

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	VII
Sommaire	IX
Introduction	1
Historique de la chimie organométallique	5
1760-1900 : les premiers complexes.....	5
1900-1950 : Grignard, Sabatier et la catalyse en Allemagne.....	6
1950-1960 : la découverte du ferrocène et l'explosion	7
1961-1981 : la découverte des liaisons multiples carbone-métal et l'âge d'or de la catalyse	10
1982-1985 : activation C-H, liaison agostique, métathèse de liaison σ et H ₂ en tant que ligand	15
Tendances actuelles	16

Première partie *Structures des complexes*

Chapitre 1 - Les complexes monométalliques	23
1. Les ligands.....	23
2. Les caractéristiques du métal de transition dans les complexes.....	32
2.1. Le nombre d'électrons de valence, NEV	32
2.2. Le nombre d'électrons non liants, NENL	33
2.3. Le degré d'oxydation, DO	33
2.4. La coordinence, C	34
3. Haptacité des ligands et écriture linéaire des complexes	36
4. Règle des 18 électrons : tendances et exceptions	37
5. Liaisons entre le métal et les ligands accepteurs π (CO, C ₂ H ₄) et donneurs π (halogéno, alcoxy, amino)	41
6. Diagrammes d'orbitales moléculaires	44
Résumé du chapitre 1	45
Exercices	46
Chapitre 2 - Les complexes bimétalliques et agrégats polymétalliques	49
1. La liaison métal-métal dans les composés bimétalliques	50
1.1. Description générale des liaisons métal-métal.....	50
1.2. Les liaisons simples	52
1.3. Les liaisons doubles	53
1.4. Les liaisons triples	54

1.5. Les liaisons quadruples	54
1.6. Les ligands quintuples	55
1.7. Les liaisons sextuples.....	56
1.8. Les ligands pontants.....	56
Rappel sur le magnétisme moléculaire	63
2. Les agrégats polymétalliques ou “clusters”	64
2.1. Différents types de clusters.....	64
2.2. Ligands pontant 3 ou 4 métaux.....	68
2.3. Le décompte d'électrons localisés dans les clusters et ses limites	70
2.4. La règle de Wade : polyboranes, carboranes et métallacarboranes	72
2.5. Réactivité des clusters.....	76
3. L'analogie isolobale	78
Résumé du chapitre 2.....	81
Exercices	82

Deuxième partie

Réactions stœchiométriques des complexes

Chapitre 3 - Réactions rédox, addition oxydante et métathèse de liaisons σ ...	85
1. Transfert d'électron par sphère externe	85
1.1. Définition et exemple.....	85
1.2. Thermodynamique : équation de Weller	86
1.3. Cinétique : équation de Marcus	86
1.4. Transfert d'électron à partir d'un état photoexcité.....	87
1.5. Transfert d'électron par irradiation d'un complexe de transfert de charge ...	88
1.6. Transfert d'électron intramoléculaire dans les complexes à valence mixte ..	88
2. Transfert d'électron et d'atome par sphère interne.....	90
3. Addition oxydante, élimination réductrice et métathèse de liaisons σ	92
3.1. Définition et conditions d'application	92
3.2. Le mécanisme concerté à trois centres	93
3.3. Le mécanisme S_N2	96
3.4. Le mécanisme ionique	98
3.5. Les mécanismes radicalaires.....	99
3.6. L'élimination réductrice	100
3.7. La métathèse de liaison σ	101
3.8. Activation C-H des alcanes par Pt^{II} et Ir^{III} : addition oxydante ou métathèse de liaisons σ	104
3.9. Addition oxydante de liaisons C-C.....	107
3.10. Couplage oxydant et découplage réducteur	108
Résumé du chapitre 3	111
Exercices	112

Chapitre 4 - Réactions des nucléophiles et des électrophiles avec les complexes	113
1. Les attaques nucléophiles	113
1.1. Additions nucléophiles	113

1.2. Substitutions nucléophiles	117
1.3. Déprotonations	118
1.4. Réaction de transfert d'électron parasite	118
2. Les réactions des électrophiles	119
2.1. Additions électrophiles	119
2.2. Substitutions électrophiles	119
2.3. Réactions d'abstraction	121
Résumé du chapitre 4	123
Exercices	123
Chapitre 5 - Réactions d'échange de ligands	125
1. Introduction	125
2. Mécanismes "par paires d'électrons"	126
2.1. Mécanisme dissociatif	126
2.2. Mécanisme associatif	127
2.3. Echanges de ligand photochimiques	128
2.4. Les complexes à 17 et 19 électrons	129
3. Mécanismes par transfert d'électron ou d'atome en chaîne	131
3.1. Mécanisme par transfert d'électron en chaîne	131
3.2. Mécanisme par transfert d'atome en chaîne	136
4. Substitution de ligands XL_n ($n = 0 - 2$)	137
Résumé du chapitre 5	139
Exercices	139
Chapitre 6 - Réactions d'insertion et d'extrusion	141
1. Introduction	141
2. Insertion migratoire 1,1 de CO	142
3. Insertion de méthylène	145
4. Insertion migratoire 1,2 des alcènes et des alcynes dans les liaisons M-H	146
5. Insertion des alcènes dans les liaisons métal-alkyle et réaction inverse : activation C-C par élimination d'alkyle en β	148
6. Élimination de H en α et γ	149
6.1. α -élimination	149
6.2. γ -élimination	150
Résumé du chapitre 6	152
Exercices	153

Troisième partie
Principales familles de complexes organométalliques

Chapitre 7 - Les métaux-carbonyles et les complexes de ligand L monohapto	157
1. Généralités	157
2. Synthèses	158

3. Modes de liaison.....	159
3.1. Mode classique : CO terminal	159
3.2. Autres modes : CO pontant.....	162
4. Réactions	165
4.1. Echange de ligands (voir Chap. 5).....	165
4.2. Attaques nucléophiles	166
4.3. Addition électrophile sur l'oxygène	166
4.4. Insertion (voir Chap. 6).....	167
4.5. Oxydation.....	167
4.6. Réduction	167
4.7. Dismutation.....	167
4.8. Exemples du fer carbonyle et du molybdène carbonyle	167
5. Ligands isoélectroniques de CO : CNR, CS, CSe, N ₂ , NO ⁺ et CN ⁻	169
5.1. Les isonitriles CNR.....	169
5.2. Thio- et sélénocarbonyle CS et CSe	170
5.3. Diazote N ₂	171
5.4. Dioxygène O ₂	173
5.5. Nitrosyle NO.....	173
5.6. Cyanure en CN ⁻	175
6. Phosphanes	175
7. Ligands L faibles	177
Résumé du chapitre 7	178
Exercices	179
Chapitre 8 - Les métaux-alkyles et -hydrures et les complexes de ligand X monohapto.....	181
1. Différents types de liaisons métal-carbone <i>sp</i> ³	181
2. Stabilité des complexes métal-alkyle	181
3. Synthèse des complexes métal-alkyle	185
3.1. Halogénure métallique + organométallique d'un groupe principal (transmétallation)	185
3.2. Métallate ou complexe à 16 électrons + halogénure d'alkyle ou alcane (addition oxydante)	185
3.3. Insertion d'oléfine ou de carbène dans les métaux-hydrures	186
3.4. Addition nucléophile sur un complexe cationique d'alcène ou de carbène ...	186
4. Propriétés des complexes métal-alkyle	186
5. Les métallacycles	187
6. Complexes métal-aryle, -vinyle, -alcynyle, -silyle et -stannyle	188
6.1. Aryle	188
6.2. Vinyle.....	189
6.3. Alcynyle et cyano	190
6.4. Silyle et stannyle.....	191
7. Hydrures et ligand dihydrogène	191
7.1. Différents types de liaison métal-hydrogène	191
7.2. Synthèse des hydrures.....	192

7.3. Propriétés des hydrures	192
7.4. Les complexes de dihydrogène $M(H_2)$	196
8. Complexes alkoxy et amido	199
Résumé du chapitre 8	200
Exercices	201
Chapitre 9 - Les métaux-carbènes et -carbynes et les liaisons multiples avec les métaux de transition	204
1. Les complexes métal-carbène	204
1.1. Structure	204
1.2. Synthèse	207
1.3. Réactions	215
2. Les complexes métal-carbyne	221
2.1. Structure	221
2.2. Synthèse	222
2.3. Réactions	222
3. Liaison multiple entre un hétéroatome et un métal de transition : ligands oxo, imino, phosphinidène et nitrure	223
3.1. Existence et structure	223
3.2. Synthèses	225
3.3. Réactions	226
Résumé du chapitre 9	229
Exercices	230
Chapitre 10 - Les complexes π de mono- et polyène et -ényle	231
1. Les complexes métal-oléfine	231
1.1. Structure	231
1.2. Synthèse	233
1.3. Réactions	234
2. Les complexes métal-diène et analogues	234
3. Les complexes métal-alcyne	237
4. Les complexes de π -allyle	239
4.1. Structure	239
4.2. Synthèse	241
4.3. Réactions	242
5. Les complexes de polyényle	243
5.1. Généralités	243
5.2. Les complexes de cyclopentadiényle	245
6. Les complexes d'arène	249
Résumé du chapitre 10	255
Exercices	256
Chapitre 11 - Les métallocènes et les complexes sandwichs	258
1. Structure des métallocènes	258
2. Propriétés rédox des métallocènes sandwichs	261

3. Synthèse des métallocènes	262
4. Propriétés chimiques des métallocènes	265
4.1. Le ferrocène et ses dérivés	265
4.2. Autres métallocènes sandwichs	271
5. Les complexes triple et multisandwichs.....	273
6. Les dérivés des métallocènes non-sandwichs	275
7. Les complexes sandwichs bis-arène-métal	278
7.1. Synthèses	278
7.2. Structure.....	279
7.3. Réactions.....	281
8. Les complexes cyclopentadiényl-métal-arène	283
8.1. Synthèses	283
8.2. Substitutions et additions nucléophiles.....	285
8.3. Photosubstitution du ligand arène en lumière visible	285
8.4. Propriétés rédox	286
Résumé du chapitre 11	294
Exercices	295
Chapitre 12 - Liaisons métal-carbone ioniques et polaires : complexes des métaux alcalins, alcalino-terreux, lanthanides et actinides	297
1. Introduction	297
2. Les organométalliques des métaux alcalins	298
2.1. Structure.....	298
2.2. Synthèse et pouvoir réducteur des métaux alcalins	298
3. Les organomagnésiens	302
3.1. Introduction.....	302
3.2. Préparation, structure et mode de formation des réactifs de Grignard	302
3.3. Réactions des magnésiens.....	304
4. Les complexes de scandium, yttrium, lanthanide et actinide	304
4.1. Particularités des lanthanides et des actinides	306
4.2. Les organolanthanides	308
4.3. Les organoactinides	315
Résumé du chapitre 12.....	319
Exercices	320
Chapitre 13 - Chimie covalente des organoéléments des groupes frontaliers (11, 12) et principaux (13-16)	321
1. Introduction	321
2. Groupe 11 (Cu, Ag, Au).....	322
3. Groupe 12 (Zn, Cd, Hg)	324
4. Groupe 13 (B, Al, Ga, In, Tl)	328
4.1. Introduction.....	328
4.2. Les organoboranes	329
4.3. Les organoaluminiques	333

4.4. Organogallium, indium et thallium.....	335
4.5. Les complexes π	336
5. Groupe 14 (Si, Ge, Sn, Pb).....	337
5.1. Introduction.....	337
5.2. Les organosiliciés	338
5.3. Les organogermaniums.....	344
5.4. Les organoétains	345
5.5. Les organoplombs.....	348
6. Groupe 15 (As, Sb, Bi).....	349
6.1. Introduction.....	349
6.2. Les composés polyalkyles $[ER_5]$ et $[ER_nX_{5-n}]$	350
6.3. Les dérivés organoélémentaires oxygénés.....	350
6.4. Les hydrures $[ER_nH_{3-n}]$	351
6.5. Les liaisons E-E simples ou multiples	351
6.6. Les hétérocycles.....	352
7. Groupe 16 (Se, Te)	353
Résumé du chapitre 13	355
Exercices	356

Quatrième partie - Catalyse

Introduction à la catalyse	359
Chapitre 14 - Hydrogénation et hydroélémentation des oléfines	366
1. Hydrogénation des oléfines	366
1.1. Mécanismes faisant intervenir l'addition oxydante.....	366
1.2. Mécanisme par métathèse de liaison σ	367
2. Hydrogénation asymétrique	368
3. Hydrosilylation des oléfines.....	370
4. Hydroboration des oléfines	370
5. Hydrocyanation des oléfines	371
6. Catalyse de formation de liaisons C-C. Couplage de l'insertion d'oléfines avec d'autres additions oxydantes	372
Résumé du chapitre 14.....	373
Exercices	374
Chapitre 15 - Transformations des alcènes et des alcynes	375
1. Polymérisation des oléfines de type Ziegler-Natta	375
2. Métathèse des alcènes, alcynes et cycloalcènes	381
2.1. Métathèse des alcènes	381
2.2. Métathèse des alcynes.....	390
2.3. Polymérisation par métathèse des oléfines cycliques (ROMP)	394
2.4. Polymérisation des alcynes.....	396
3. Dimérisation et oligomérisation des oléfines	398
3.1. Dimérisation de l'éthylène par l'intermédiaire d'un métallacyclopentane	398
3.2. Dimérisation et oligomérisation par insertions successives	398

4. Isomérisation des oléfines	400
4.1. Migration de la double liaison par insertion- β -élimination	401
4.2. Mécanisme avec activation C-H allylique	401
4.3. Isomérisation <i>cis-trans</i> par les métallcarbènes	402
Résumé du chapitre 15	403
Exercices	404
Chapitre 16 - Oxydation des oléfines	405
1. Introduction	405
2. Oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde : procédé Wacker	406
3. Époxydation des oléfines	409
4. Hydroxylation par les complexes métal-oxo.....	412
4.1. Les complexes métal-oxo en catalyse d'oxydation	412
4.2. Oxydation allylique.....	413
4.3. Dihydroxylation des alcènes	413
5. Catalyse par transfert de phase en oxydation	414
Résumé du chapitre 16.....	416
Exercices	417
Chapitre 17 - Activation C-H et fonctionnalisation des alcanes et des arènes ..	419
1. Introduction	419
2. Alcanes et cycloalcanes.....	421
2.1. Oxydation de type radicalaire	421
2.2. Hydroxylation utilisant les modèles de méthane monooxygénase comme catalyseurs	422
2.3. Fonctionnalisation impliquant l'activation par Pt ^{II} : chimie de Shilov	423
2.4. Deshydrogénation impliquant une addition oxydante	426
2.5. Carbonylation impliquant une addition oxydante.....	427
2.6. Borylation régiosélective impliquant une métathèse de liaisons σ	428
3. Aromatiques	431
3.1. Réaction de type radicalaire.....	431
3.2. Réactions électrophiles	433
3.3. Additions oxydantes couplées avec des insertions	435
3.4. Borylation impliquant la métathèse de liaisons σ	437
3.5. Oxydation d'alcools benzyliques avec O ₂	438
Résumé du chapitre 17	440
Exercices	441
Chapitre 18 - Réactions de carbonylation et carboxylation	443
1. Carbonylation du méthanol : procédé Monsanto	443
2. Hydroformylation des oléfines : procédé oxo	445
3. Carbonylation des alcènes et alcynes en présence d'un nucléophile : réaction de Reppe	446
4. Carbonylation des halogénures en présence d'un nucléophile	446

5. Catalyse de transformation de CO ₂	448
5.1. Formation de CO à partir de CO ₂ (hétérogène)	448
5.2. Synthèse de formiates d'alkyle et de diméthylformamide	449
Résumé du chapitre 18	450
Exercices	451
Chapitre 19 - Chimie bio-organométallique : catalyse enzymatique	453
1. Introduction	453
2. La co-enzyme B ₁₂	454
3. Les médiateurs rédox biologiques	546
4. Exemples d'enzymes oxydo-réductases : les monooxygénases	458
5. Fixation de l'azote par la nitrogénase	461
6. Enzymes au nickel	465
Résumé du chapitre 19	468
Exercices	469
Chapitre 20 – Catalyse hétérogène	471
1. Introduction	471
2. Concept de la catalyse hétérogène	475
2.1. Les étapes élémentaires	475
2.2. Physisorption et chimisorption	476
2.3. Cinétique : la fréquence de rotation \mathfrak{R}	478
2.4. Sélectivité	479
2.5. Préparation, désactivation et régénération du catalyseur	480
2.6. Catalyseurs acido-basiques : les zéolithes	481
2.7. Étude de la surface du catalyseur	482
3. Hydrogénation de CO et CO ₂ et chimie de Fischer-Tropsch	484
4. Transformation des hydrocarbures	491
5. Métathèses d'alcane, d'alcènes et d'alcynes	493
6. Oxydation des hydrocarbures	496
6.1. Introduction	496
6.2. L'anhydride maléique	497
6.3. L'acroléine	498
6.4. Oxydes d'éthylène et de propylène	499
6.5. L'acide adipique	501
6.6. Thermolise de précurseurs moléculaires	502
7. Les nonoparticules en catalyse : un domaine frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène	504
7.1. Introduction	504
7.2. Oxydation de CO en CO ₂ par O ₂ dans les conditions ambiantes et à basse température par les nanoparticules d'or (AuPs) sur oxyde	504
7.3. Hydrogénation des alcènes et réaction de formation de liaison C-C par les nanoparticules de palladium (PDNPS)	505
Résumé du chapitre 20	507
Exercices	508

Cinquième partie
Applications en synthèse organique

Chapitre 21 - Exemples d'applications des métaux en synthèse organique	511
1. Protection et stabilisation de fragments organiques insaturés	511
2. Réactions nucléophiles et électrophiles sur les ligands hydrocarbonnés	514
2.1. Addition de carbanion sur les complexes [Cr(arène)(CO) ₃]	514
2.2. Applications de l'activation des réactions nucléophiles aromatiques par CpFe ⁺ à la synthèse d'arbres moléculaires (dendrons et dendrimères)	515
2.3. Addition régiosélective d'un carbanion sur le complexe [Fe(CO) ₃ (η ⁵ -méthoxycyclohexadiényle)]	517
2.4. Addition d'un carbanion sur un complexe Pd ^{II} (η ³ -allyle) : substitution allylique de Tsuji-Trost	517
3. Méthodes générales de formation de liaison C-C utilisant l'addition oxydante d'un halogénure ou d'un électrophile apparenté	519
3.1. Les organocuprates	519
3.2. Principe du couplage C-C par transmétallation catalysé par Pd ⁰	522
3.3. Les zinciques : d'excellents agents de couplage par transmétallation - Couplage de Negishi	524
3.4. Le réactif de Schwartz [ZrCp ₂ (H)Cl] : transmétallation des σ-vinylzirconiums	525
3.5. Le couplage de Stille : couplage avec les organoétains	525
3.6. La réaction de Suzuki : couplage avec les dérivés du bore	526
3.7. La réaction de Sonogashira : couplage des alcynes avec les halogénures catalysé par Cu ^I et Pd ⁰	528
3.8. Le réactif de Collman : Na ₂ Fe(CO) ₄ : couplage avec insertion de CO	530
3.9. Carbonylation des halogénures catalysée par Pd ⁰	531
3.10. La réaction de Heck : catalyse par Pd ⁰ du couplage d'un halogénure avec une oléfine par insertion de l'oléfine	533
3.11. Applications du réactif de Kagan, SmI ₂	536
4. Extension de la catalyse au palladium à la formation de liaisons C-O et C-N ...	537
5. Les réactions de couplage d'alcynes avec les fragments insaturés et la chimie "Click"	538
5.1. Trimérisation des alcynes et application	538
5.2. Réaction de Pauson-Khand	540
5.3. Réaction de Huisgens et chimie "Click"	541
6. Les complexes métal-carbène en synthèse	543
6.1. Applications des métaux-carbènes de Fischer : la réaction de Dötz	543
6.2. Méthylénation des carbonyles à l'aide des métaux-carbènes de type Schrock	545
6.3. Métathèse des oléfines à l'aide des complexes métal-carbène et métal carbynes	546
7. Catalyse par l'or(I) et par l'or(III) en synthèse organique	550
8. Quelques exemples d'application de la catalyse asymétrique	552
8.1. Métathèse des oléfines catalysée par des complexes de type molybdène-alkylidène ou ruthénium-benzylidène	552
8.2. Époxydation	553

8.3. Isomérisation d'amines allyliques	555
8.4. Hydrocyanation.....	555
8.5. Transfert de carbène.....	556
8.6. Complexes de lanthanide : exemple des réactions de cyanoéthylation	557
Résumé du chapitre 21	559
Exercices	560
Réponses aux exercices	563
Références	581
Abréviations.....	637
Index	641
Table des matières.....	655