

MC 34 : utilisation d'éléments métallique en chimie organique

Plan et transition

I- Chimie organométallique : réactivité des liaison C-M

A) Exploitation de l'électropositivité : Umpolung

Grüber p. 379 : synthèse d'un organomagnésien et addition nucléophile (manip 334)

Phase de manip : **lancement du magnésien, traitement, indice de réfraction**

Note : Verser 2-3 mL de l'halogéno-alcane pour le lancement

$\chi(\text{Mg}) = 1,2$ et $\chi(\text{C}) = 2,5$ sur l'échelle de Pauling

Tr : Lors de la réaction d'un organomagnésien sur un dérivé carbonylé, le métal est consommé en quantité stœchiométrique. Néanmoins, pour réduire le prix des procédés, il est préférable d'utiliser les métaux en quantités catalytique

B) Exploitation de la variabilité du degré d'oxydation : couplage pallado-catalysé **

Grüber p. 392 : Couplage de Suzuki (manip 73)

Phase de manip : **Filtration et CCM**

Note : bien contrôler le pH avec un pH-mètre

Tr : Dans ce couplage, le palladium passe par différents états d'oxydation. Cette facilité à changer de degré d'oxydation rend possible leur utilisation pour faire des réactions d'oxydoréduction.

II- Le métal au service de la chimiosélectivité

JCE 1975 n°52 p. 668 : réduction sélective du m-nitroacétophénone (manip 40)

Phase de manip : **Recristallisation, IR et T_{fus}**

Note : Filtration à chaud

Discours

Introduction :

- ◆ **Caractéristiques** d'un métal au degré 0 : **conduction thermique et électrique, éclat dit métallique**
- ◆ Dans le tableau : **bloc s** (alcalins et alcalino-terreux), **d** (métaux de transition), **f** (lanthanides et actinides) et une partie du **p**
- ◆ Caractéristiques différentes suivant leur position dans le tableau périodique
- ◆ On va essayer de balayer le tableau avec : Mg (bloc s), Pd (bloc d) et Sn (bloc p) mais utilisation bien plus vaste en chimie organique
- ◆ Utilisation en **quantité catalytique** ou en **quantité stœchiométrique**.

Manip 1 :

- Difficulté en chimie organique : formation de liaison C-C car difficulté pour avoir des carbones nucléophiles
- Métaux plus électropositif que C => liaison **C-M polarisée** et C de charge partielle δ^-
- **Chimie organométallique**
- Exemple historique : **réactifs de Grignard** (ou organomagnésien), **PN en 1912**
- Conditions anhydre car RMgX très réactif
- Réactions parasites : Couplage de **Würtz** (avec RX), réaction A/B (avec H₂O)
- Addition nucléophile sur le carbonyle => C est nucléophile
- Mg récupérer sous forme **Mg²⁺ en phase aqueuse**

Support : Équations de réaction avec équivalent, mécanisme

Manip 2 :

- **PN en 2010** pour la couplage pallado-catalysé (**Heck, Suzuki et Negishi**)
- **Catalyse hétérogène** : Pd déposé sur charbon (augmentation de la surface spécifique)
- Possible par **catalyse homogène** : Pd(PPh₃)₄, **Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)**
- Solvant = eau => **chimie verte**
- Étape de **transmétallation**

Support : Équations de réaction avec équivalent, cycle catalytique

Manip 3 :

- Deux fonctions potentiellement réduits : carbonyle et nitro
- NaBH₄ réduit sélectivement la cétone
- Recristallisation avec filtration à chaud car **impuretés insolubles à chaud**
- C'est plutôt **SnCl₂ qui réagit**
- Attention SnCl₄ est toxique
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$

Support : Équation de réaction

Conclusion : La faible électronégativité des métaux rend possible la formation de carbone nucléophile et donc celle de liaison C-C. Mais, ils sont principalement utilisés pour le variabilité de degré d'oxydation, particulièrement les métaux de transitions comportant des orbitales d de valence.

Ouverture : les métaux dans le vivant