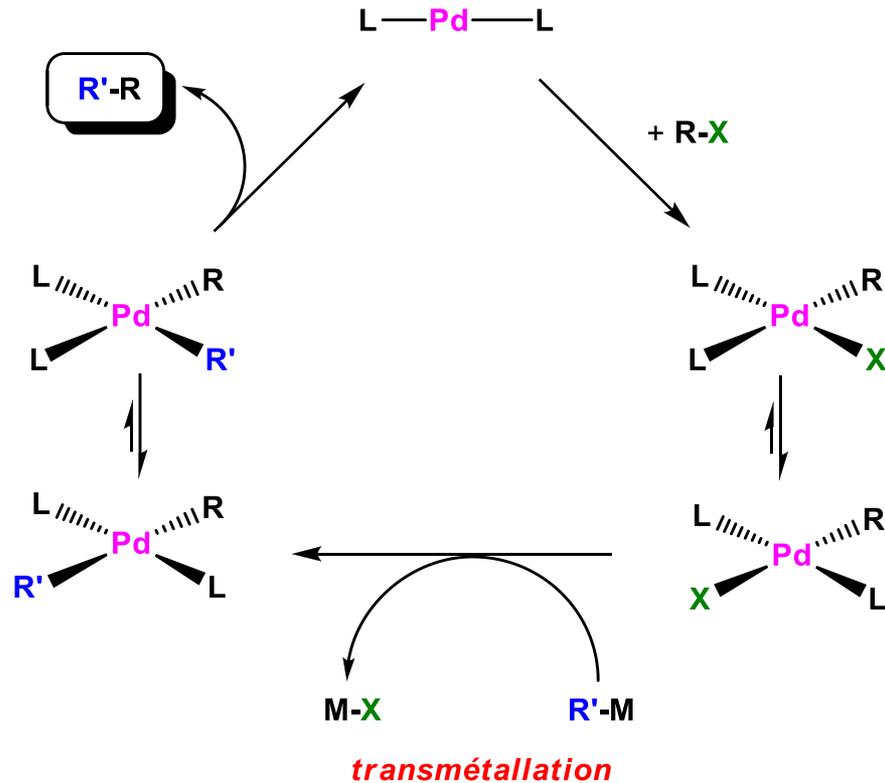
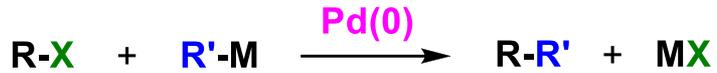
L'étape d'addition oxydante nécessite du Pd(0).

Celui-ci peut être généré *in situ* à partir d'une source de Pd(II), souvent moins coûteuse et plus stable à l'air.



VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques (R'-M) avec des halogénures (ou triflates) :

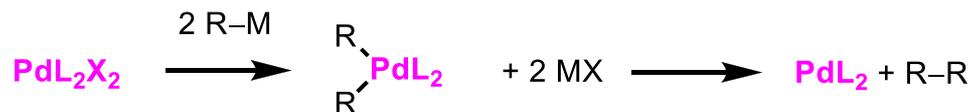
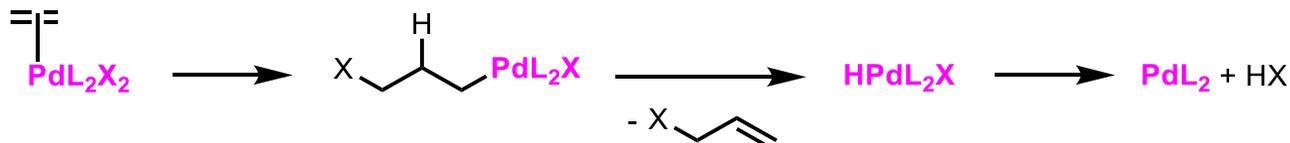
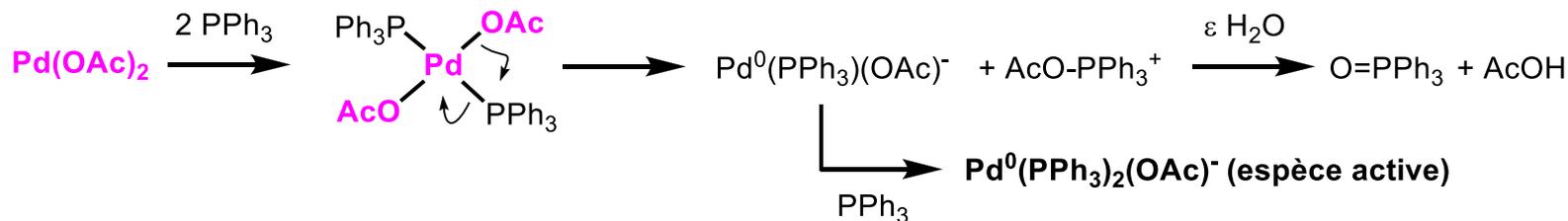
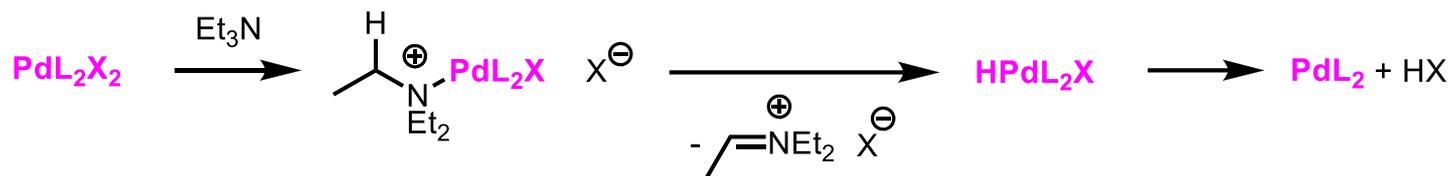


En réalité des isomérisations entrent en jeu:

VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques (R'-M) avec des halogénures (ou triflates) :

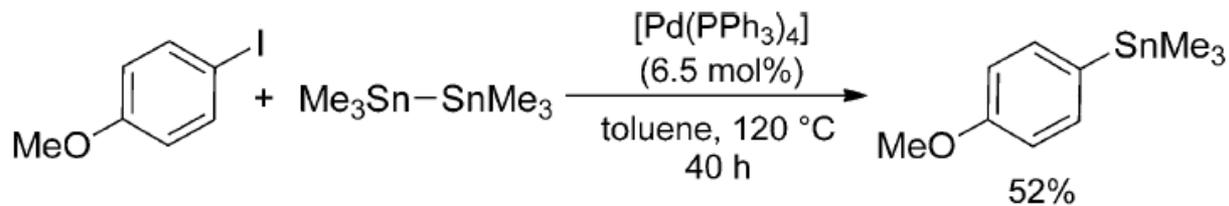
PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, ou encore Na_2PdCl_4 sont des complexes peu coûteux qui peuvent être transformés *in situ* en $\text{Pd}(0)$:



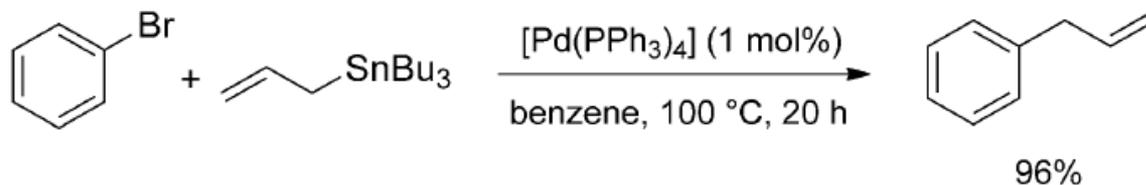
VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques (R'-M) avec des halogénures (ou triflates) :

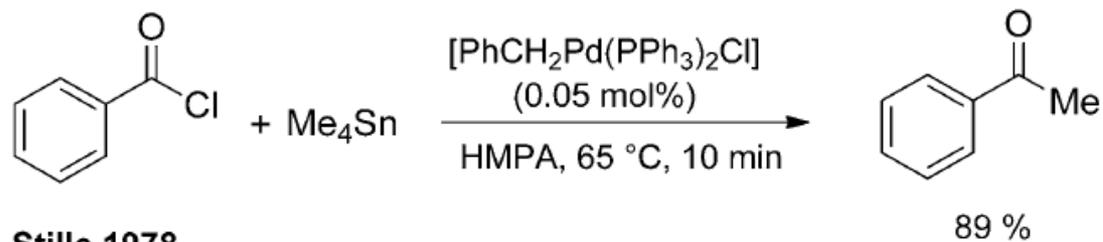
Couplage de Stille (1976-1978)



Eaborn 1976



Migita 1977

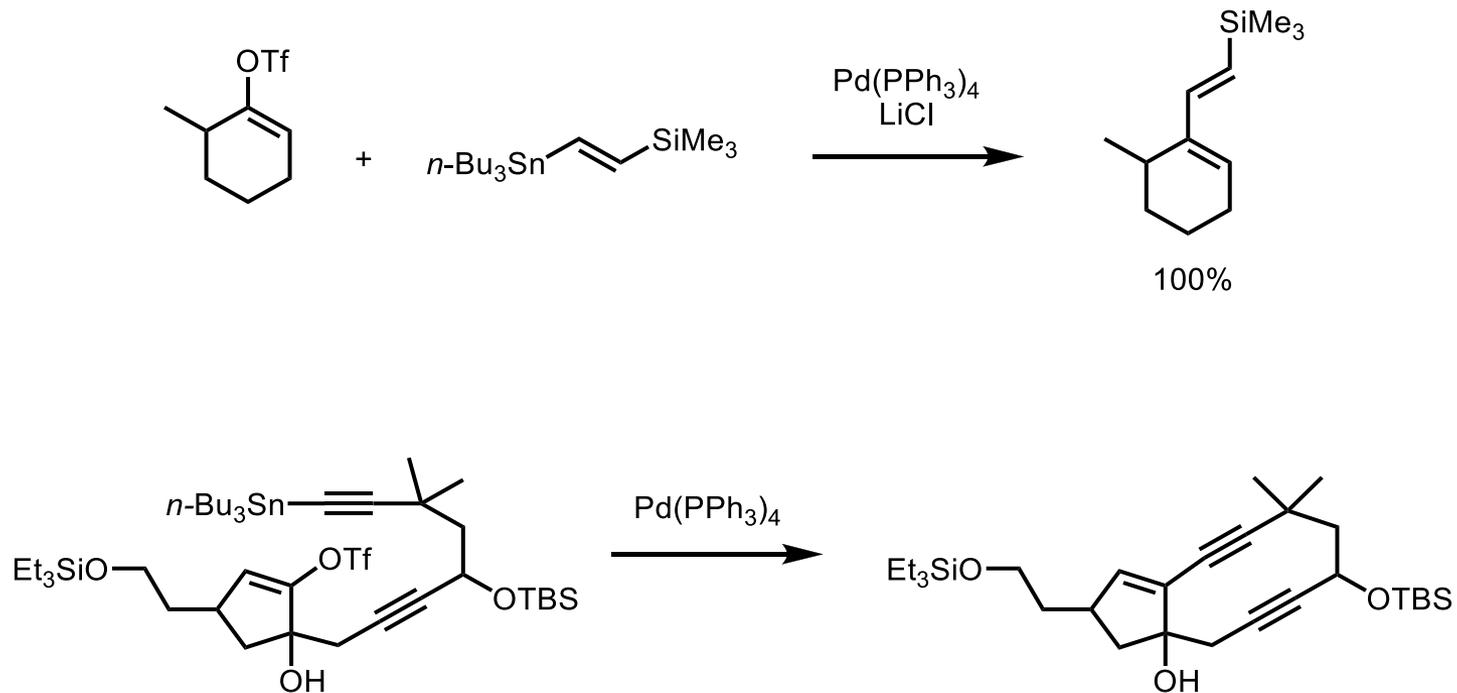


Stille 1978

VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques ($R'-M$) avec des halogénures (ou triflates) :

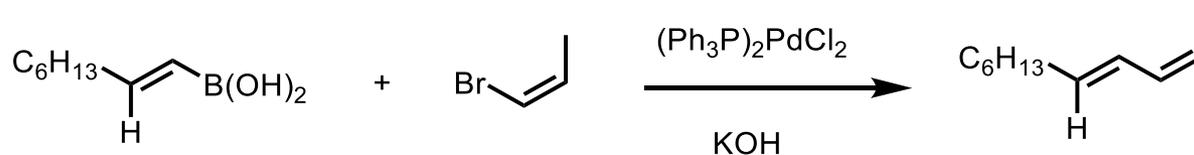
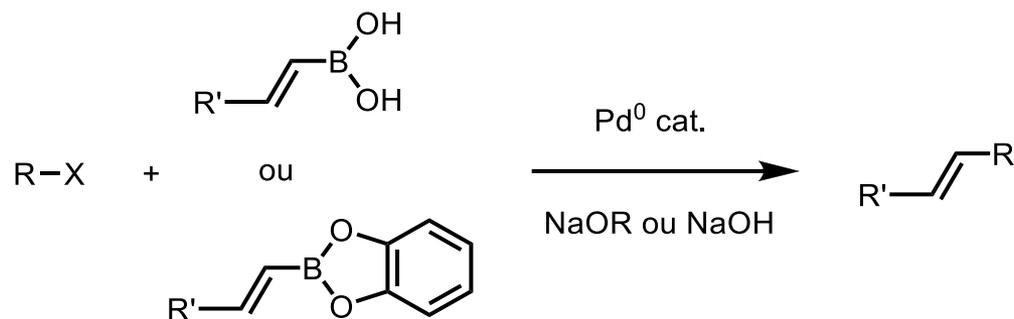
Couplage de Stille (1976-1978)



VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques ($R'-M$) avec des halogénures (ou triflates) :

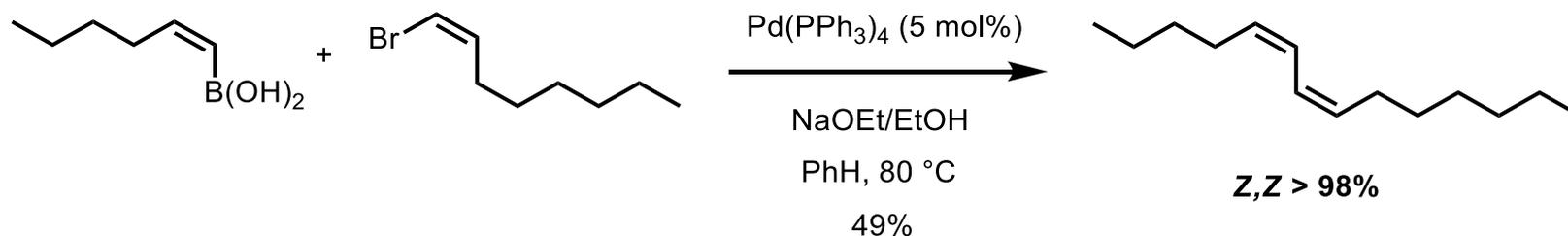
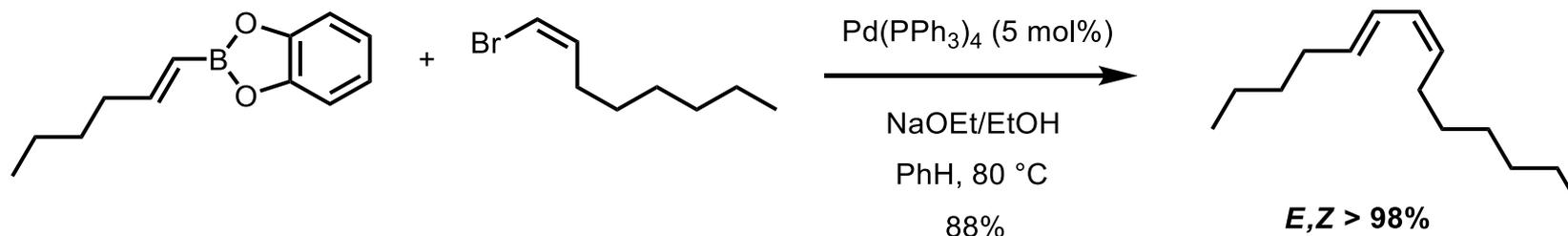
Couplage de Suzuki-Miyaura (1979)



VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques ($R'-M$) avec des halogénures (ou triflates) :

Couplage de Suzuki-Miyaura (1979)

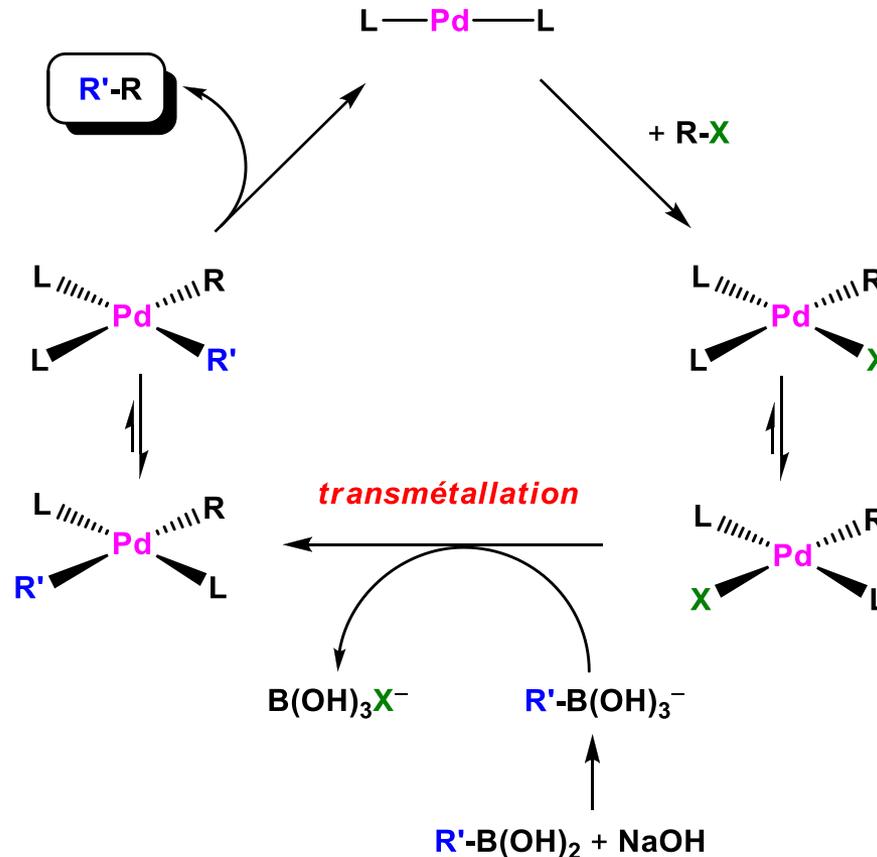


VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques ($R'-M$) avec des halogénures (ou triflates) :

Couplage de Suzuki-Miyaura (1979)

On a longtemps suggéré le mécanisme suivant :

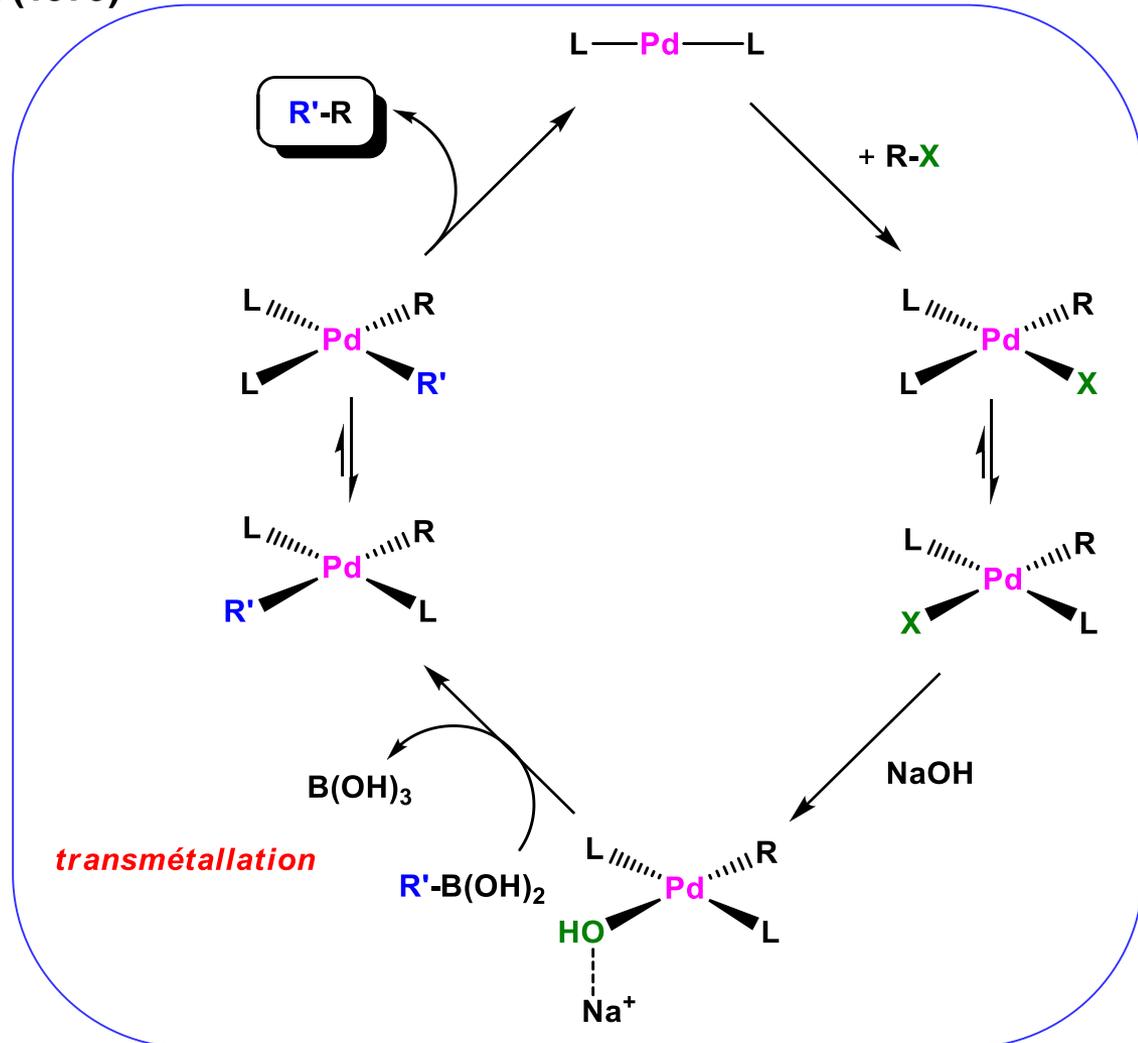


VII- Processus catalytiques homogènes

Couplages d'espèces organométalliques ($R'-M$) avec des halogénures (ou triflates) :

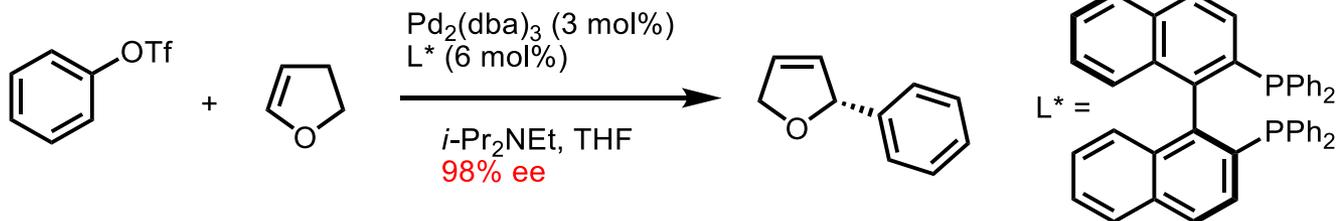
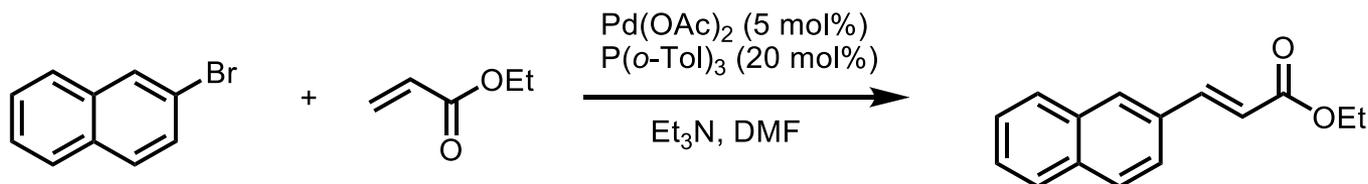
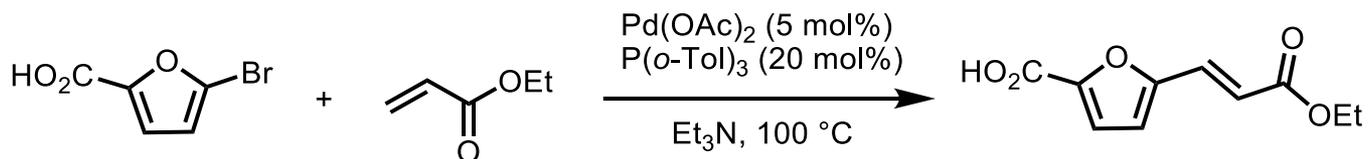
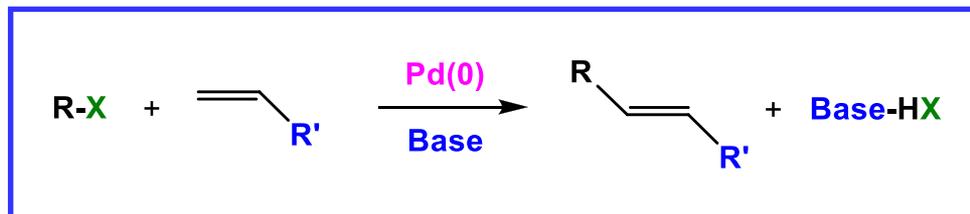
Couplage de Suzuki-Miyaura (1979)

Des études récentes privilégient cette version :



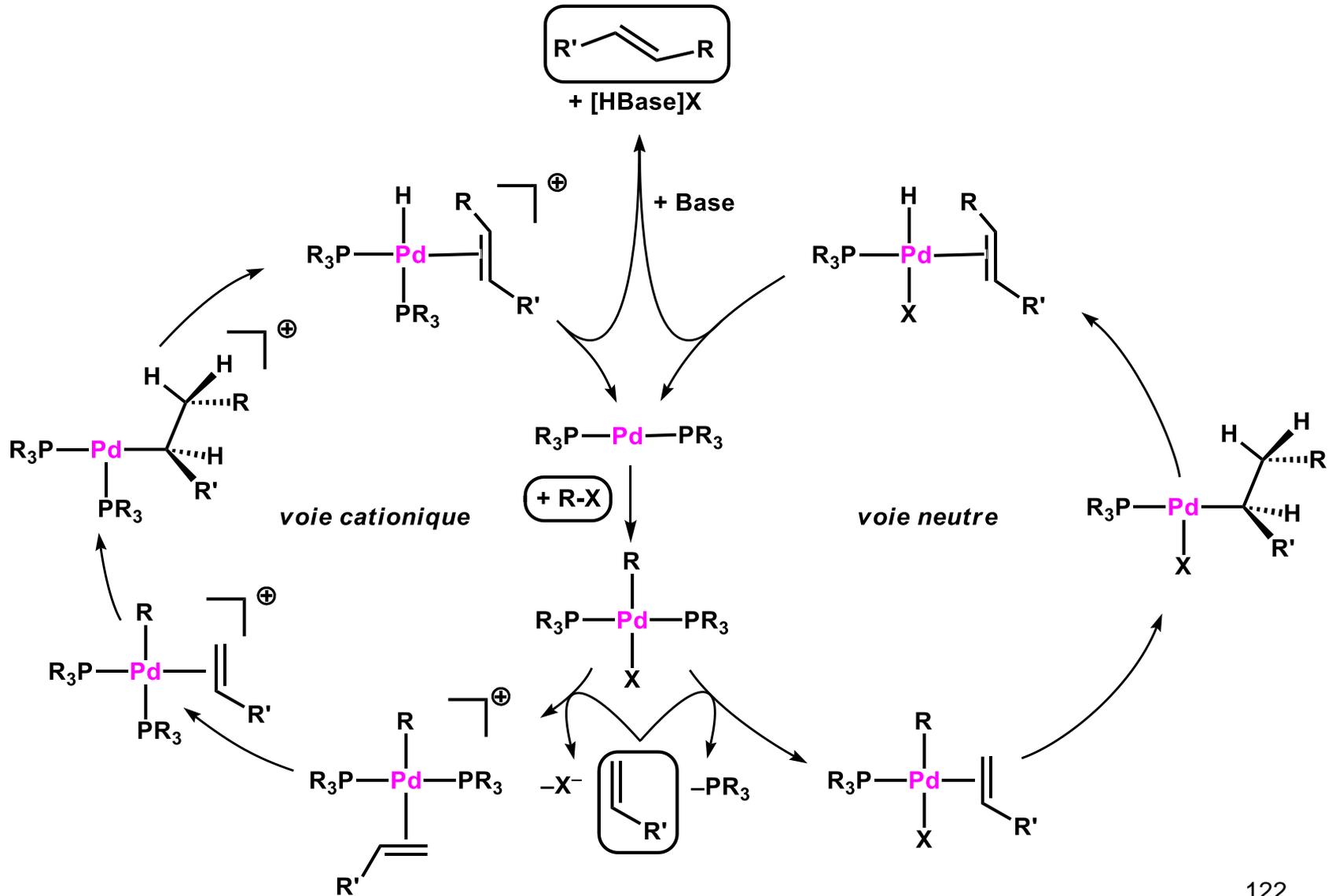
VII- Processus catalytiques homogènes

Couplage de Mizoroki-Heck : (1968-1973)



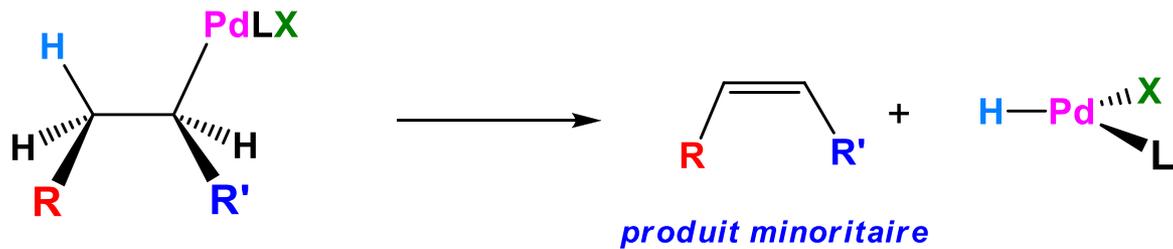
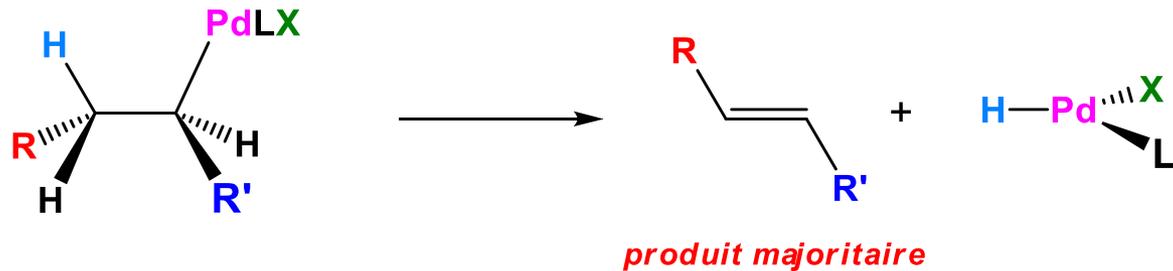
VII- Processus catalytiques homogènes

Couplage de Mizoroki-Heck : (1968-1973)



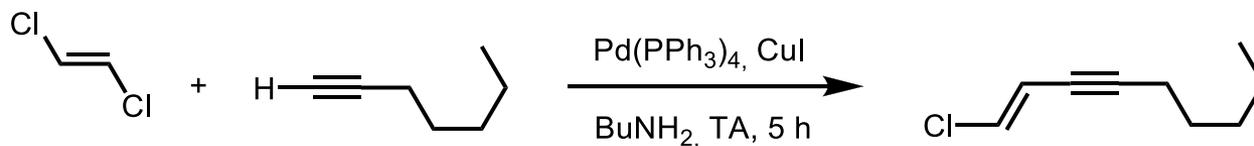
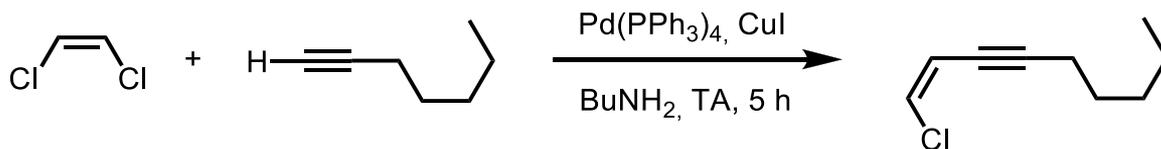
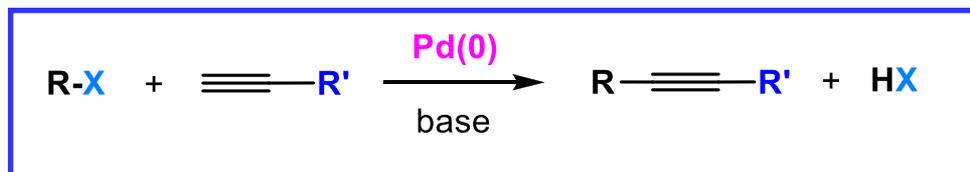
VII- Processus catalytiques homogènes

Couplage de Mizoroki-Heck : étape clé de β -élimination



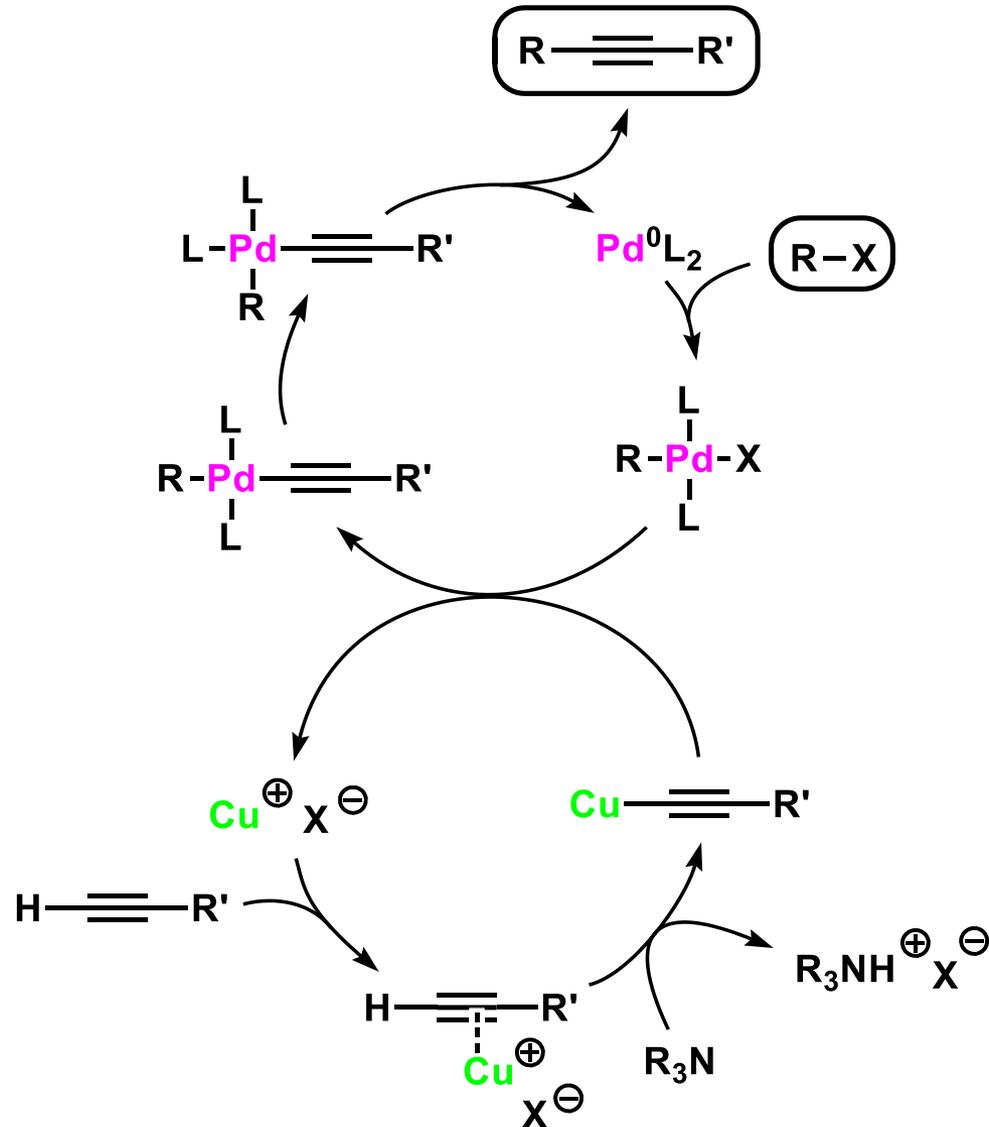
VII- Processus catalytiques homogènes

Couplage de Sonogashira : (1975)

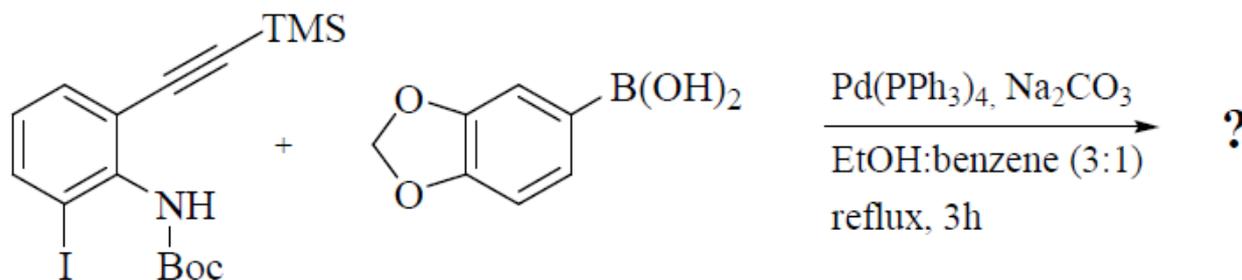
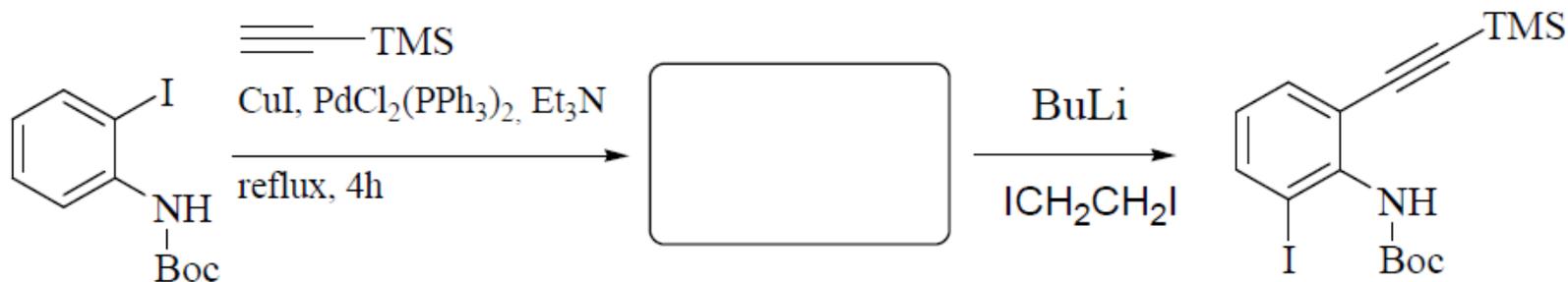


VII- Processus catalytiques homogènes

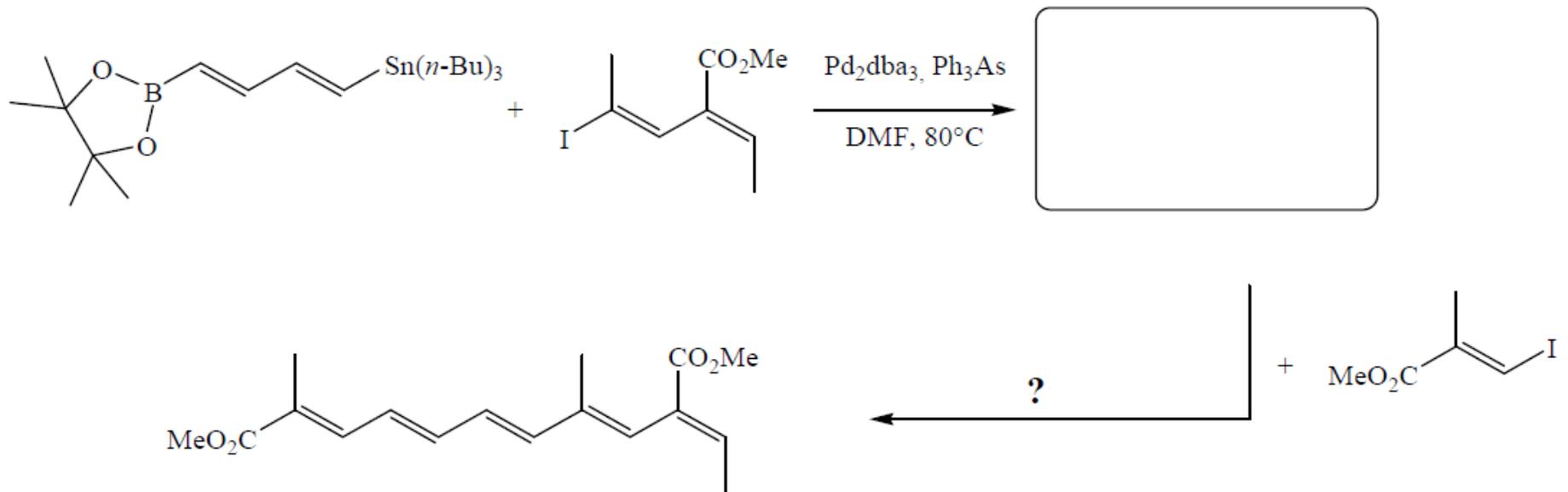
Couplage de Sonogashira : (1975)



VII- Processus catalytiques homogènes

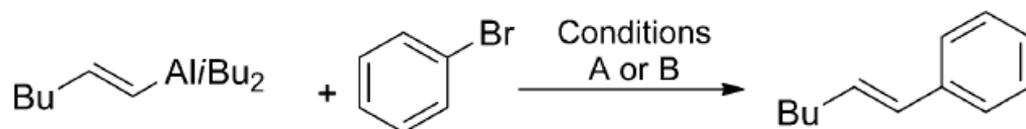


VII- Processus catalytiques homogènes



VII- Processus catalytiques homogènes

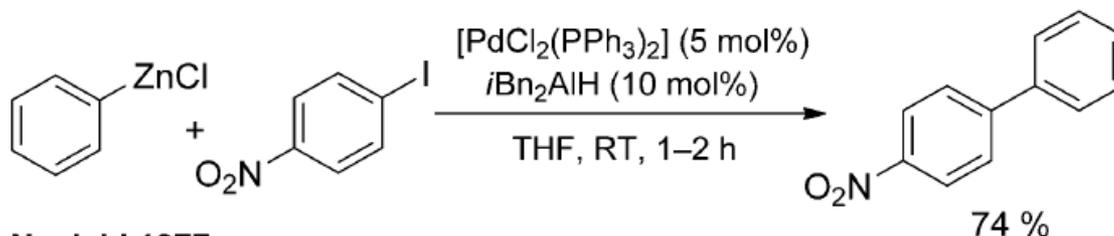
Couplage de Negishi : (1976)



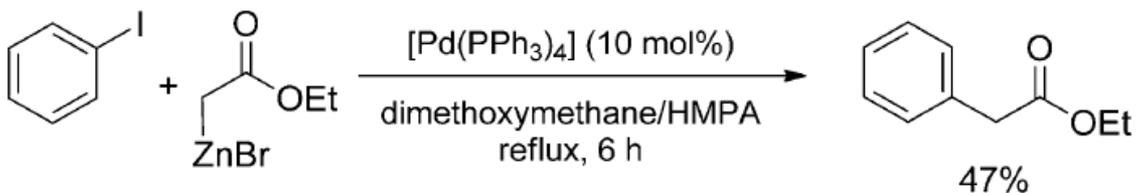
A: $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$, THF, 50 °C, 3 h (85% yield)

B: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, THF/hexane, reflux, 24 h (89% yield)

Negishi 1976



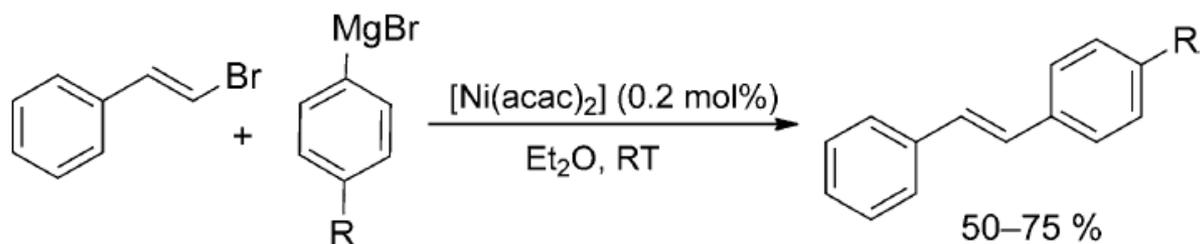
Negishi 1977



Jutand 1977

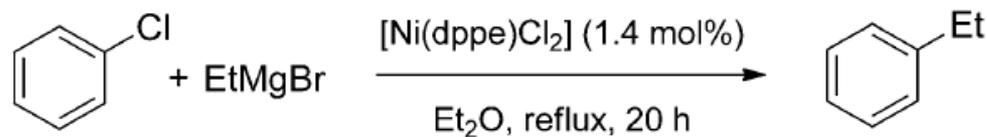
VII- Processus catalytiques homogènes

Couplage de Kumada-Corriu : (1972)



R = 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 2,4-Me₂C₆H₃

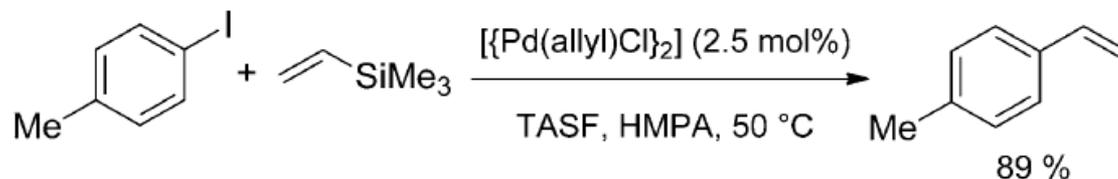
Corriu 1972



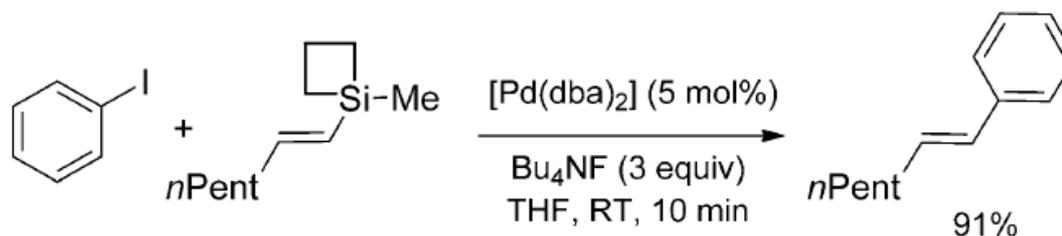
Kumada 1972

VII- Processus catalytiques homogènes

Couplage de Hiyama : (1988-1994)

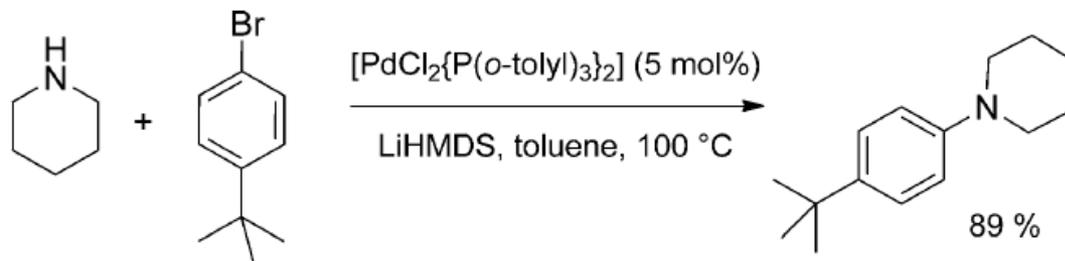


Hiyama 1988

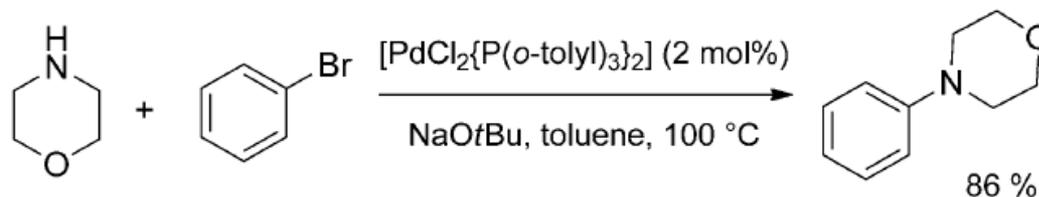


Denmark 1999

Couplage de Buchwald-Hartwig : (1995)



Hartwig 1995



Buchwald 1995

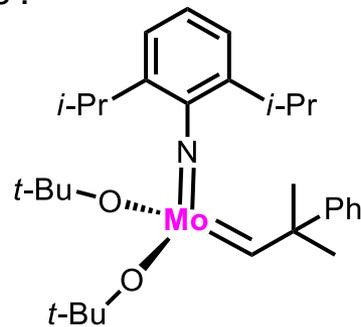
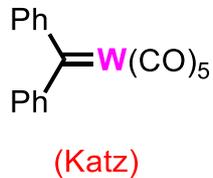
VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes

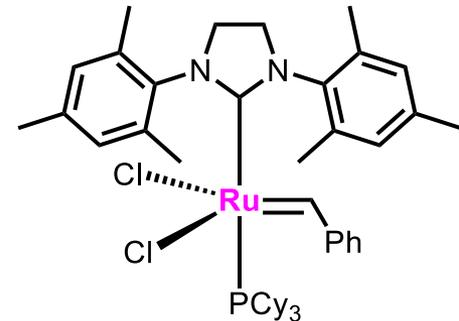
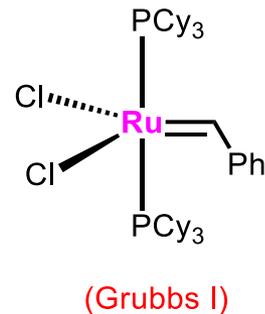
Une métathèse c'est : $AB + CD \longrightarrow AC + BD$

Avec les alcènes, cela donne : $\text{CH}_2=\text{R}^1 + \text{CH}_2=\text{R}^2 \longrightarrow \text{R}^1\text{CH}=\text{CH}\text{R}^2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

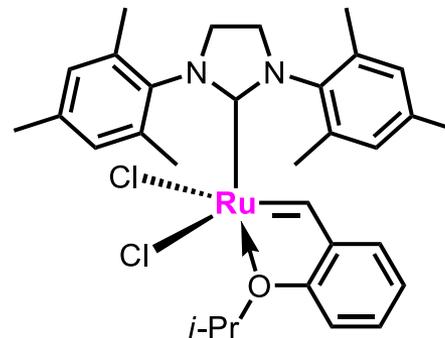
Catalyseurs classiques :



Pour substrats encombrés



Plus actif et plus stable



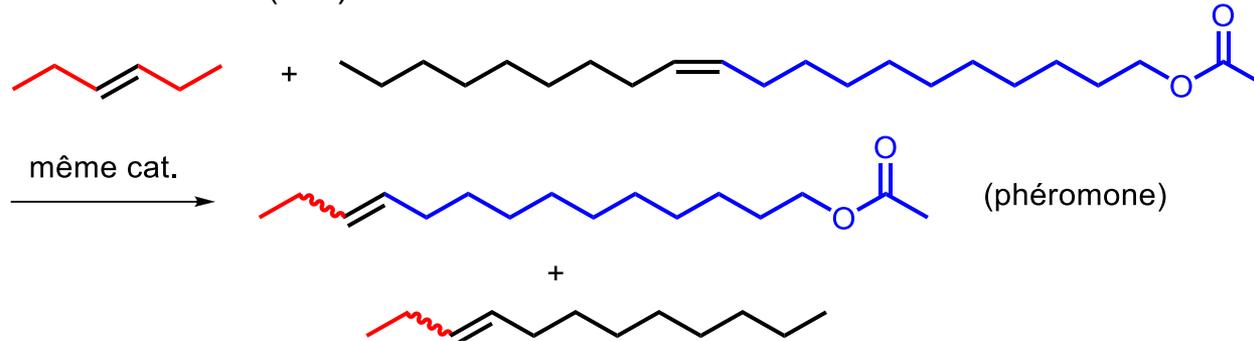
Encore plus actif et plus stable

(Hoveyda-Grubbs II)

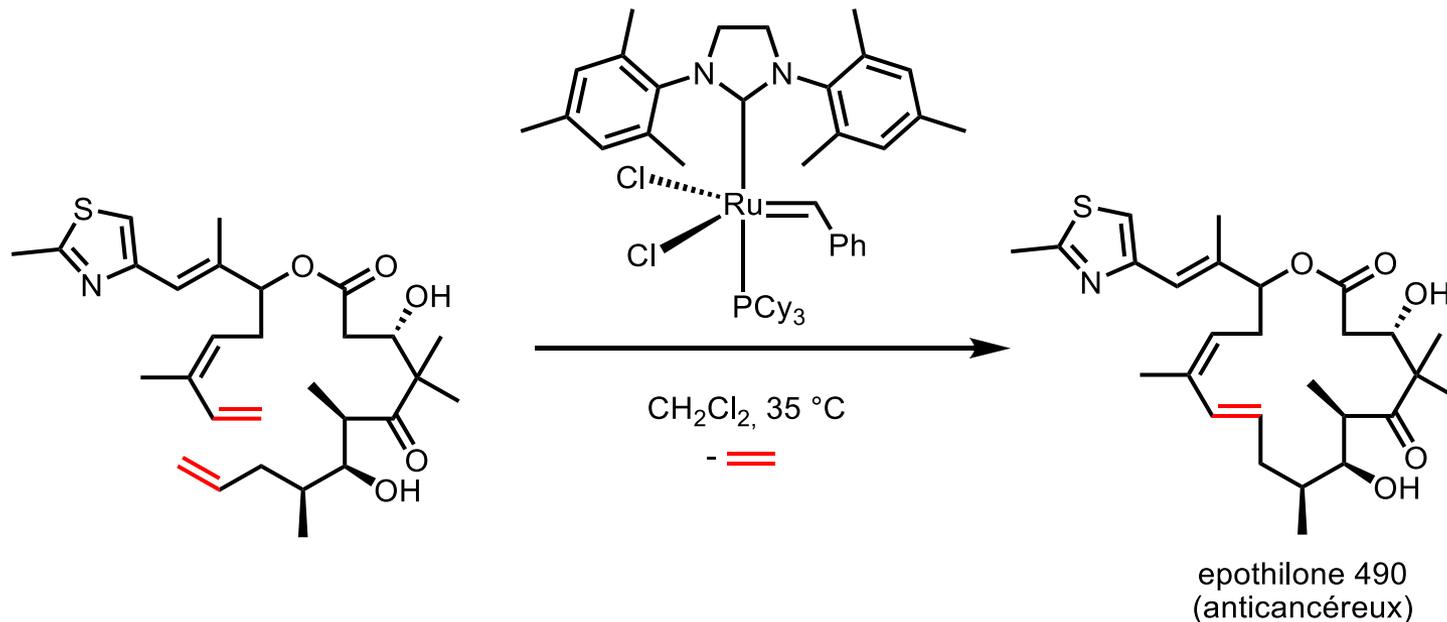
VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes

Exemple : métathèse croisée (CM)



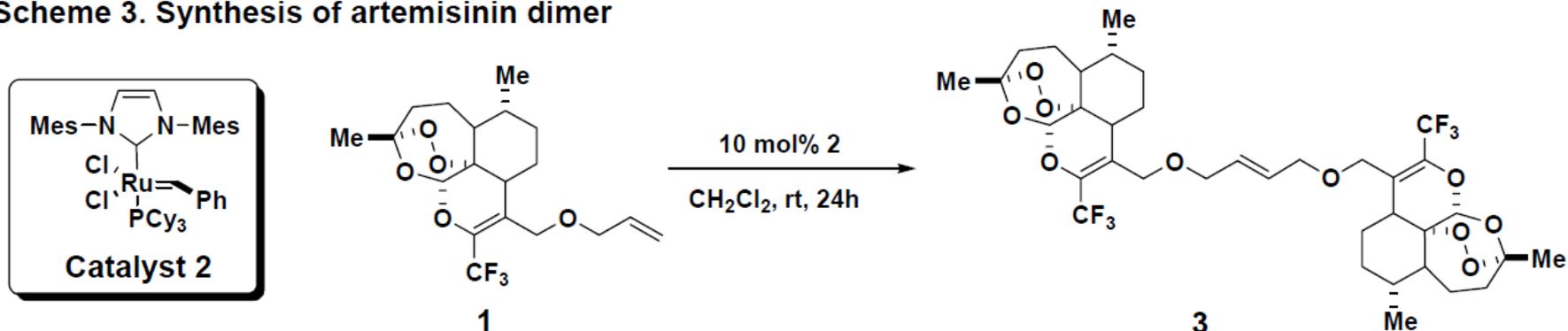
Exemple : métathèse cyclisante (RCM)



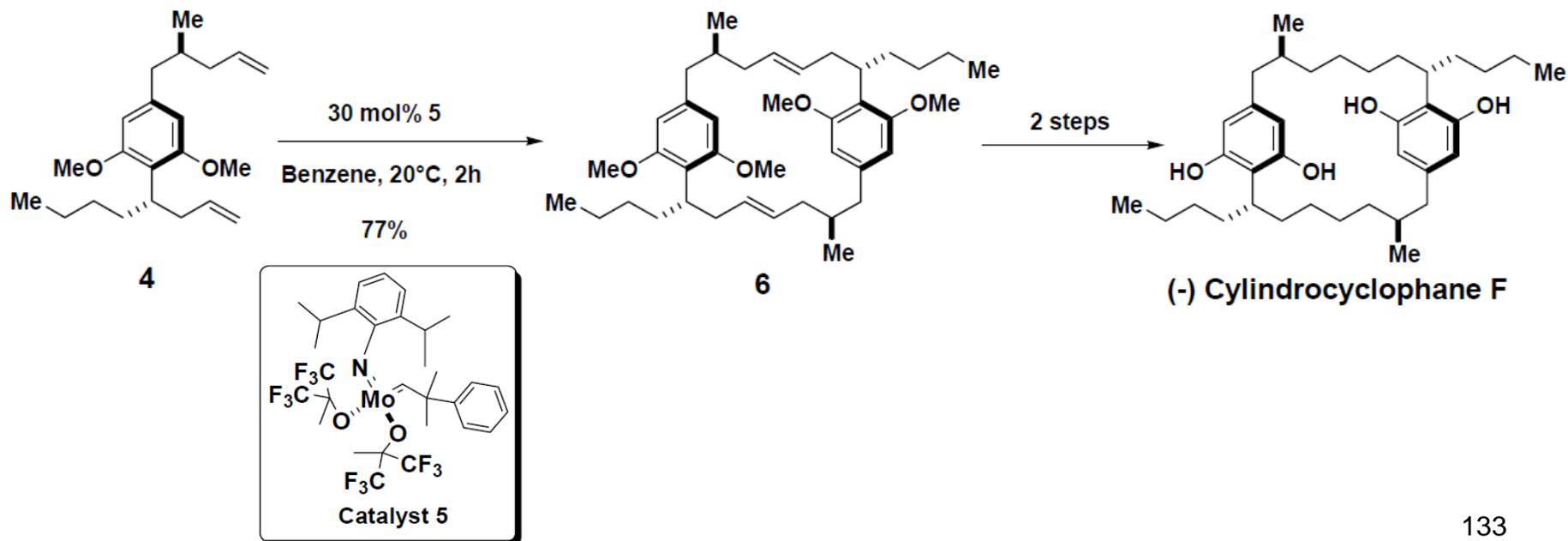
VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes (CM)

Scheme 3. Synthesis of artemisinin dimer



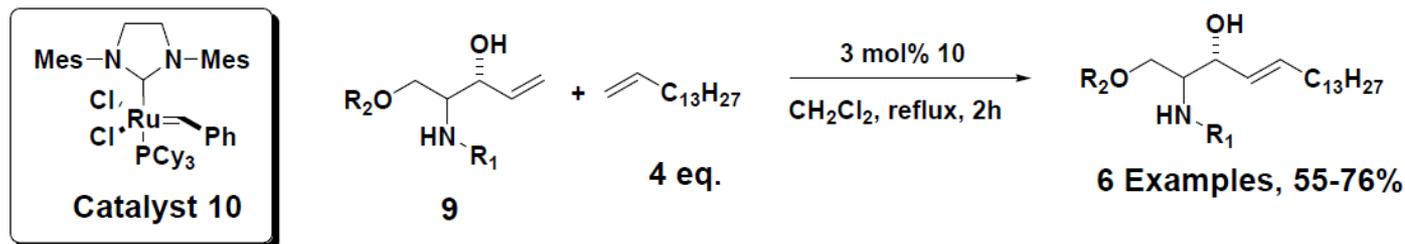
Scheme 4. Application of CM dimerization in the synthesis of (-) cylindrocyclophane F



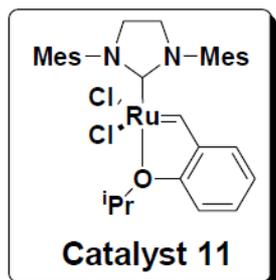
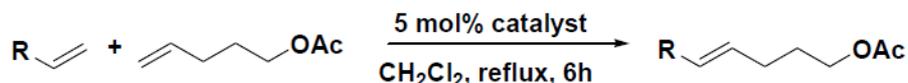
VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes (CM)

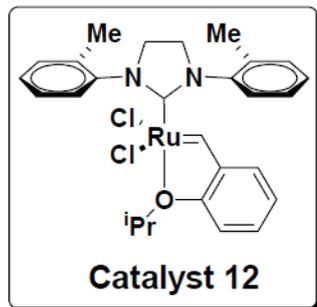
Scheme 7. Key CM in the synthesis of sphingolipids derivatives



Scheme 8. Chain elongation with newer generation catalyst

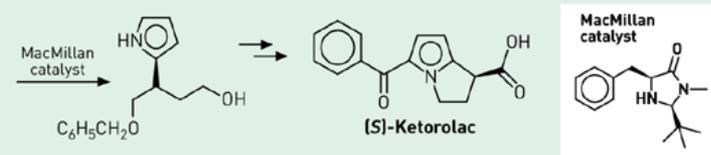
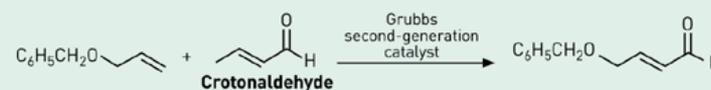


product	yield%	
	11	12
	70	89
	85	98
	82	93
	68	91
	19	30



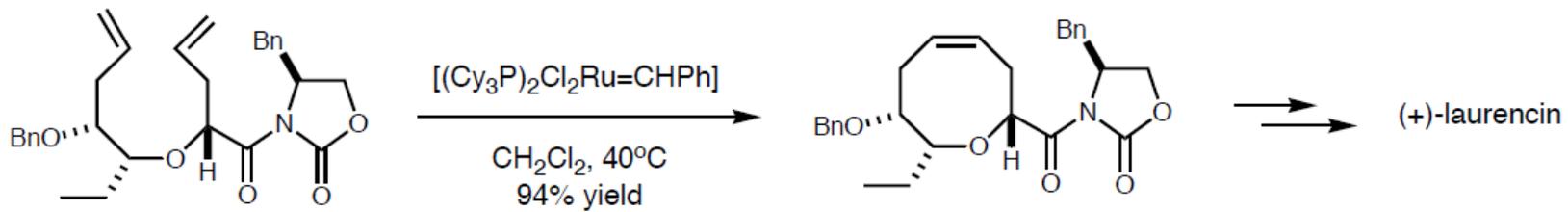
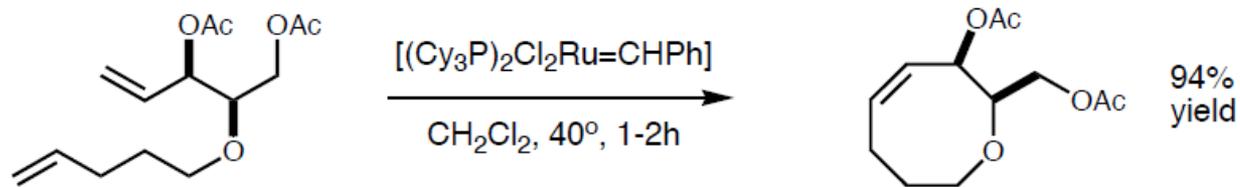
SYNERGY

Metathesis and organic catalysts help to assemble a chiral drug



VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes (RCM)

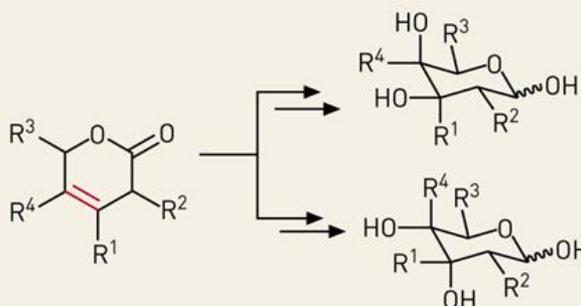


VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes (RCM)

RECENT FEATS

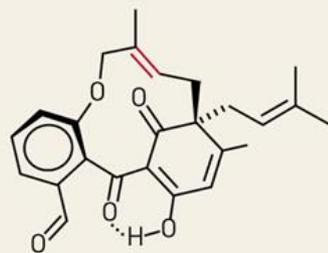
Ring-closing metathesis with ruthenium catalysts is key to the synthesis of complex compounds



$R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{H or CH}_3$

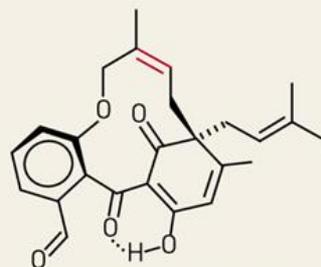
NOTE: Highlighted bonds were formed by ring-closing metathesis.

2,6-Dideoxy sugars
[*Org. Lett.* **4**, 3875 (2002)]



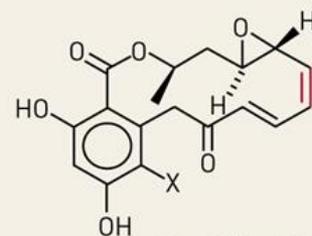
Coleophomone B

[*Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3276 (2002)]



Coleophomone C

[*J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10903 (2001)]



Radicol (X = Cl)
Monocillin (X = H)

VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes (ROM, ROMP, and ADMET)

BASICS

Reactions are reversible

Cross-metathesis



Ring-closing metathesis



Ring-opening metathesis



Ring-opening metathesis polymerization



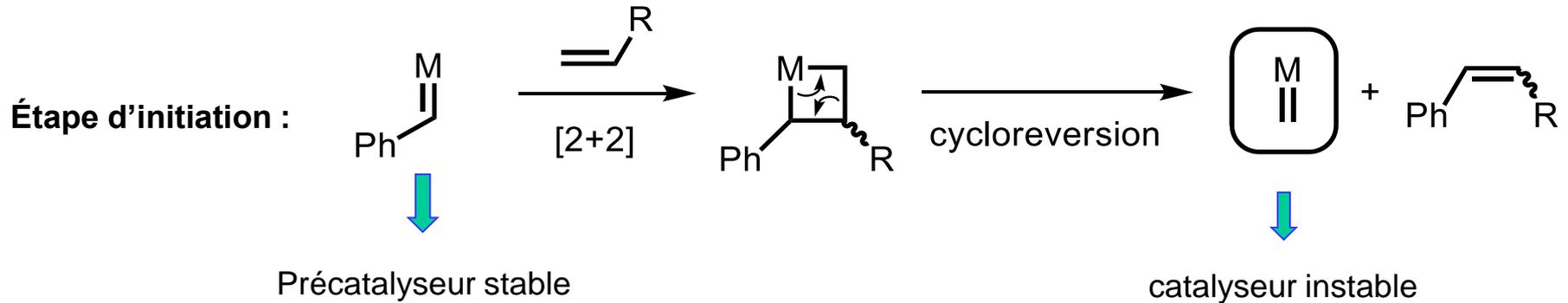
Acyclic diene metathesis polymerization



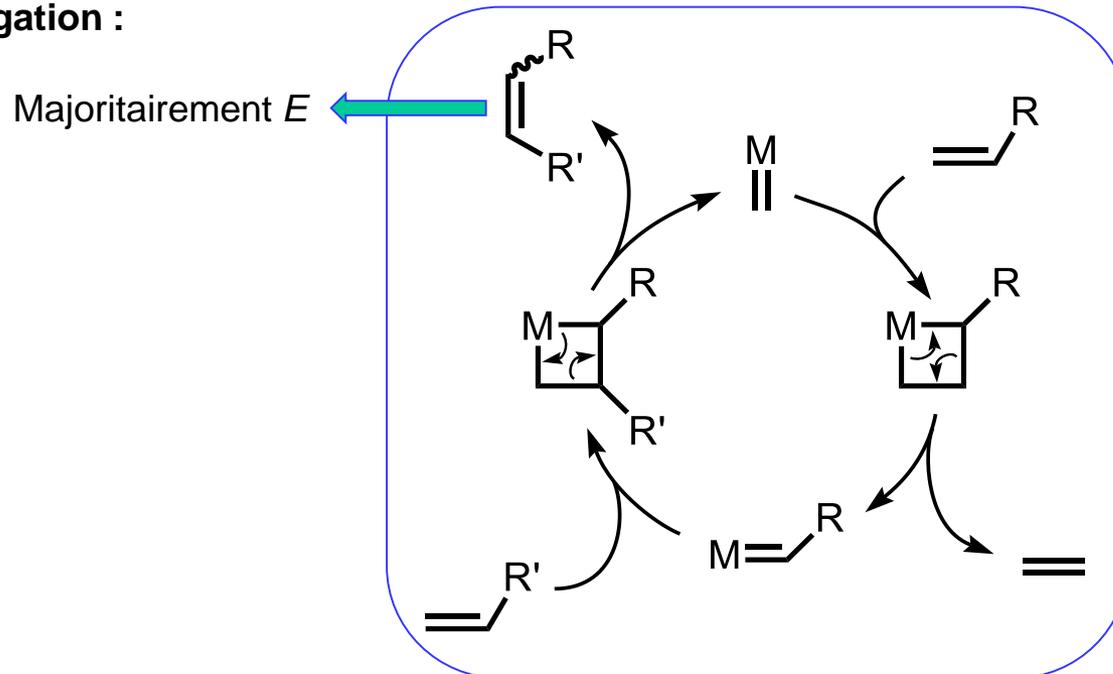
A 1.5-inch-thick polydicyclopentadiene resin prepared with ruthenium technology is impenetrable to 9-mm bullets.

VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes

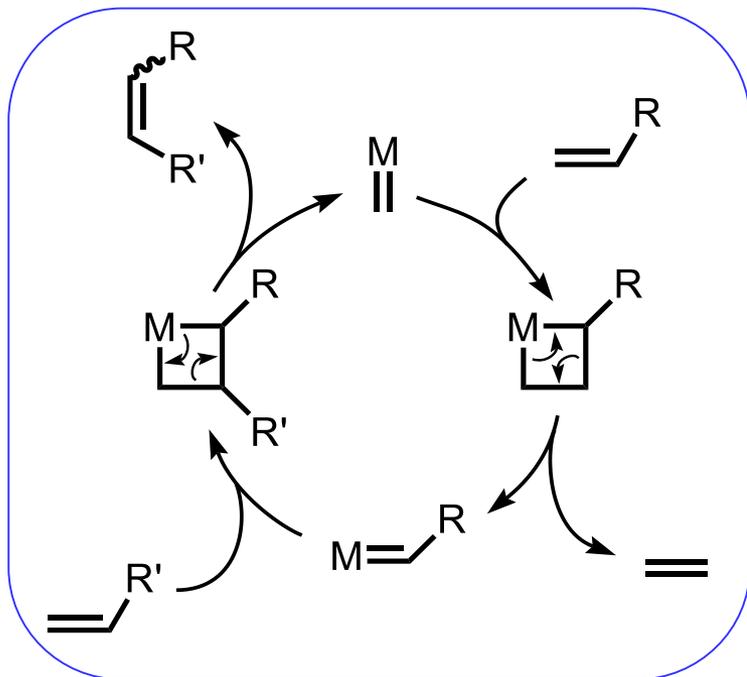


Propagation :

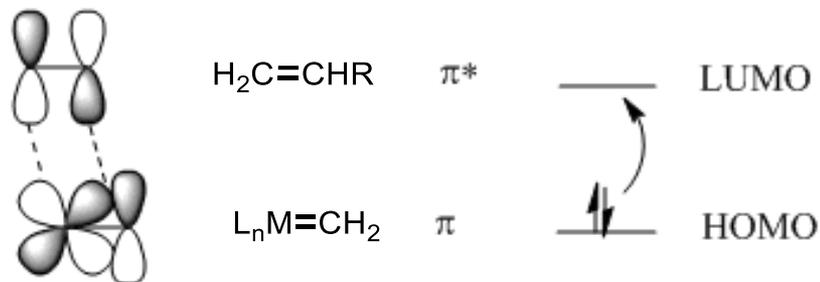


VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcènes



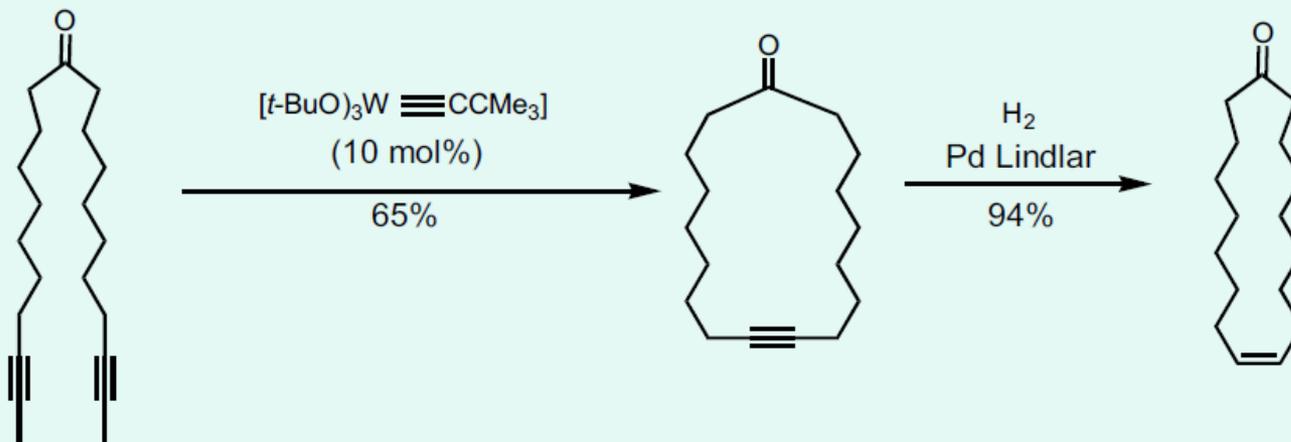
The direct [2+2] cycloaddition of two alkenes or one alkene and one alkyne is formally symmetry forbidden (HOMO S /LUMO A) and thus has a high activation energy. The Chauvin mechanism (1971) involves the [2+2] cycloaddition of a π bond to a transition metal alkylidene. The resulting 4-membered ring complex then cycloreverts. Interaction with the d -orbitals on the metal catalyst lowers the activation energy enough that the reaction can proceed rapidly at modest temperatures



VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des alcynes

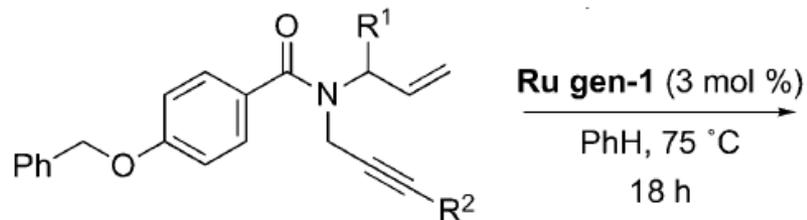
Synthèse de la civetone par métathèse d'alcynes



A. Fürstner, G. Seidel *J. Organomet. Chem.* 2000, 606, 75-78

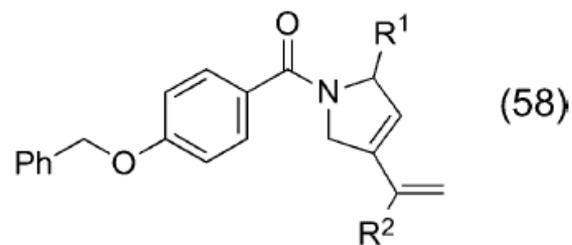
VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des énynes



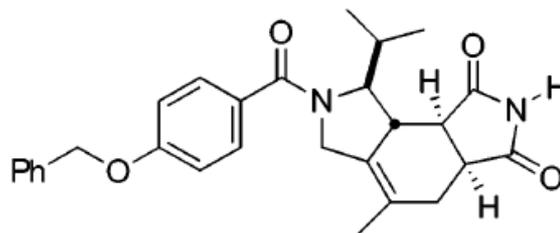
273A $\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{H}$

273B $\text{R}^1=i\text{-Pr}, \text{R}^2=\text{CH}_3$



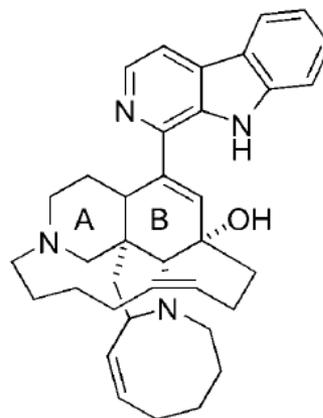
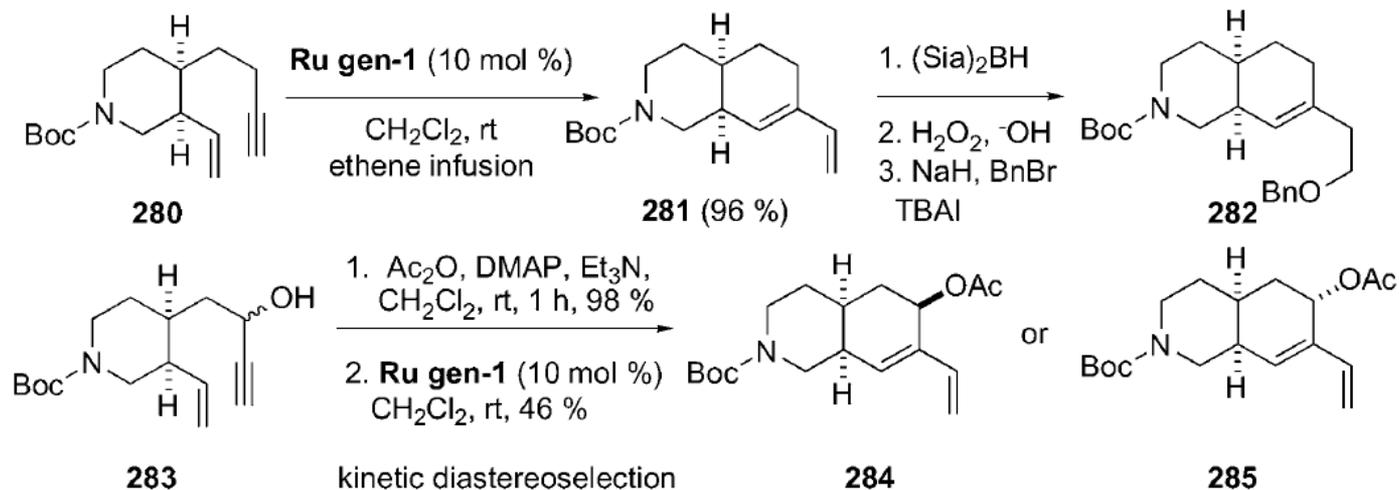
274A $\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{H}$ (90 %)

274B $\text{R}^1=i\text{-Pr}, \text{R}^2=\text{CH}_3$ (89 %)



VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des énynes

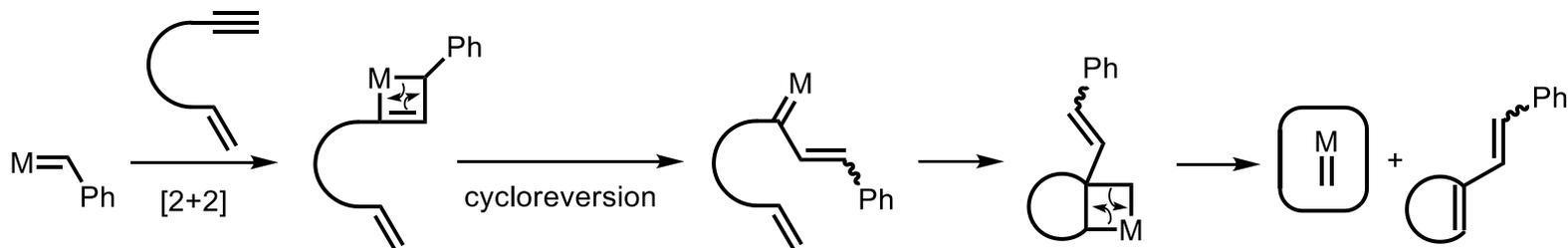


Manzamine A

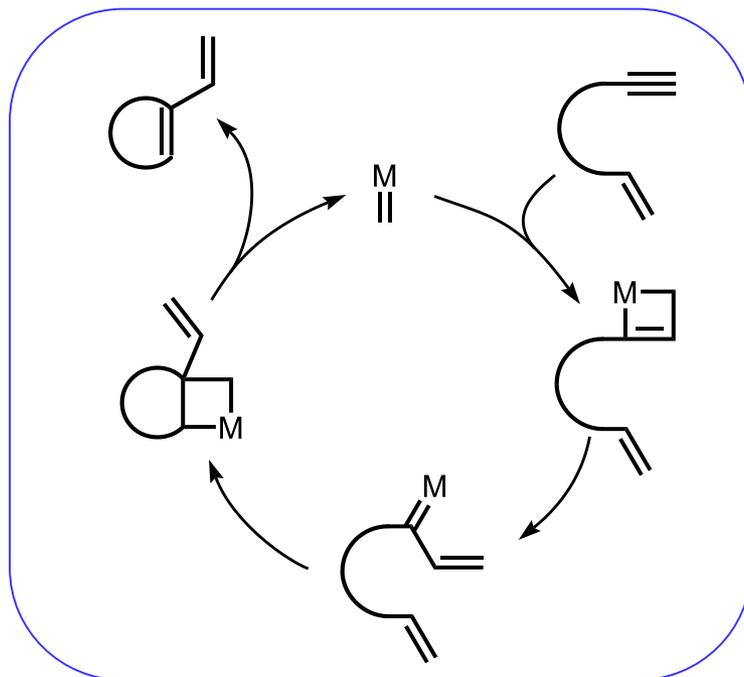
VII- Processus catalytiques homogènes

Métathèse des énynes

Étape d'initiation :



Propagation :



VII- Processus catalytiques homogènes

Metathèse : effet boomerang ?

Parfois, le precatalyseur peut être récupéré. Il n'est pas encore démontré s'il s'agit d'un effet boomerang, ou si une infime partie du precatalyseur est utilisée pour générer l'espèce active.

