

## LC9 : Composés organométalliques en synthèse

Elément imposé : organo-cuprates

Niveau : L2

Pré-requis : Organomagnésien, orbitales, liaison covalente, ionique (pourcentage d'ionicité), contrôle cinétique, théorie HSAB

Bibliographie : Rabasso, ICO, Clayden, Chaquin et Volatron

Introduction pédagogique : Elèves auront déjà vu organomagnésiens en L1, ici rationalisent enjeux de sélectivité en introduisant les organocuprates et les organolithiens. Et étudie plus particulièrement liaison carbone-métal qui confère propriétés intéressantes aux composés.

Difficultés : beaucoup de notions utilisées, comprendre contrôle de charge ou orbitalaire et savoir prédire le produit formé

Choix : se limite à organomagnésien, organocuprate et organolithiens

### Introduction

Vous connaissez les organomagnésiens, s'intéresse maintenant à classe plus générale des organométaux.

Definition métal : tout corps dont la conductivité électrique à l'état solide diminue quand la température augmente. Montrer sur tableau périodique sous diagonale Hydrogène-Bore.

#### I. Présentation et intérêts des composés organométalliques

Définition organométaux : atome métallique lié par liaison covalente à un ou plusieurs atomes de carbone. S'intéresse de plus près à cette liaison.

##### A. La liaison carbone-métal

Etude des électronégativités : liaison R-Li ionique à 46%, R-Mg à 32% polarisée – sur carbone. (tableau ICO p.504)

Lors de la synthèse on doit inverser la sélectivité → umpolung

Hors halogénoalcanes polarisés dans l'autre sens (+ sur carbone) donc permet de faire réaction entre les deux carbones → nucléophilie

##### B. Réactivité

Nucléophilie Clayden p.142 → écrire mécanisme addition sur carbone de carbonyle

Basicité Rabasso p.163, exemples ICO p.509 → le BuLi (pKa environ 50) par exemple très utilisé notamment pour formation d'énolate

#### II. Les enjeux de sélectivité

Présentation de l'exemple : avec organomagnésien pas trop de sélectivité → attaque en 1,2 et en 1,4 observées. Exemple Clayden p.239

Approche orbitalaire : calculs de BV du propenal Chaquin et Volatron p.183, et des calculs de la charge du carbone dans la série organolithien, organomagnésien, organocuprate → justification de la sélectivité. Insister sur contrôle de charge pour organolithiens et contrôle orbitalaire pour organocuprates.

#### III. Application en synthèse (si reste du temps)

Montrer synthèse totale utilisant organocuprates

Ouverture : complexes organométalliques en catalyse