

Quelques aspects des dérivés organométalliques en chimie organique*

par J.F. NORMANT
 Université Pierre et Marie Curie
 Laboratoire de Chimie des organo-éléments
 (Tour 44.45)
 F 75231 Paris Cedex 05

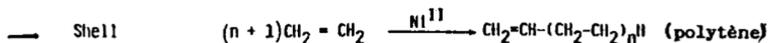
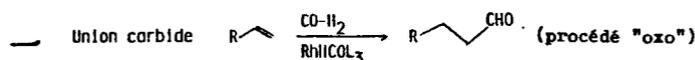
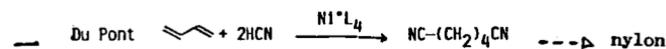
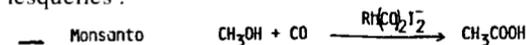
Un peu d'histoire :

C'est en 1760 que l'on peut situer le point de départ de la chimie organométallique, avec l'oxyde cacodyle $\text{Me}_2\text{AsOAsMe}_2$ synthétisé par Cadet, à Paris.

Les découvertes du siècle suivant précisent la nature de la liaison C-M.

- | | | | |
|--------|-------------------------|--------|--|
| - 1760 | Cadet (As) | - 1899 | Barbier Grignard (Mg) |
| - 1849 | Frankland (Zn, Hg) | - 1930 | Ziegler (Li, Al, Ni)
Gilman (Li, Cu...) |
| - 1863 | Friedel Crafts (Al, Si) | - 1953 | Wittig (P) |
| - 1890 | Mond (Ni) | - 1965 | Wilkinson (Rh) |

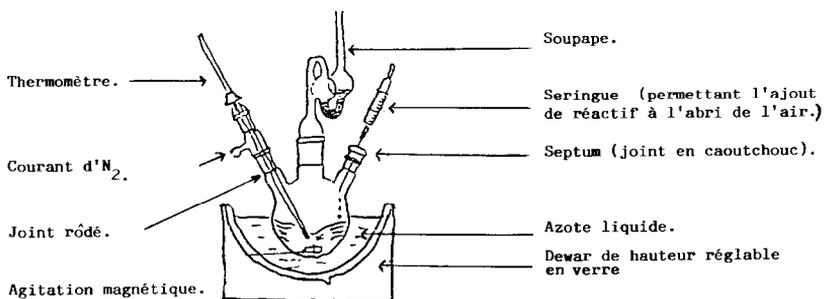
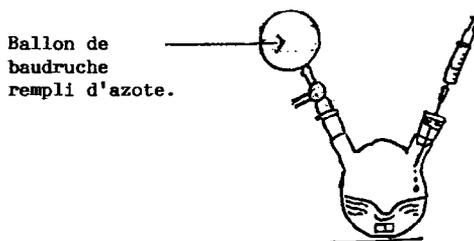
La chimie organométallique a permis de réaliser de nombreuses applications en catalyse homogène, d'un grand intérêt industriel parmi lesquelles :



* NDLR : cet article reprend la Conférence donnée par le Professeur J.F. NORMANT lors des Journées de l'U.d.P. d'Octobre 1990 à Paris et à été écrit à partir des notes prises par notre Collègue J.P. FOULON Professeur au Lycée Henri IV à Paris.

Une remarque expérimentale :

En raison de l'oxydation et de l'hydrolyse des dérivés organométalliques, il est nécessaire d'utiliser des solvants anhydres et de travailler dans des atmosphères de gaz inerte (Ar N_2). La forte réactivité de ces composés entraîne souvent des conditions opératoires de basse température : ex. : -40°C bain carboglace + méthanol - ou plus bas : on utilise un bain d'azote de hauteur variable.

Montage de laboratoireMontage simplifié

De nombreux métaux sont utilisés maintenant :

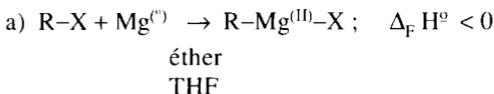
Après les deux plus importants Li et Mg, on peut noter une extension aux métaux de transition : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et la triade Rh, Pd, Pt utilisée à des doses catalytiques (prix de revient oblige !).

On note actuellement un développement des terres rares, en particulier le Samarium (Sm).

1. PRÉPARATIONS DES ORGANOMÉTALLIQUES PAR «SYNTHÈSE DIRECTE»

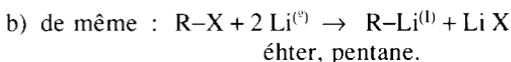
1.1. R-X + métal

Attaque directe par un dérivé halogéné du métal, par une voie oxydative (du point de vue du métal)



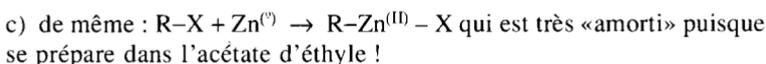
Cette réaction s'accompagne d'une oxydation du Mg ; il y a insertion du $\text{Mg}^{(\text{II})}$ dans le dérivé halogéné.

Mg est extrait du réseau métallique : la forte enthalpie de solvation (par l'éther par exemple) explique l'exothermicité de la réaction, observée par l'ébullition spontanée du solvant !



Deux équivalents de lithium sont nécessaires, en raison de la monovalence du lithium.

A signaler la préparation de t Bu Li dans le pentane et non dans l'éther, car il y aurait une réaction de décomposition du solvant.

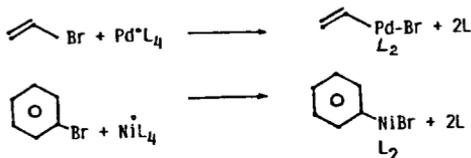


1.2. Cas des métaux de transition

On peut y généraliser la méthode de réduction des dérivés halogénés précédents, mais il faut faire appel à la chimie des complexes :

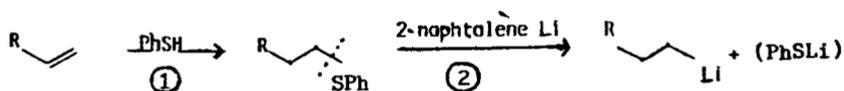
ex : du palladium pur ne réagit pas avec un dérivé bromé insaturé, mais en présence d'un ligande L telle que la triphényl phosphine (P Ph_3) il peut se former un complexe $\text{Pd}(\text{P Ph}_3)_4$: tétrakis triphényl phosphine palladium (o) (solide jaune d'or soluble en solvant organique) qui réalise l'insertion du Pd dans le dérivé bromé initial.

Quelques exemples sont indiqués dans les équations-bilan suivantes :



1.3. Des réductions de liaison autre que C-X (X : halogène)

peuvent être effectuées ; par exemple C-S (soufre) selon le schéma suivant :



① Addition de PhSH dans les conditions radicalaires de Kharash donnant un thioéther.

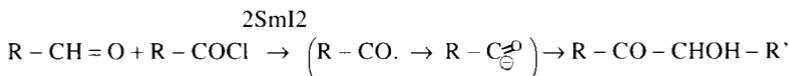
② Du lithium ajouté au naphthalène conduit à une solution bleue traduisant l'existence d'un è solvate, par ionisation du lithium dans le naphthalène ; par transfert d'è au thioéther.

La liaison C-S est réduite et il se forme un thiolate de lithium peu gênant dans les milieux réactionnels futurs !

1.4. Réflexion sur les mécanismes de formation

Dans certains cas, des mécanismes de transfert monoélectronique ont été mis en évidence :

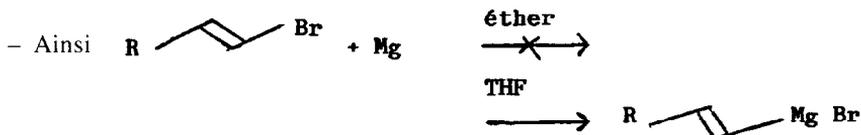
récemment :



Le substrat réduit en premier lieu est le chlorure d'acide qui en présence d'un premier SmI_2 conduit à $\text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{O}$ qui sous l'action d'un second SmI_2 donne $\text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{O}$, entité nucléophile vis-à-vis de l'aldéhyde qui permet d'obtenir l'acyloïne après hydrolyse (Kagan) (Orsay).

1.5. Influence du solvant

Lors de la préparation par synthèse directe, le choix du solvant se révèle capital.

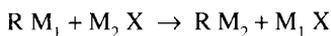


la plus grande basicité du THF stabilise par association donneur-accepteur le magnésien vinylique formé. (H. Normant) (Paris).

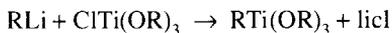
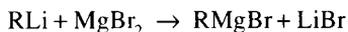
– Mais il ne faut pas que la complexation du magnésien soit trop forte, car c'est alors au détriment de sa réactivité : ainsi un organomagnésien est quasi-inerte dans la triéthylamine (Et_3N).

– Nous verrons plus loin que le solvant employé pourra modifier la réactivité ultérieure de l'organométallique obtenu.

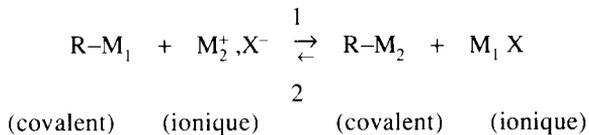
2. TRANSMÉTALLATIONS



2.1. Exemples



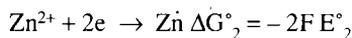
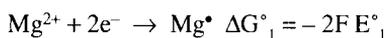
Le modèle utilisé pour prévoir le sens souhaité de la réaction est le suivant :



La forte enthalpie réticulaire de $\text{M}_1 \text{X}$ déplace souvent à elle seule la réaction dans le sens 1.

L'enthalpie libre $\Delta_R G^\circ$ de la réaction peut se décomposer comme suit :

On considère : R-M¹ covalent et M₂⁺ X⁻ ionique :



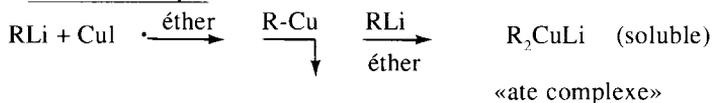
$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1 : \text{sens } \uparrow \text{ si } \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow E^\circ_2 > E^\circ_1$$

En fait ce modèle nécessite la connaissance des potentiels E° d'oxydoréduction dans des milieux anhydres, ce qui oblige à connaître de nombreuses enthalpies libres de solvation qui ne sont pas toujours accessibles.

2.2. Création de complexes «ate» plus réactifs

Si la stœchiométrie RM + M'X n'est plus de 1/1 on peut atteindre des «ate complexes».

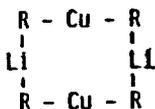
Premier exemple :



R-Cu : cuivreux

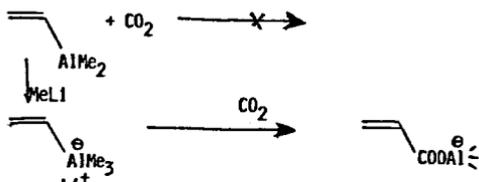
R₂ Cu Li : cuprate (issu ici de lithien)

Si R = Me, le cuivreux est un précipité jaune, alors que le cuprate est une solution quasi vert-d'eau dans l'éther. Sa structure a été explicitée :



c'est un complexe dimère plan carré où chaque groupement alkyle est lié à 2 métaux (liaison tricentrique : R-Li-R). Sa réactivité s'en trouve exaltée (voir plus loin).

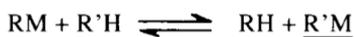
Le deuxième exemple généralise le phénomène à d'autres métaux :



Le vinyl aluminique donne un vinyl alanate de lithium plus réactif !

3. MÉTALLATION

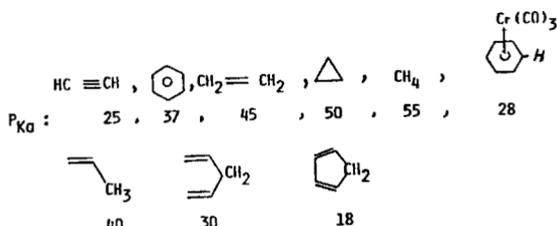
Par échange hydrogène-métal



Il s'agit de réactions de type acide-base.

3.1. On peut employer des «acidités thermodynamiques» ;
une échelle de pK_A prévoit le sens de la réaction

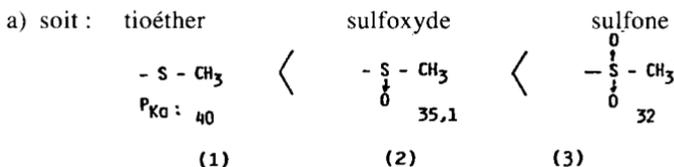
Le tableau suivant donne quelques valeurs de pK_A (calculées par rapport à l'eau et mesurées dans divers solvants)



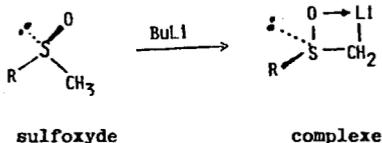
à signaler, la relative «force» de l'atome d'H du benzène quand il est complexé avec un chrome-carbonyle, qui peut s'expliquer par le don d' π du benzène vis-à-vis des orbitales d du chrome, ce qui exalte l'acidité des protons aromatiques !

3.2. L'aspect cinétique ne doit pas être oublié :

Comme le montrent les exemples suivants :

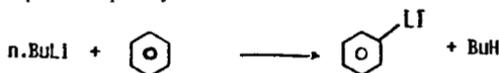


on observe une réactivité (2) > (3) > (1) lors de la formation d'un organolithien α soufré, contraire à la prévision thermodynamique. Pour les sulfones et sulfoxydes il faut en effet tenir compte de la complexation interne de l'oxygène vis-à-vis du lithium :



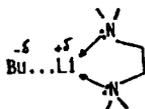
beaucoup plus rapide qu'avec la sulfone.

b) de même : pour le phényl lithium :



est « permis » mais nécessite un ajout de complexant :

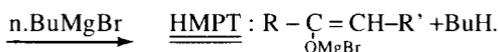
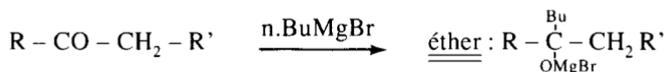
le bis 1,2- diméthyl amino éthane, qui agit comme le montre le schéma suivant :



3.3. L'influence du solvant est souvent capitale

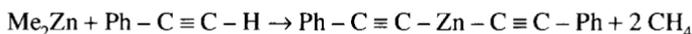
a) La basicité du solvant :

– un premier exemple illustre la différence de comportement du bromure du *n*-butyl magnésium dans le HMPT (solvant plus basique que l'éther) vis-à-vis d'une cétone énolisable :



L'hydrolyse ultérieure conduira normalement à l'alcool tertiaire dans le premier cas et à la cétone de départ via l'énol intermédiaire, dans le second cas ; l'interprétation est : le HMPT $\left(\left(\text{Me}_2\text{N} \right)_3 - \text{P} = \text{O} \right)$ solvate mieux le Mg du Magnésien que ne le fait l'oxygène de la cétone, et exalte la basicité de « Bu[⊖] ».

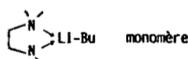
– un second exemple illustre la différence cinétique que l'on peut observer, en fonction de la basicité croissante du solvant :



Solvant	heptone	$k_{1/2}$ réaction :	∞
THF		-	2h1/4
DMF		-	270 sec
DMSO		-	200 sec
HMPT		-	< 8 sec

b) Sur l'état d'association des organométalliques :

A part les alcalins K, Cs, la liaison C-M n'est jamais ionique, mais covalente polarisée : $\text{C}^{-\delta} - \text{M}^{+\delta}$; selon le solvant utilisé on observe les états d'agrégation très différents :



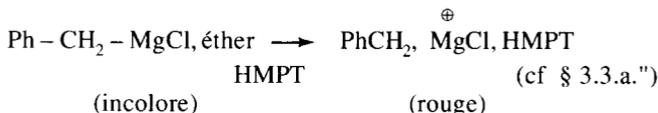
$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Li}$ Monomère dans THF

Me-Li tétramère dans THF

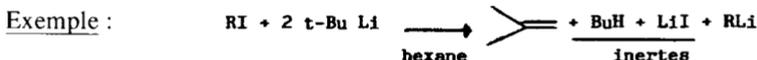
Ainsi, bien que l'on ait les valeurs thermodynamiques de $P_{\text{Ka}} \text{CH}_3 - \text{H}$ (~ 50), $P_{\text{Ka}} \text{Ph}-\text{CH}_2 - \text{H}$ (~ 30), on observe que : $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Li}$ métalle 10^4 fois plus vite que MeLi dans THF car $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Li}$ est une entité monomère, beaucoup plus réactive que MeLi qui se trouve associé dans un tétramère, dans le THF.

c) Sur l'ionisation de la liaison C-M

Ainsi la polarité du HMPT ionise quasi totalement le chlorure de benzylemagnésium, comme le montre le changement de couleur suivant :



4. ÉCHANGE HALOGÈNE-MÉTAL



(1) permet de dire que RLi (comme R Mg X d'ailleurs) se comporte comme des bases vis-à-vis d'alcynes, par métallation acido-basique.

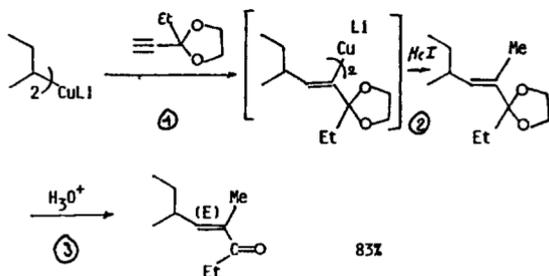
(2) l'ajout de sel de cuivre (I) conduit à un cuivreux (issu ici de magnésien) beaucoup moins basique que le magnésien, mais susceptible de s'additionner sur un alcyne vrai, pour conduire régiosélectivement et stéréospécifiquement (Syn) à un vinyl cuivre (Z) qui mis en présence d'un électrophile tel que CO₂ conduit par addition nucléophile à un acide vinylique régio et stéréospécifique (Z).

(3) l'ajout d'un 1/2 équivalent de Cu I, donne un cuprate (issu ici de lithien !) qui réagit sur l'acétylène lui-même, pour donner par addition nucléophile un cuprate vinylique lithien susceptible d'être alkylé en alcène bisubstitué de type (Z).

Ainsi on voit apparaître des propriétés tout à fait nouvelles qui ont servi notamment à la synthèse de phéromones : (molécules messagères de l'information d'insectes).

Par exemple :

Phéromone d'alarme de *Manica mutica*



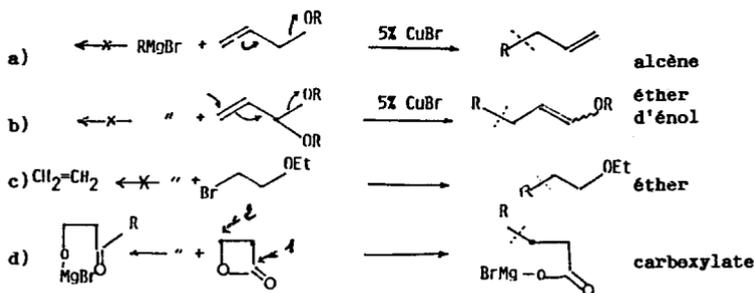
(1) addition nucléophile d'un cuprate lithien sur un alcyne fonctionnalisé (acétal) conduisant à un cuprate lithien vinylique (A.Nu).

(2) alkylation du cuprate lithien vinylique par l'iodure de méthyle (S.N.).

(3) hydrolyse de l'acétal cyclique pour obtenir l'énone cherchée avec la configuration voulue.

5.2. Les modifications des propriétés des magnésiens peuvent être aussi obtenues par une addition catalytique de sel de cuivre (I).

Les exemples suivants illustrent très nettement cet aspect :



L'explication retenue est le passage par un organocuivreux catalytique intermédiaire, de nucléophilie bien supérieure à celle du magnésien initial, pour donner lieu à :

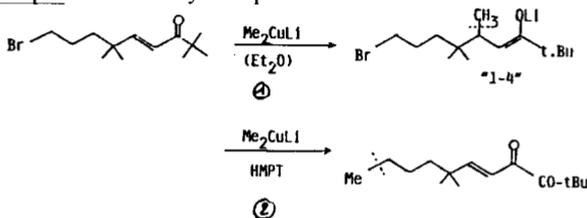
- des processus de type $\text{S N}_2'$ cf (a) et (b),
- ou de type S N_2 par substitution de la liaison C-Br cf (c) de préférence à C-O Et, et non à une élimination d'éthylène,
- des ouvertures de cycle lactonique «inusuelles» cf (d).

Le cuivreux catalytique permet une attaque nucléophile sur le carbone du cycle ($\swarrow 2$) de la lactone, qui est un centre électrophile plus mou que le carbonyle de la lactone ($\swarrow 1$).

6. INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA RÉACTIVITÉ DES ORGANOMÉTALLIQUES : (exemple : le cuivre)

6.1. Induire un type de réaction souhaitée

Exemple : le diméthyle cuprate de lithium.



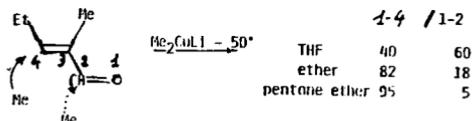
- ① le cuprate, dans l'éther, s'additionne en 1,4 sur l'énone.
 ② le cuprate dans le HMPT, substitue («SN₂») une liaison C-Br.

Explication :

dans ① : il y a une chélation : C = O → Li et C = C de l'énone comme



le montre le schéma suivant :



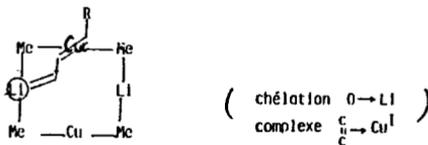
dans ②, le pôle oxygéné du HMPT complexe plus fortement l'organométallique que l'énone. et il n'y a plus d'addition 1,4 : C-Br manifeste alors son électrophilie.

6.2. Aider (contrer) des chélation internes, pour entraîner des régiosélectivités différentes

Exemple :

Les cuivreux et les cuprates ne réagissent pas sur les cétones, mais sur les énones en 1,4.

Il en est de même pour les énales :

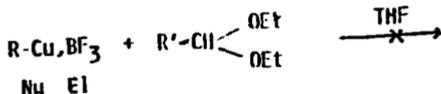


Explication :

Le THF (plus basique que l'éther, lui-même plus basique que le pentane), complexe l'organométallique et évite (partiellement) la chélation interne C = O → Li et C = C → Cu de l'énal comme précédemment.

6.3. Aider (contrer) des chélation externes

Exemple :

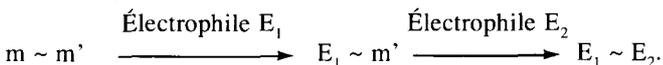


- ①, ② transmétaillations, à basse température : n'affectant pas la liaison C-Cl.
 ③ addition 1,4 du cuivreux sur l'énone, sans substitution de C-Cl.
 ④ annélation par substitution par l'énolate de la liaison C-Cl (on a laissé la température remonter pour effectuer cette étape).

CONCLUSION

Les tendances actuelles de la Recherche Organométallique sont les suivantes : outre une recherche intensive de diastéréosélectivité, et d'énantiosélectivité :

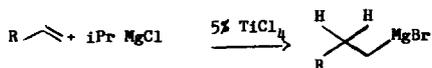
- étude des R-M : actinides, lanthanides,
- couplage R-métal + R'-groupes partants variés (\neq Br),
- additions de R-M sur $C=C$ et $-C \equiv C-$,
- dérivés plurimétalliques : préparation et chimiosélectivité,



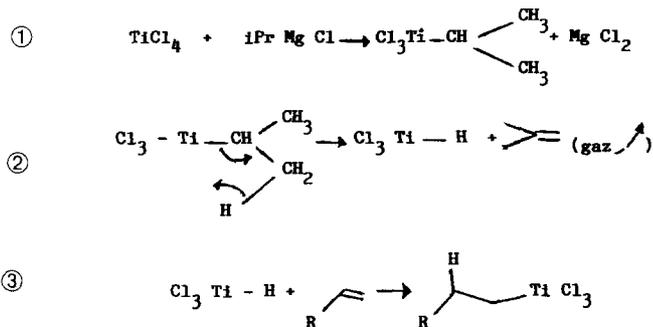
Une question : de l'existence de «HMgX» ?

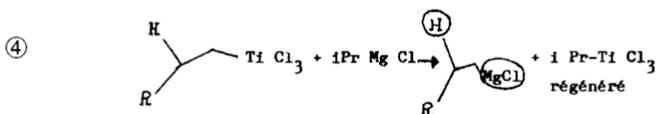
L'ajout de sel de titane permet d'introduire virtuellement HMgX sur une liaison multiple :

Exemple :



Explication simplifiée :





- ① étape d'amorçage de $\text{Cl}_3 \text{ Ti iPr}$ (transmétallation).
- ② syn-élimination de $\text{Ti} - \text{H}$.
- ③ addition d'hydrure de titane complexé.
- ④ transmétallation régénérant le titanate moteur de la réaction.

N.B. A signaler récemment, l'obtention de HMgX à partir de MgH_2 dont l'existence a été si longtemps controversée !