

Fiche revision Organometalliques I

- Processus fondamentaux

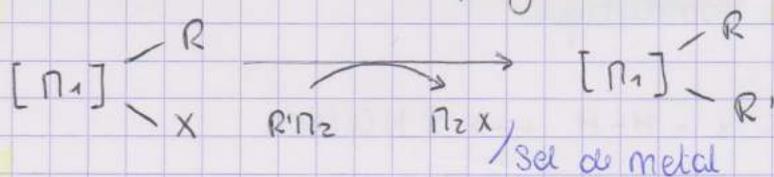
* Dissociation - Coordination.

- Majoritairement des ligands L au Z (X : liaisons ⊕ fortes)
- Perte au gain par avoir des complexes ⊕ actifs
- Solvant joue le rôle de ligand (⚠ il peut voler le ligand)

* Echange de ligands

- Mechanisme **associatif** : $Mn + L' \rightarrow MnL' \rightarrow MnL' + L$
- Mechanisme **dissociatif** : $Mn \rightarrow Mn-1 + L' \rightarrow Mn-1L' + L$
- ↳ evidence par étude cinétique

* Transmetalation (Couplages croisés)

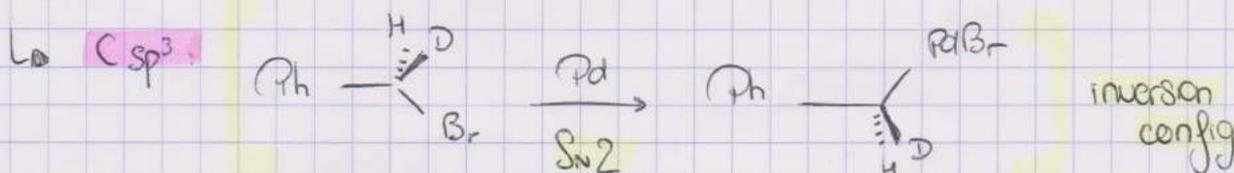


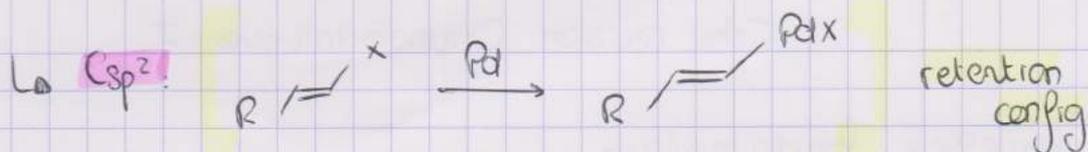
- Il faut $N_2 \oplus$ electropositif que M_1
- ↳ parfois formation meilleurs groupe partant avec N_2 (Suzuki : CO_3^{2-})

* Addition oxydante

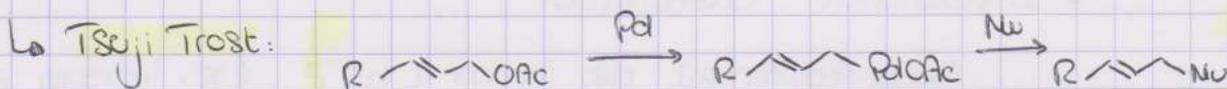


- Sur liaisons C-X : $I > Br > Cl$ (F trop petit)





• Sur liaison C-OR

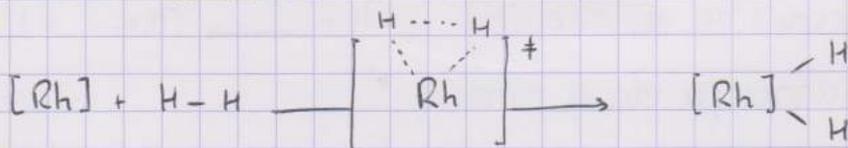


↳ Retention configuration.

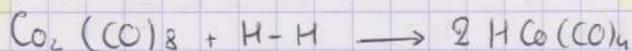
• Sur liaison H-H

↳ hydrogenation, hydroformylation

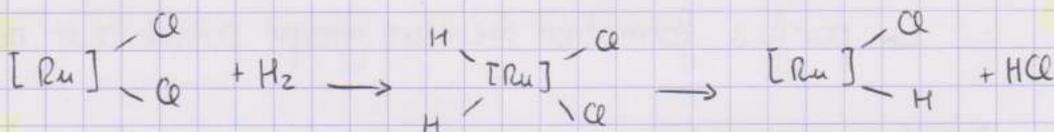
↳ Mécanisme concerté



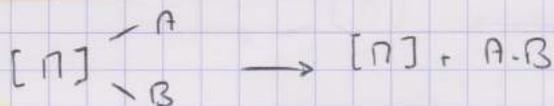
↳ Mécanisme homodytique



↳ Mécanisme Hétérodytique



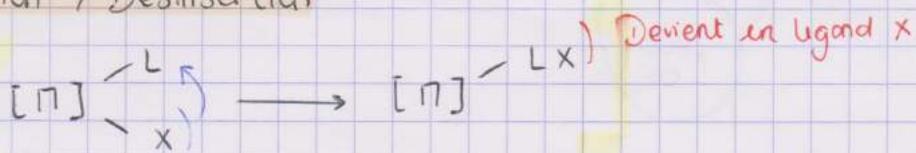
* Elimination réductrice:



⚠ ↳ A et B en position cis

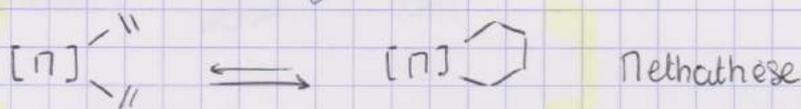
Fiche révision Organometallique II

* Insertion / Desinsertion

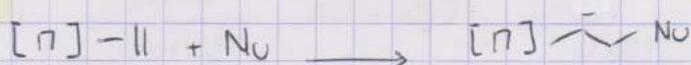


↳ En pos^o cis ⇒ rétention configuration

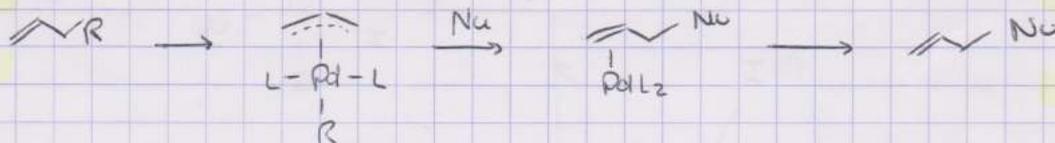
* Couplage oxydant / decouplage réducteur



* Attaque sur ligand

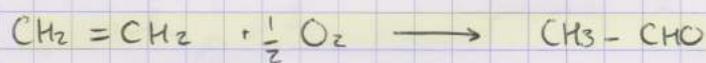


↳ Tsuji-Trost:

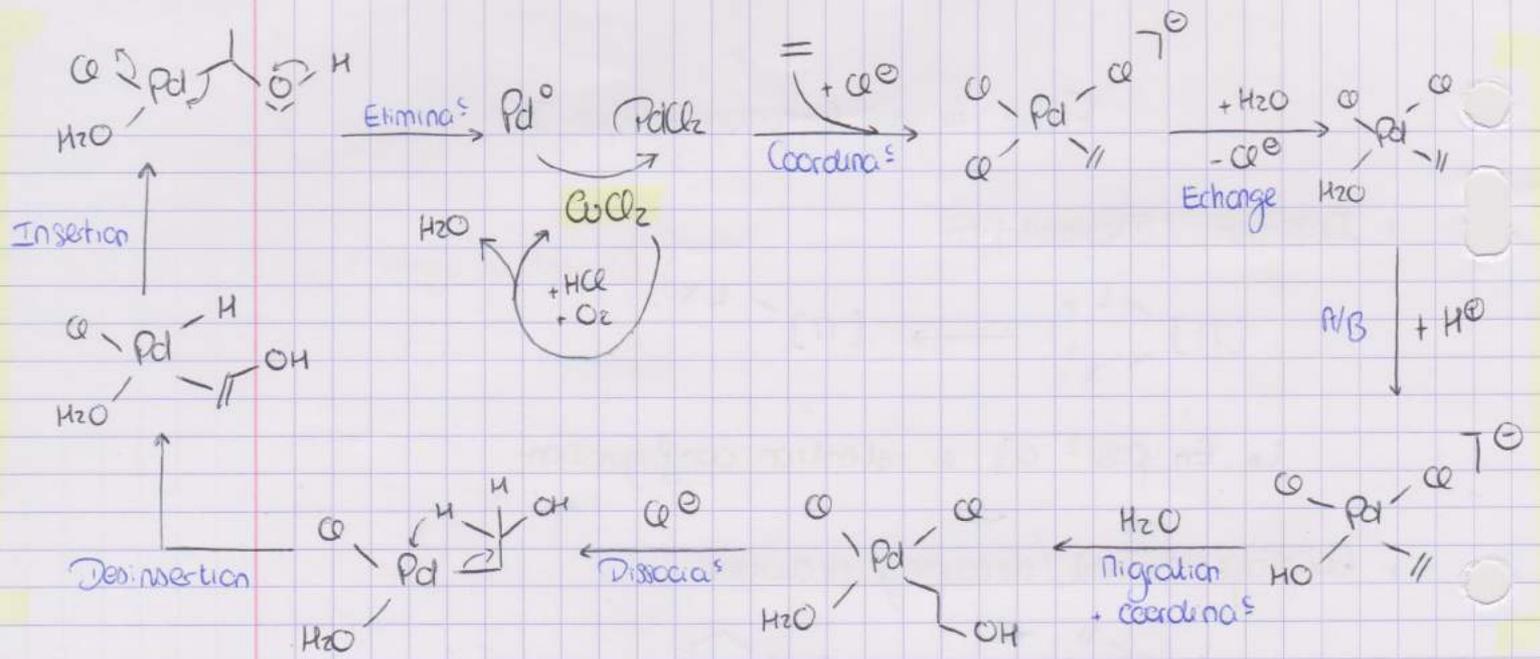


Processus industriels.

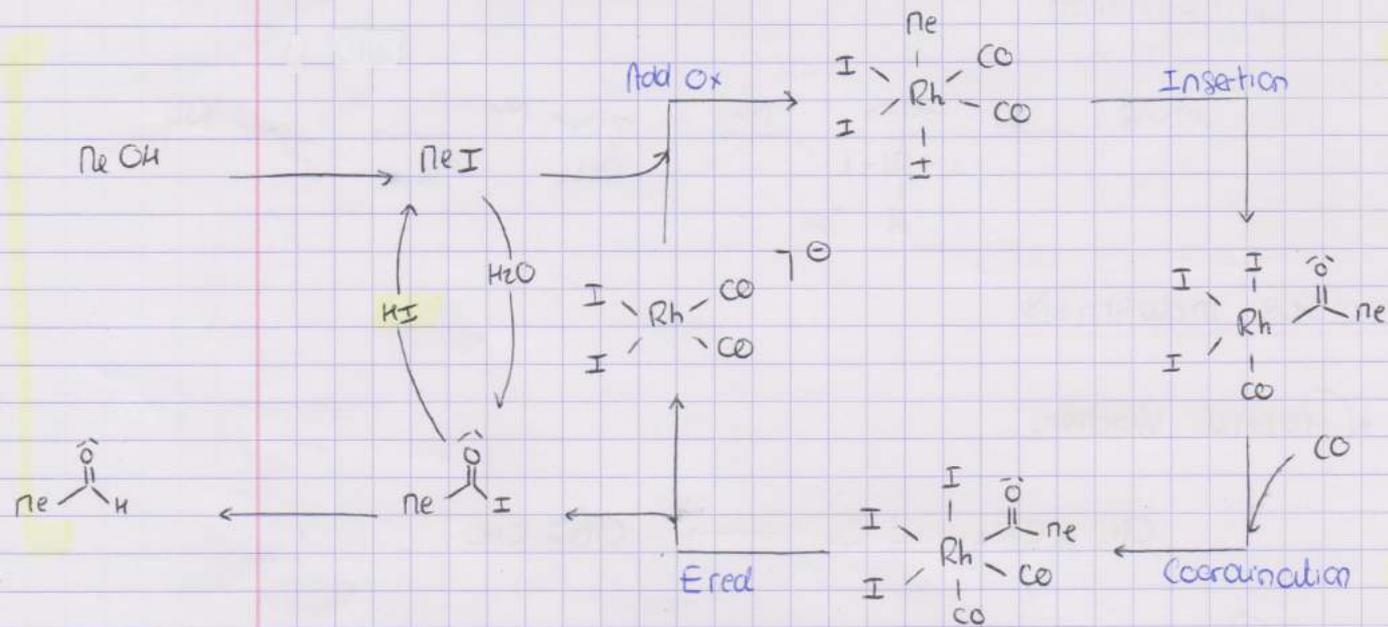
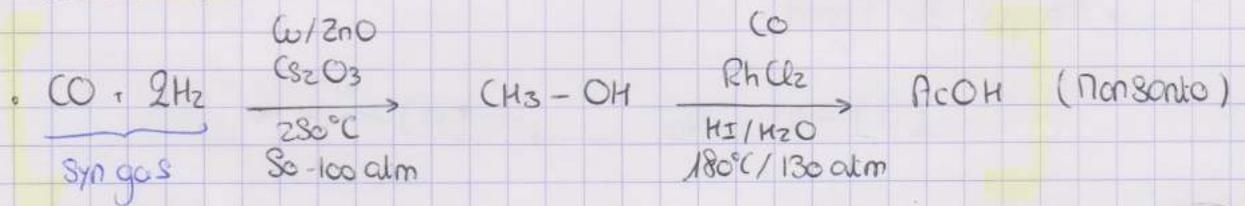
* Procédé Wacker.



- Production 2,6 millions tonnes / ans
- Pas de pertes d'atomes, aucun sous produit
- Observations exp permettent trouver le cycle catalytique



* Acetylation du méthanol



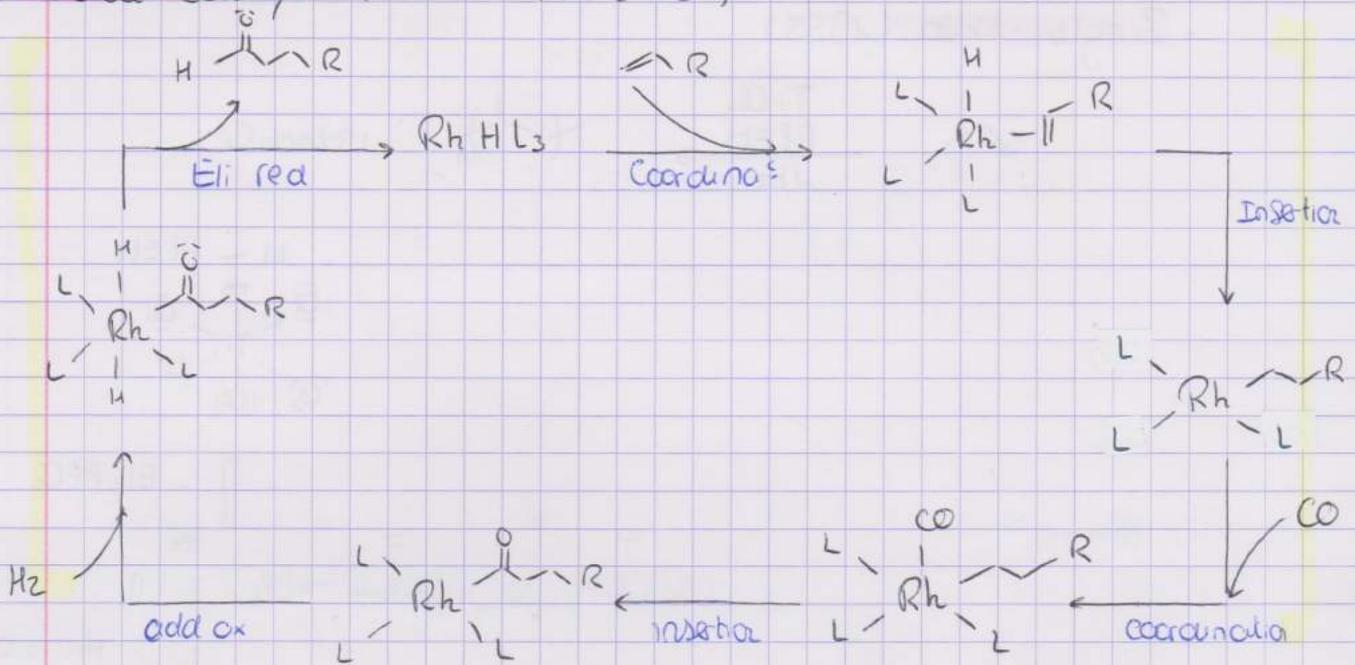
* Hydroformylation



Production > 5 Mt/an : evolution procédé

Fiche Chimie Organometallique III

Procedé Solvay (Note TPPS = L)



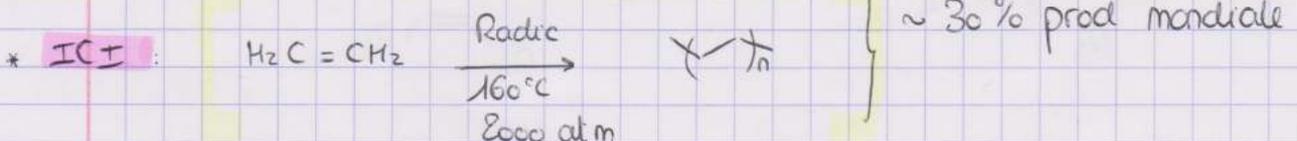
- CO mauvais groupe partant: bon ligand
- $\text{Rh}(\text{TPPS})_3$ réaction à l'interface
 - ↳ moins de dégradation catalyseur
 - ↳ pas de pollution du produit par métal

- Hydrocyanation:

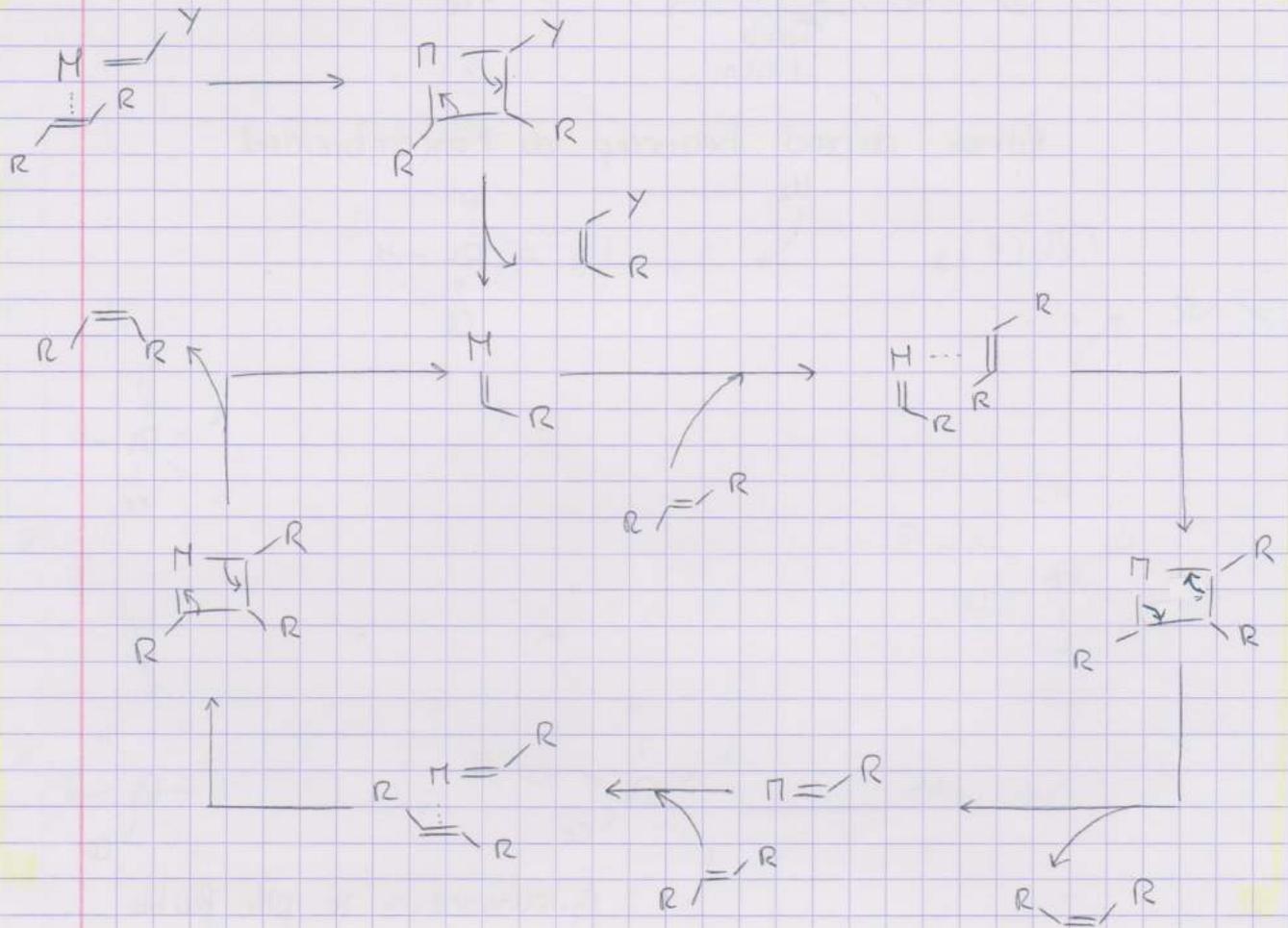


↳ cycle analogue à ci-dessus

- Polymérisation de l'éthylène



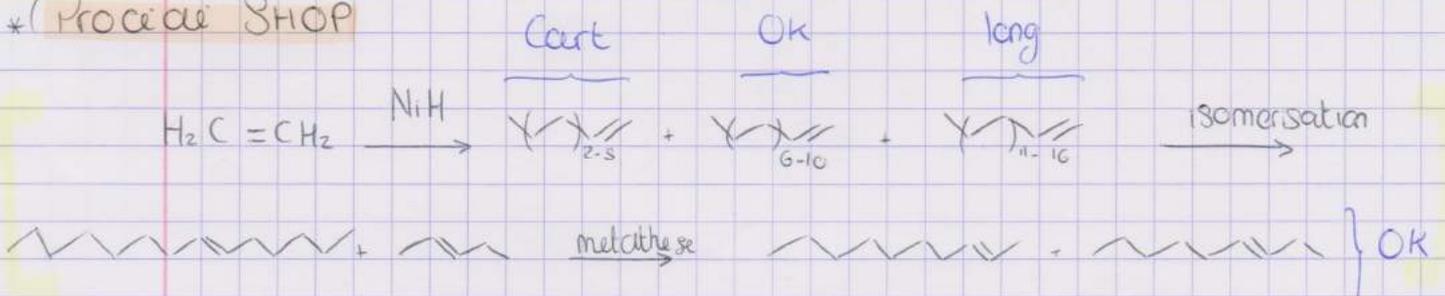
Fiche Chimie Organometallique IV



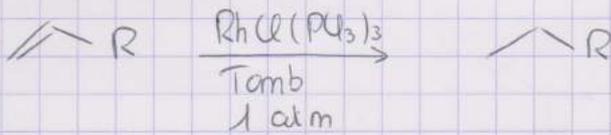
• Permet de faire des **macrocyclisations** de façon efficace
 ↳ macrocyclo + stable que le polymère

⚠ La liaison la + riche réagit → pb par métathèse croisée
 ↳ on peut le mettre en excès : rééquilibre statistique

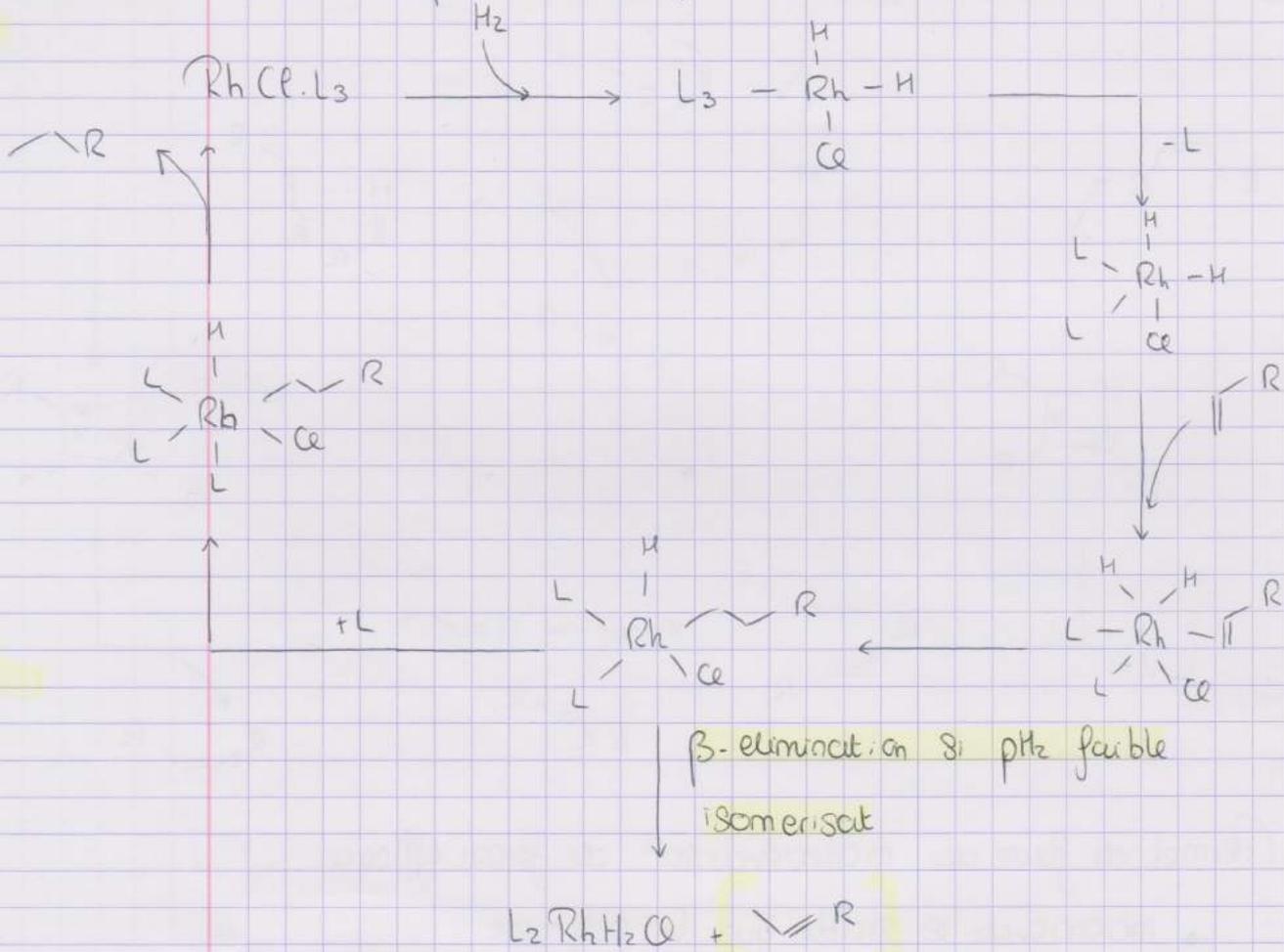
* Procédé SHOP



* Hydrogénation / Isomérisation



Vitesse dépend beaucoup de l'encombrement



Avec ligand asymétrique on peut faire hydrogénation asymétrique.