

## Les complexes organométalliques en chimie fine \*

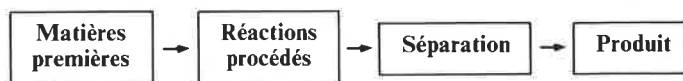
par **Raymond P. A. Sneed**

(Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, avenue A. Einstein,  
69626 Villeurbanne)



La catalyse joue un rôle primordial dans les procédés chimiques industriels et, si la chimie inorganique a donné naissance à cette catalyse, la chimie organométallique a permis son épanouissement.

Le succès économique d'un procédé chimique industriel dépend entre autres des quatre facteurs résumés dans le schéma général suivant :



L'évolution des procédés utilisés par la chimie industrielle s'est donc orientée durant ces dernières années vers :

- l'exploitation de matières premières moins onéreuses,
- l'emploi de réactions sélectives (stéréosélectives) qui s'effectuent dans des conditions douces,
- l'utilisation de méthodes de séparation et de recyclage de catalyseurs plus efficaces.

C'est précisément dans ces domaines que la chimie organométallique a pu et peut apporter des contributions importantes. Cette conférence traitera donc de l'évolution de nos connaissances dans le domaine de la réactivité des composés organométalliques et de l'impact de cette évolution sur la synthèse catalytique de divers produits intéressant le secteur de la « chimie fine ».

\* Conférence présentée devant la Division Chimie de coordination à l'Assemblée générale annuelle de la Société Chimique de France, à Nice, le 2 octobre 1979.

## I. Composés organiques industriels

Les composés organiques industriels peuvent être groupés suivant trois catégories :

### a) Vecteurs d'énergie

Méthane;  
Carburants (essence, mazout, kérosène, fuel diesel).

### b) Composés de base

Alcènes (éthylène, propylène...);  
Aromatiques (benzène, toluène, xylène);  
Gaz de synthèse (CO/H<sub>2</sub>);  
Méthanol.

### c) Produits de transformation

Acides, alcools, aldéhydes;  
Amines (linéaires);  
Solvants (cétones, esters, amides);  
Polymères (amides, esters, polyéthylène);  
Parfums (vanilline, acide citrique);  
Conservateurs (acides lactique, sorbique);  
Pharmaceutiques (alcaloïdes, stéroïdes...).

Les deux premières catégories représentent des produits de gros et de moyen tonnages et sont constitués de molécules relativement simples. La troisième catégorie concerne tous les produits de transformation y compris les produits, tels que l'aldéhyde butyrique, qui servent comme intermédiaires secondaires. Ce sont des produits de tonnages variables.

Une analyse des procédés de synthèse de ces trois catégories de produits révèle que plusieurs d'entre eux sont préparés par des réactions catalytiques employant soit des catalyseurs dérivés des métaux supportés, soit dérivés de composés organométalliques.

Ainsi la plupart des produits des deux premières catégories sont préparés par la catalyse hétérogène moyennant les réactions illustrées dans la figure 1.

Les masses de contact utilisées dans ces réactions sont entre autres des métaux supportés et des oxydes métalliques. Ces réactions s'effectuent en continu, et nécessitent des températures élevées.

Par contre plusieurs membres de la troisième catégorie sont préparés avec l'aide de composés organométalliques. Les quelques exemples rassemblés dans la figure 2 indiquent que les catalyseurs sont du genre ML<sub>n</sub> (où L est PR<sub>3</sub>, CO, halogène ou autre ligand).

Ces réactions se déroulent sous des conditions relativement douces (température et pression basses) permettant ainsi d'effectuer des synthèses délicates et spécifiques. Cette spécificité des réactions, tant régio- que stéréospécificité, peut être accrue en modifiant les conditions opérationnelles et surtout en modifiant le ligand associé avec le centre métallique. C'est ainsi que, dans les réactions d'hydroformylation et d'hydrocyanation, le rapport des produits linéaires aux produits branchés obtenus peut être changé en








Réaction	Exemple	Catalyseur
Hydrogénation	CO → CH <sub>4</sub>	Ni
	CO → CH <sub>3</sub> OH	CuO/ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO
	NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CN → H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	Co, Ni
Craquage	Naphta →  etc	Pd/silice, alumine Tamis moléculaire Silice, alumine
Réformage	Naphta → Essence	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt, Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Dismutation	 → 	Oxydes de Mo ou W
Oxydation	 →  CHO	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , phosphomolybdate de bismuth
Ammonoxydation	 →  CN	Molybdate de bismuth Molybdate d'uranyle

Figure 1. Réactions catalytiques-1 : catalyseurs hétérogènes.














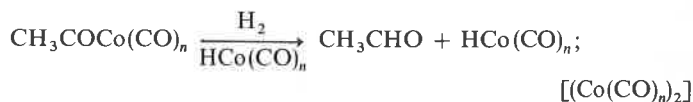
Réaction	Exemple	Catalyseur
Hydroformylation	 →  CHO	HCo(CO) <sub>4</sub> : HRhCOL <sub>3</sub>
Hydroxyméthylation	 →  CH <sub>2</sub> OH	Fe(CO) <sub>5</sub> /OH <sup>-</sup>
Oxycarbonylation	 →  COOH	Pd/Cu/O <sub>2</sub>
Hydrocarboxylation	 →  COOH	HNi(CO) <sub>n</sub> X
Carbonylation	CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> COOH	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ; I <sub>2</sub> Rh(CO) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Hydratation-déshydrogénation	 → CH <sub>3</sub> CHO	Pd/Cu/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
Oligomérisation	 → C <sub>n</sub> CH = CH <sub>2</sub>	(Alfen), AlR <sub>3</sub>
Hydrocyanation	 → NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CN	Ni[P(OR) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>
Hydrogénation asymétrique	 →  CH <sub>2</sub> CH*COOH   NHCOCH <sub>3</sub>	L <sub>2</sub> *RhCOD <sup>+</sup>

Figure 2. Réactions catalytiques-2 (1) : catalyseurs organométalliques.

modifiant les conditions réactionnelles et la nature des phosphines employés comme ligands (2). De plus, l'emploi de phosphines chirales permet l'obtention de produits chiraux dans les réactions d'hydroformylation, d'hydrocarboxylation et d'hydrogénation (3, 4).

Les synthèses rassemblées dans la figure 2 témoignent de l'impact de la chimie organométallique sur la chimie fine. En effet la plupart de ces nouveaux procédés catalytiques résultent d'une étude fondamentale de la synthèse et de la réactivité de composés organométalliques. Elles correspondent souvent à une transposition d'une réaction stoechiométrique en une réaction catalytique.

Heck et ses collaborateurs (6) ont pour leur part établi que l'acétylcobalt pouvait être transformé en acétaldéhyde soit sous l'action d'hydrogène, soit sous l'action d'un hydrurocobalt :

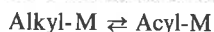


En fonction de ces résultats la synthèse OXO peut donc être représentée schématiquement comme le montre la figure 3. L'étape clef pour la réaction catalytique est la régénération du catalyseur

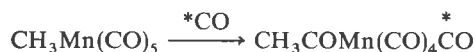
## II. Développement de la catalyse homogène

### II.1. Carbonylation

Pour mieux apprécier le développement de la catalyse homogène, il faut rappeler qu'une des étapes clefs de certaines réactions de l'oxyde de carbone est la tautomérie



Ainsi Calderazzo et ses collaborateurs (5) ont démontré que le méthyl-manganèse est transformé sous l'action de CO en acétyl-manganèse :



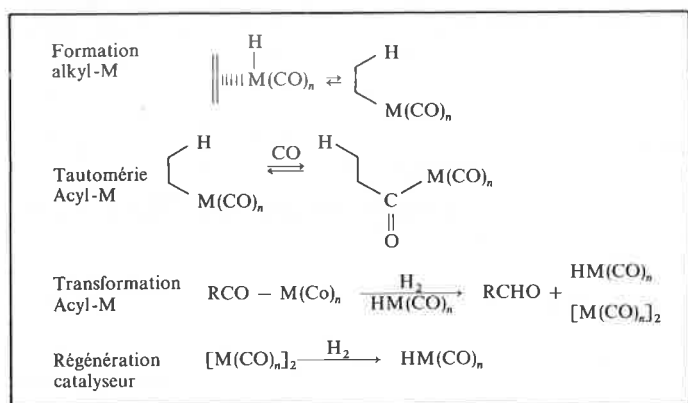


Figure 3. Séquence de la synthèse OXO.

L'examen de la première étape fait apparaître que cette synthèse est obligatoirement limitée à des oléfines substituées ou des molécules non saturées (les butadiènes donnent des composés  $\pi$ -allyliques  $\text{R} \text{---} \text{M}$ ) et les acétylènes donnent des composés vinyliques,  $\text{M} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{M}$ .

L'extension de la réaction de carbonylation nécessite donc :

- d'une part le développement de méthodes nouvelles permettant la formation de composés Alkyl-M ou Organo-M,
- et d'autre part la découverte d'autres réactions, voire transformations, des composés Acyl-M.

### II.1.1. Synthèses de composés Organo-M

Au cours de la dernière décennie, les recherches concernant la réactivité de différents complexes métalliques de faibles valences ont révélés que ces derniers pouvaient intervenir dans la synthèse de composés Organo-M. Comme l'indique la figure 4 plusieurs halogénures organiques réagissent avec des composés du Pd(O), Ni(O), Co(O), Rh(I), Ir(I), pour donner les composés organométalliques correspondants.

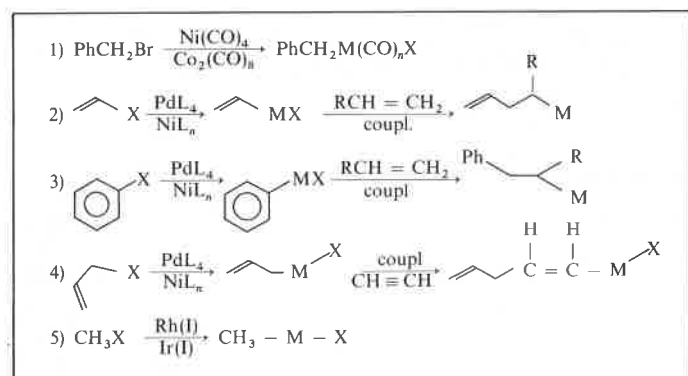


Figure 4. Synthèses composés Organo-M\*.

Le terme « addition oxydante » est couramment employé pour décrire ces transformations car effectivement l'état de valence des centres métalliques change ;  $\text{M}(\text{O}) \rightarrow \text{M}(\text{II})$  ou  $\text{M}(\text{I}) \rightarrow \text{M}(\text{III})$  au cours de la réaction. Toutefois il s'a ère que dans certains cas il s'agit de substitutions nucléophiles ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) (7) ou de réactions radicalaires en chaîne (8).

La transformation ultérieure des quatre premiers composés de la figure 4 nécessite l'emploi d'un réactif pour éliminer l'halogénure et régénérer  $\text{M}(\text{O})$ . Ces réactions peuvent donc être catalytiques en métal mais restent stœchiométriques en halogénure. Par contre, dans

\* Il est à noter que certains de ces composés peuvent participer à des réactions de « couplages » avec des oléfines ou des acétylènes pour donner des nouveaux complexes Organo-M.

le cas de l'iodure de méthyle, un cycle catalytique peut être obtenu et ceci grâce à la réaction :



Ainsi le réactif dans la synthèse de l'acide acétique à partir du méthanol, qui est illustrée dans la figure 5, est l'iodure de méthyle (7).

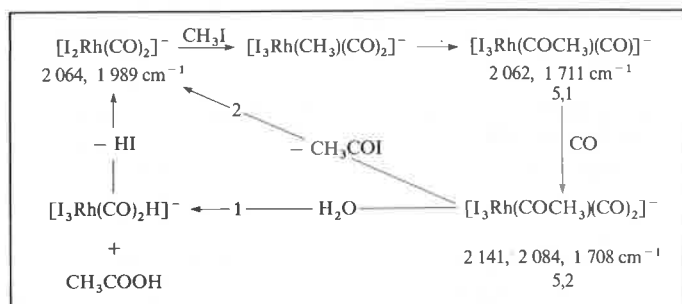


Figure 5. Synthèse d'acide acétique, d'après D. Forster (7).

Des études spectroscopiques-IR semblent indiquer que les premiers composés discernables sont les composés Acyl-M (5.1 et 5.2), l'équilibre  $\text{Alkyl-M} \rightleftharpoons \text{Acyl-M}$  serait donc en faveur de ce dernier.

La formation de l'acide acétique peut se faire, à partir du composé 5.2, de deux manières :

- soit par solvolysse suivi de l'élimination de l'acide iodhydrique (voie 1) pour donner l'acide acétique et le catalyseur,
- soit par élimination réductrice pour donner le catalyseur et l'iodure d'acétyle (voie 2).

Confirmation de cette deuxième réaction est fournie par l'observation que la carbonylation, en milieu anhydre, de l'iodure de méthyle mène à l'iodure d'acétyle (7).

### II.1.2. Évolution des espèces Acyl-M

De nombreuses observations concernant les réactions des composés Acyl-M impliquent, comme l'indique la figure 6, que ces derniers peuvent :

- réagir avec des nucléophiles pour donner des amides, des esters, des acides, des aldéhydes, des anhydrides d'acides.
- subir des éliminations réductrices pour donner des cétones, ou des halogénures d'acides.
- subir dans des cas spéciaux (Benzoyl-M), une seconde insertion de CO pour donner des acides (phényl) pyruviques (9, 10).

Quand le centre nucléophile ou le centre réactif fait partie du substrat, il est possible d'obtenir des produits cycliques :

Ainsi avec des amino- ou des hydroxy-oléfines, les lactames ou les lactones correspondants sont formés, tandis qu'avec des diènes il est possible d'obtenir des dérivés de cétones cycliques (figure 7) (11, 12) :

### II.1.3. Extension des synthèses utilisant le monoxyde de carbone.

En fonction de ces observations concernant la formation des composés Alkyl-M et la réactivité des composés Acyl-M il est possible de mieux comprendre l'extension de la « carbonylation » dans la préparation de composés d'intérêt industriel, voire pharmaceutique. Ainsi dans les synthèses de différents acides (esters) représentées dans la figure 8, les deux premières correspondent à des extensions vers des oléfines substituées d'une part et des halogénures substitués de l'autre (13, 14).

La synthèse du méthyl *t*-chrysanthémate, par Corey et ses collaborateurs (15), met en jeu la formation d'un composé  $\pi$ -allylique et sa réaction avec l'acétylène pour donner un composé méthallyl-vinyl-Ni. Ce dernier est transformé en composé Acyl-Ni, qui à son tour par réaction avec le méthanol et isomérisation donne l'ester méthyle

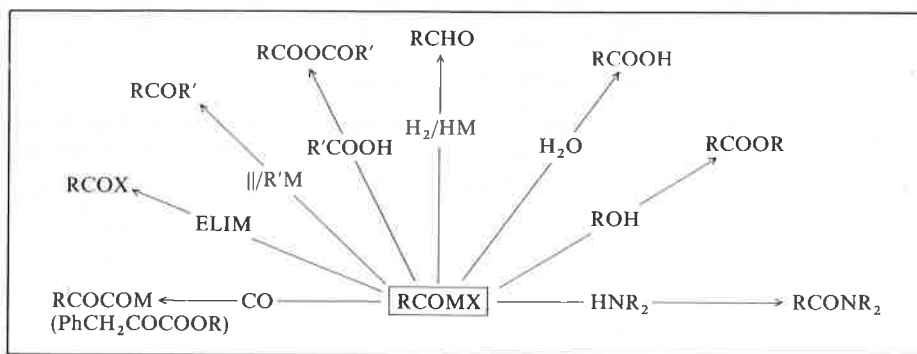


Figure 6.  
Transformations Acyl-M,1

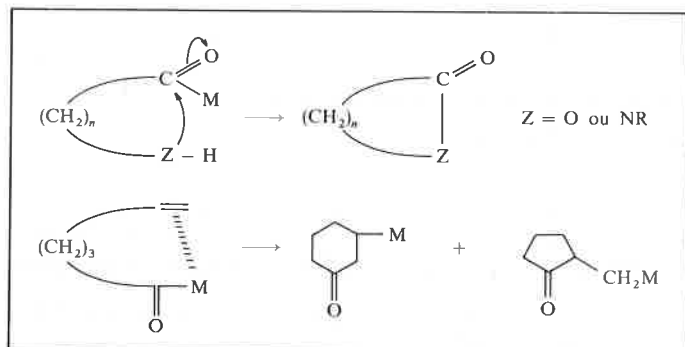


Figure 7. Transformations Acyl-M,2.

diénique conjugué en  $C_6$ . La cyclopropanation de ce dernier donne le produit désiré 8,1. Le principe réactionnel de cette synthèse rappelle celui employé par Chiusoli et ses collaborateurs (16) dans la synthèse de l'acide sorbique 8,2. Ici encore les étapes clés sont la formation du composé  $\pi$ -allylique et sa réaction avec l'acétylène et le CO pour donner un Acyl-Ni en  $C_6$ .

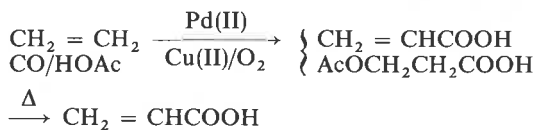
Quelques exemples de carbonylations cyclisantes sont rassemblés dans la figure 9. Dans les trois premières réactions la formation du composé Organo-M est effectuée par l'action du Pd(O) sur un halogénure aromatique ou vinylique. La présence d'un groupe nucléophile dans les substrats assure la cyclisation finale. Bien que ces réactions soient stoechiométriques par rapport à l'halogénure,

elles permettent d'accéder à des isoquinolènes, des phthalimides et des  $\beta$ -lactames (17).

La dernière synthèse, qui correspond à la transformation de l'azobenzène en acide anthranilique (18), revêt un intérêt particulier. Car, bien que le mécanisme intime de ces transformations soit mal défini, il est évident que la liaison C-H-aromatique est mise en jeu au cours de la réaction, peut-être avec formation d'un composé Aryl-Co. D'autres synthèses d'acides mettent à profit la réactivité vis-à-vis des nucléophiles d'une oléfine liée à un centre métallique. Dans le cas du système oléfine/Pd(II)/CO, illustré dans la figure 10, il a deux sites d'attaque pour le nucléophile : l'oléfine et le CO (19, 20, 21). Donc, suivant le pH, deux espèces Alkyl-M peuvent être formées :

- l'une par attaque nucléophile sur l'oléfine, pour donner le composé méthoxy Alkyl-M, 10,1,
- l'autre par attaque nucléophile sur le CO, suivi d'une tautomérisation pour donner le composé méthocarbonyl-Alkyl-M, 10,2 (19, 20, 21). Ces deux espèces peuvent évoluer respectivement vers le méthyl  $\beta$ -méthoxypropionate ou vers le diméthyl succinate. Au cours de ces réactions le Pd(II) se trouve éventuellement réduit en Pd(O).

Une synthèse catalytique de l'acide acrylique a été revendiquée (22) :



L'emploi de Cu(II)/O<sub>2</sub> assure la réoxydation du Pd(O).

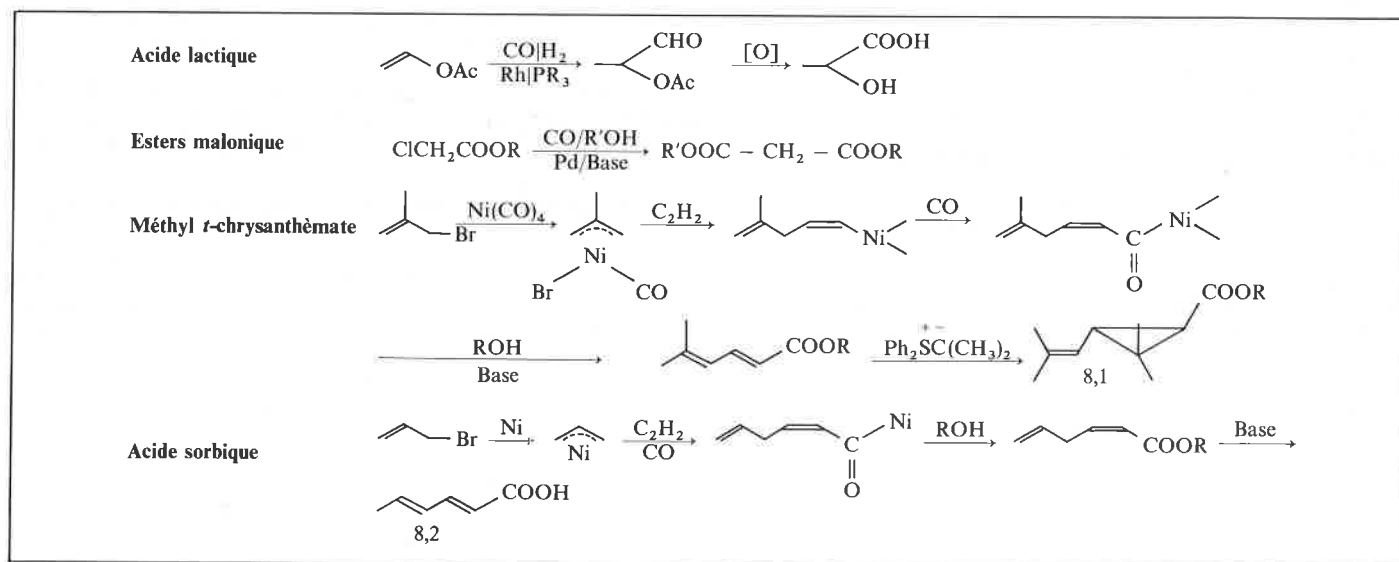


Figure 8. Extensions de synthèses CO,1.

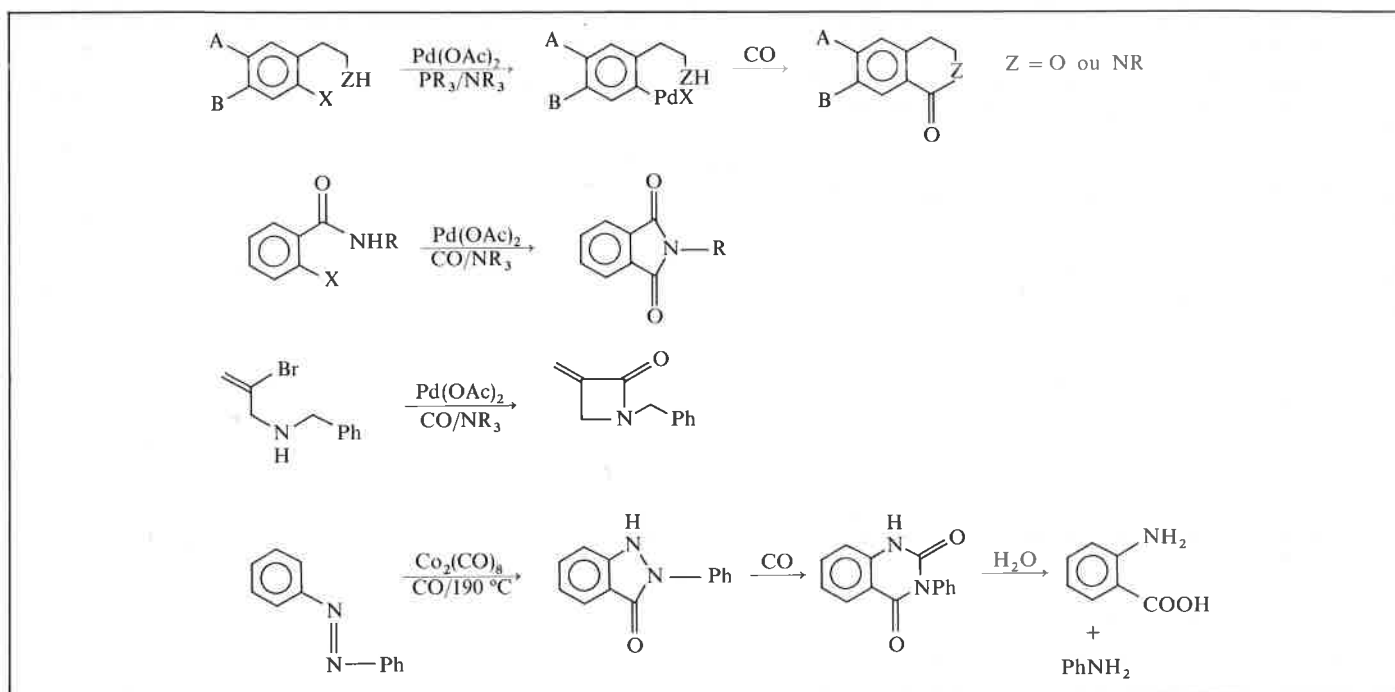


Figure 9. Extensions de synthèses CO,2.

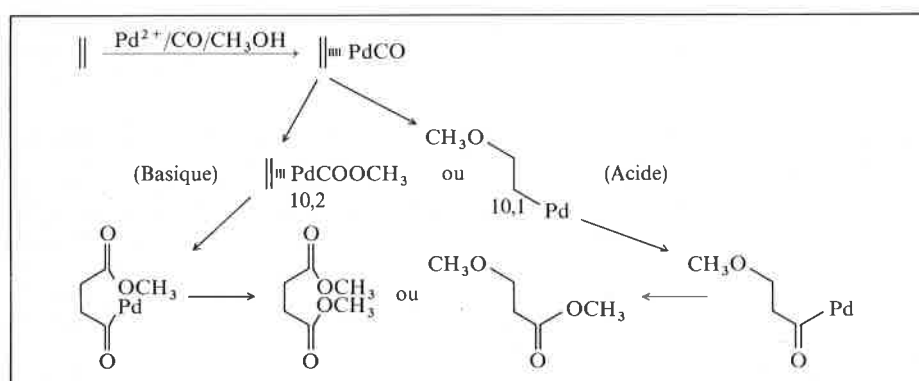


Figure 10.  
Autres synthèses d'acides.

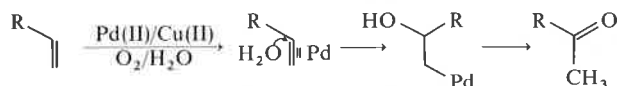
## II.2. Attaques nucléophiles sur les $\pi$ -complexes

### II.2.1. Complexes $\pi$ -oléfiniques

Le même principe d'attaque nucléophile sur un complexe  $\pi$ -oléfinique est à la base du procédé Wacker et de la transformation d'oléfines en cétones. Dans ces réactions d'hydratation/déshydrogénation le nucléophile est une molécule d'eau et le complexe hydroxy Alkyl-M subit une migration d'hydrogène pour donner :

- dans le cas de l'éthylène, l'acétaldéhyde, R = H,

- dans le cas des autres oléfines, une cétone, R = alkyle :



Une extension de ce principe réactionnel a été utilisée dans la synthèse, illustrée figure 11, d'une phéromone, l'endobrevicomine 11,3.

Deux réactions catalytiques à base de Pd sont utilisées :

- la première est le couplage carbonylant du butadiène pour donner

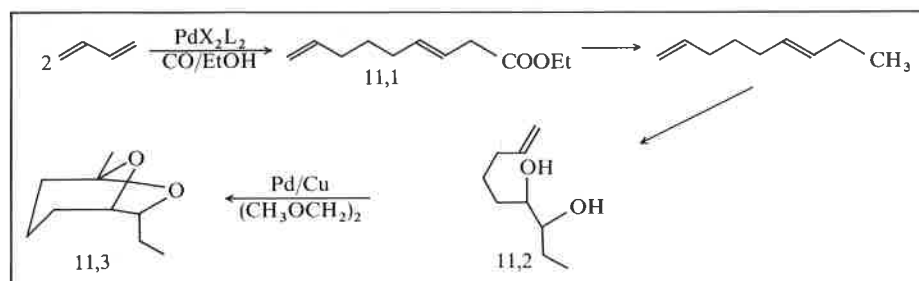
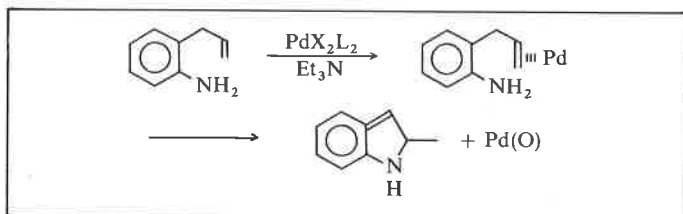


Figure 11.  
Synthèse de l'endo-brevicomine (23).

l'ester en C<sub>9</sub>, 11,1, qui à son tour est transformé par des réactions classiques en diol 11,2,

• la deuxième, une réaction du genre Wacker interne, s'effectue en milieu anhydre (diméthoxyéthane) en présence de Pd/Cu, et mène directement au produit 11,3.

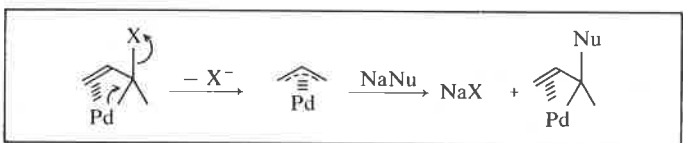
D'autres nucléophiles « internes » peuvent participer à ce genre de réaction. C'est ainsi que des indoles sont formés par la cyclisation d'allylanilines :



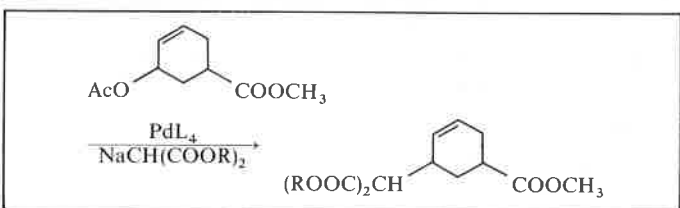
Dans cette réaction le nucléophile interne est le groupement - NH<sub>2</sub>, et le palladium se trouve sous forme réduite (Pd(O)) à la fin de la réaction (24).

### II.2.2. Composés π-allyliques

Les composés π-allyliques sont aussi susceptibles d'être attaqués par des nucléophiles. Ainsi la réaction du composé allylique (acétate d'allyle) avec le Pd(O) mène au composé π-allylique et le couplage avec le nucléophile conduit au produit et à NaX :



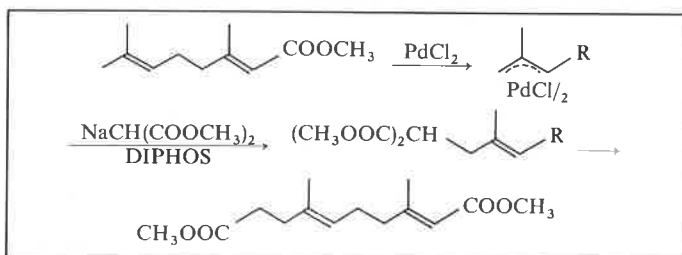
Trost (25) dans une revue sur ce sujet souligne que cette réaction se produit avec une rétention globale de la configuration. Par exemple le cyclohexénylacétate donne le diester avec la même configuration que le produit de départ :



L'intermédiaire actif de cette réaction serait la forme cationique du

complexe π-allylique  $\left[ \begin{array}{c} \text{M} \\ \text{L} \quad \text{L} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ , d'où l'importance du solvant et des ligands (diphos) employés dans cette réaction (25).

Trost (25) a utilisé ce principe réactionnel pour la synthèse de plusieurs composés, entre autres celle de la phéromone du papillon « monarch » :



Dans ce genre de réaction, la présence d'un nucléophile interne associé avec le système allylique permet, encore une fois, d'accéder à des composés cycliques. C'est ainsi que dans sa synthèse élégante de

l'ibogamine, Trost (25), a utilisé comme intermédiaire la tryptamine substituée 12,1, (figure 12) :

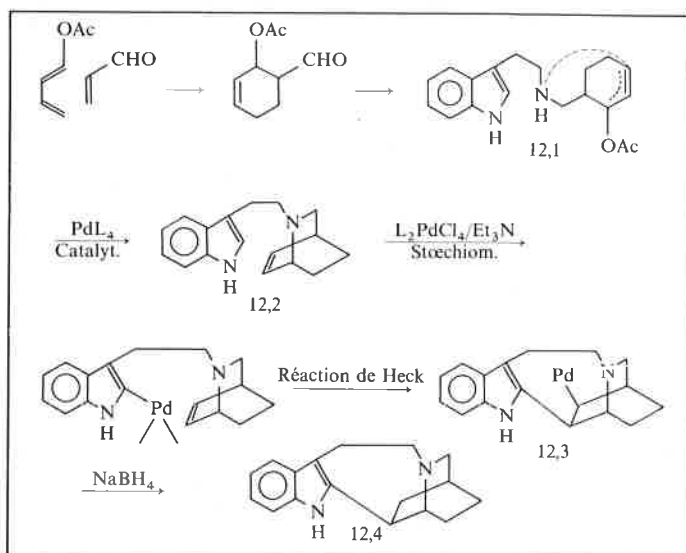


Figure 12. Synthèse de la déséthylibogamine [Trost (25)].

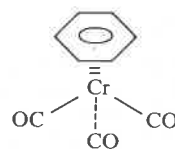
Dans la molécule 12,1 la partie cyclohexénylacétate est le précurseur pour le système π-allylique et le groupement NH de la tryptamine est le nucléophile interne. Une cyclisation catalytique, au moyen du Pd(O), permet donc d'élaborer le système bicyclique 12,2.

Le palladium intervient aussi dans une réaction stœchiométrique (du genre arylation de Heck, voir section II.2.4.) qui permet la formation de la liaison C-C entre le noyau indolique et le système bicyclique. Le clivage de la liaison C-Pd dans le composé organopalladié ainsi formé, 12,3, s'effectue au moyen de borohydrure de sodium.

La stéréosélectivité de cette synthèse est assurée par le système π-allylique, mais d'autres composés organométalliques peuvent être utilisés pour effectuer des réactions stéréospécifiques.

### II.2.3. Composés π-arène, π-diène

La structure même des composés π-(arène) M(CO)<sub>3</sub> :



est telle que toute attaque directe d'un réactif sur la partie arène doit se faire sur la face opposée au trépied (Cr(CO)<sub>3</sub>) (26). Il en est de même pour certains autres π-complexes, tels que les π-(diène)Fe(CO)<sub>3</sub>. Ceci permet donc d'effectuer des transformations stéréospécifiques, telles que celles illustrées dans la figure 13.

Dans le premier exemple, Dabard et ses collaborateurs (27) utilisent le groupement Cr(CO)<sub>3</sub> pour assurer la formation stéréosélective de la liaison C-H par la réduction (NaBH<sub>4</sub>) d'un π-(indanone)Cr(CO)<sub>3</sub>.

Dans les deux autres exemples, Knox et ses collaborateurs (28) se servent du groupement Fe(CO)<sub>3</sub> pour assurer la formation stéréosélective de la liaison C-C dans l'acylation de systèmes π-(butadiène)Fe(CO)<sub>3</sub>. Les composés acyles ainsi obtenus sont transformés ultérieurement en alcools diéniques (des phéromones).

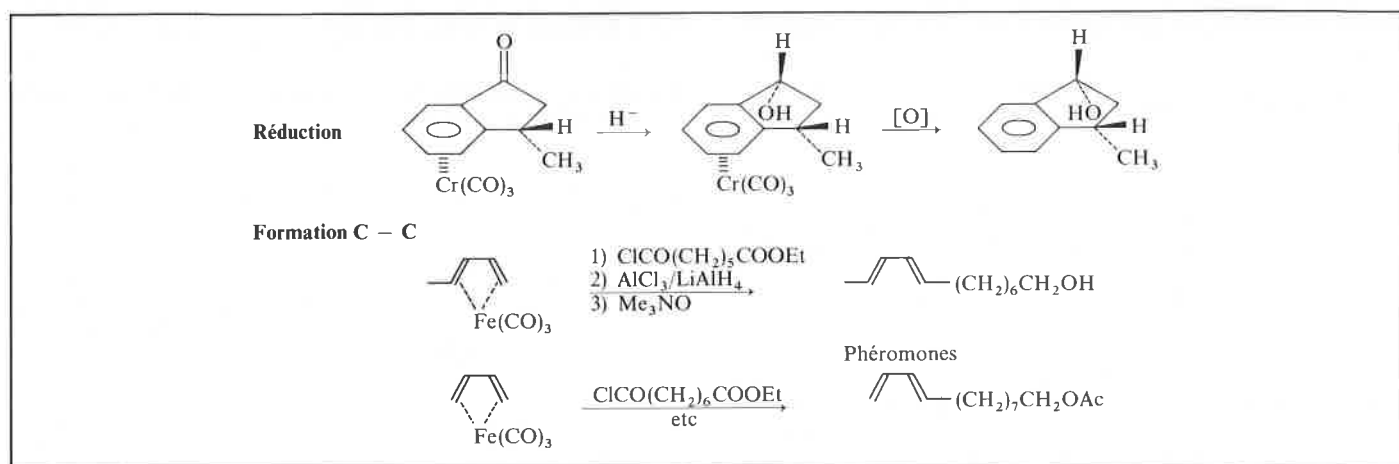
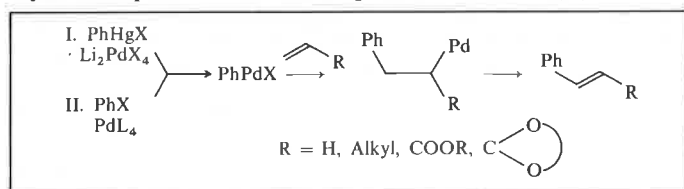


Figure 13. Synthèses stéréospécifiques au moyen de complexes- $\pi$ .

Un inconvénient de ce genre de synthèse réside dans la nécessité de détruire les complexes (souvent par oxydation du centre métallique) afin d'accéder aux composés organiques désirés. Ceci limite donc les possibilités d'application de ces réactions.

#### II.2.4. Formation de liaisons C - C, réactions de Heck.

Parmi les autres méthodes de formation de la liaison C - C, il faut rappeler celles de Heck (29). Effectivement il avait d'abord constaté la formation d'aryloléfines dans la réaction entre les composés arylmercuriques et les oléfines en présence de sels Pd(II) :



Il a, ensuite, démontré que ces mêmes composés pouvaient être obtenus directement à partir d'arylhalogénures au moyen de composés de Pd(O) et d'une base,  $\text{NR}_3$ . Ceci permet d'éviter les inconvénients associés aux composés organomercuriques. Cette réaction fut appliquée à plusieurs oléfines substituées, à des esters, des acides, des acétals et des cétales  $\alpha, \beta$  non saturés et des halogénures vinyliques (29).

Cette réaction a été peu exploitée, cependant, elle permettrait éventuellement de remplacer des réactions stœchiométriques par une réaction catalytique. De ce fait, elle suscite un renouvellement d'intérêt. C'est ainsi que Trost l'a utilisé dans sa synthèse de l'ibogamine (figure 12) ainsi que d'autres chercheurs dans la synthèse directe de cétones et d'aldéhydes à partir d'énols acétates (figure 14) (30, 31, 32).

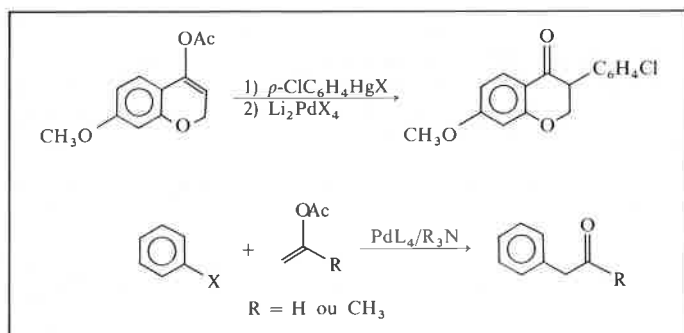


Figure 14. Synthèse de cétones (aldéhydes).

### II.3. Autres matières premières

Les synthèses qui ont été traitées jusqu'à présent aboutissent à la formation de liaisons C - H, C - C, C - O, C - N parfois stéréospécifiquement. Toutefois les matières premières étaient le plus souvent des dérivés du pétrole. La conjecture actuelle provoque une renaissance d'intérêt dans l'exploitation des oxydes de carbone non seulement comme matières premières mais aussi comme seule source de carbone dans la synthèse d'intermédiaires industriels (1).

Du point de vue pratique, et industriel, plusieurs brevets et publications concernent :

- la transformation directe du monoxyde de carbone en molécules en  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  telles que : l'éthylène, le propylène, l'éthylène glycol, le diméthylxalate, l'acétonitrile, le propylène glycol (33, 34, 35, 36, 37).
- le remplacement éventuel du CO par le  $\text{CO}_2$  dans la synthèse d'hydrocarbures et de composés oxygénés en  $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$  (38, 39).

Du côté des recherches fondamentales plusieurs études concernent :

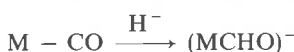
- la réactivité des complexes  $\text{M}_n(\text{CO})_m$  envers des nucléophiles ( $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$ );
- la synthèse et la réactivité de complexes du dioxyde de carbone  $\text{M}(\text{CO}_2)$ .

Ces travaux visent :

- d'une part, une meilleure compréhension des mécanismes de formation de composés en  $\text{C}_1$  et de la formation de la liaison C - C.
- et d'autre part, une connaissance plus approfondie de la chimie de  $\text{CO}_2$ , en particulier de déterminer si celle-ci est indépendante de celle du CO ou si elle est régie par la réaction de conversion du gaz à l'eau ?

#### II.3.1. Les réactions des complexes $\text{M}_n(\text{CO})_m$ avec les hydrures

Il a été démontré que le ligand CO peut être transformé en ligand formyle sous l'action d'hydrures ( $\text{MHBR}_3, \text{MHBH}_3$ ) (40-46) :

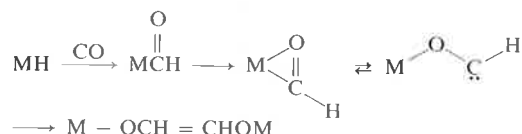


Les composés formyles évoluent toujours sous l'action d'hydrures, vers des composés hydroxyméthyles et méthyles :



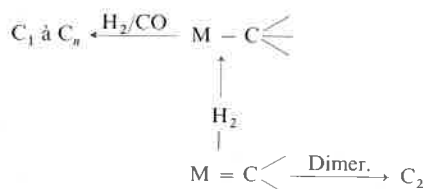
En fonction de l'affinité du centre métallique pour l'oxygène une tautomérie  $\text{M} - \text{C}(\text{O}) \rightleftharpoons \text{M} - \text{O}(\text{C})$  ( $\text{M} = \text{U}, \text{Zr}, \text{Nb}$ ) est possible (47, 48). Cette transformation se ferait par l'intermédiaire d'une

espèce carbénoïde, qui peut évoluer entre autres vers un dimère :



Avec des hydrures plus puissants, Masters (49) a observé qu'une certaine proportion des ligands CO des hexacarbonyles  $\text{M}(\text{CO})_6$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ , étaient transformés en éthylène. Des espèces carbénoïdes,  $\text{M} = \text{CH}_2$ , pourraient également intervenir dans ces réactions.

Bien qu'elles soient réalisées au moyen d'hydrures ( $\text{H}^-$ ) ces transformations pourraient servir de modèles pour certaines étapes de la synthèse Fischer-Tropsch. Ainsi les composés  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_n$  auraient leurs origines dans des espèces MC, tandis que les composés  $\text{C}_2$  pourraient être formés à partir d'espèces carbénoïdes :



### III. Conclusions

Il ressort de la présente analyse que la chimie organométallique a contribué largement au développement de la chimie fine. Ainsi, comme l'illustre la figure 15, l'étude de la chimie de divers composés organométalliques a mené à une meilleure compréhension de certains mécanismes réactionnels et à la découverte de nouvelles réactions. Certaines de ces réactions ont pu être développées en synthèses spécifiques, et parfois stéréospécifiques, de composés d'intérêt industriel.

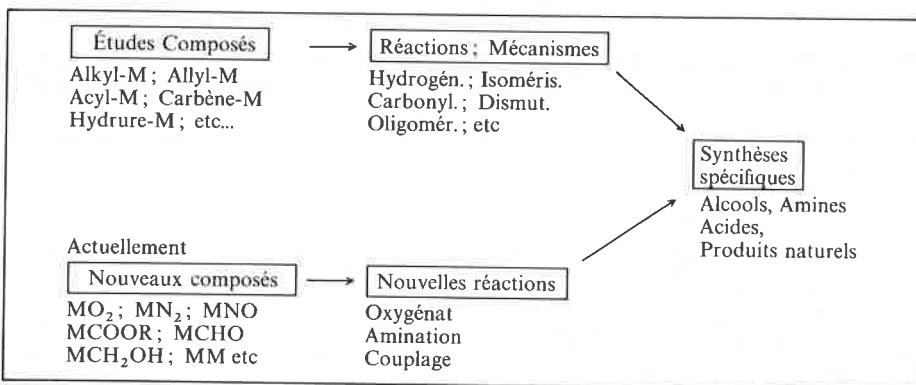


Figure 15. Contribution de la chimie organométallique.

### IV. Évolution de la catalyse

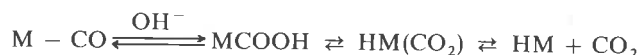
L'évolution de la catalyse se fera, entre autres, selon celles des matières premières, des nouvelles réactions découvertes et des produits cibles.

En ce qui concerne les matières premières, une diversification sera souhaitable pour permettre de pallier à certaines contraintes économiques. Ainsi mis à part l'exploitation de CO,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et d'autres molécules en  $\text{C}_1$  (1), il faudra prendre en considération d'autres matières premières telles que :

- le carbone fossile : les composés excédents léger et lourd (coupe  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , butadiène, vinylocyclohexène, goudrons, charbons, etc...).
- le carbone renouvelable : les composés agrochimiques (la biomasse, sucres, amidons, lignine, etc...).
- les produits naturels :  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ .

#### II.3.2. Réaction $\text{M}_n(\text{CO})_m$ avec $\text{OH}^-$

Le ligand CO est transformé par le nucléophile  $\text{OH}^-$  en composé hydroxycarbonyle : (50, 51)



Pettit et ses collaborateurs (50) ont démontré que cette réaction est réversible et qu'en fonction du milieu réactionnel le composé hydroxycarbonyle peut évoluer, soit vers un carbonyle et  $\text{OH}^-$ , soit vers le  $\text{CO}_2$  et un hydrure.

Les composés hydroxycarbonyles sont donc des intermédiaires communs aux chimies du CO et du  $\text{CO}_2$ . Car effectivement le  $\text{CO}_2$  réagit avec certains hydrures métalliques pour donner soit des composés hydroxycarbonyles soit de formiates (52, 53, 54) :



Le rôle précis de ces différentes espèces dans la transformation du  $\text{CO}_2$  reste à définir. Toujours est-il que le  $\text{CO}_2$  peut remplacer le CO dans la synthèse de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOMe}$ ,  $\text{HCONR}_2$  (1).

Actuellement les recherches poursuivies dans le domaine de la chimie organométallique concernent la synthèse et la réactivité de nouveaux complexes (M-oxygène, M-azote, etc...). Ceci afin de réaliser des nouvelles réactions telles que l'oxygénation et l'amination directe d'une molécule et des nouvelles synthèses spécifiques.



lactique, les parfums, les produits pharmaceutiques, les polyamides, les polyesters, etc...).

Ce sont aussi des substances qui sont à présent chères ou pour lesquelles les synthèses actuelles présentent, par la formation de déchets ou de produits secondaires, des inconvénients (par exemple, l'acide glycolique, l'acide malonique, les acides aminés, l'aniline, le résorcinol, etc...).

La présente analyse a fait ressortir le rôle joué par la chimie organométalliques dans l'épanouissement de la catalyse. Toutefois il

est à prévoir que la chimie inorganique et surtout la biochimie joueront un rôle croissant dans son évolution. C'est ainsi qu'aujourd'hui, d'une part les catalyseurs hétérogènes permettent la fonctionnalisation directe de certains alcanes et d'autre part les catalyseurs biochimiques permettent l'activation des produits naturels ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ). Par ailleurs la stéréosélectivité des réactions s'accroît lorsque l'on considère successivement les catalyseurs hétérogènes, homogènes et biochimiques. Il est donc souhaitable de renforcer les échanges de concepts entre les trois disciplines afin de stimuler l'évolution de la catalyse vers des synthèses « sur mesure ».

## Bibliographie

- (1) Pour une discussion plus détaillée de la chimie du CO voire R.P.A. Sneed, *L'actualité chimique*, 1979, 1 (Janv.), 31, 1979, 2 (Fév.), 22.
- (2) B. Cornils, R. Payer et K. C. Traenckner, *Hydrocarbon Processing*, 1975, June, p. 83.
- (3) W.S. Knowles, M.J. Sabacky et B.D. Vineyard, *Chem. Comm.*, 1972, p. 10.
- (4) Organic Syntheses via Metal Carbonyls (Volume II), Editeurs I. Wender et P. Pino, J. Wiley and Sons, New York, 1977.
- (5) K. Noack et F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 10, 101.
- (6) R.F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press 1974.
- (7) D. Forster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 846.
- (8) J.A. Labinger, A.V. Kramer et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 7908.
- (9) R. Perron, Rhône-Poulenc S.A., Ger. Offen., 2.600.541.
- (10) H. des Abbayes et A. Buloup, *Chem. Commun.*, 1978, 1080.
- (11) J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1970.
- (12) P. Pino, F. Piacenti et M. Bianchi dans 4.
- (13) Monsanto, G.B., 1.494.604.
- (14) ANIC, F.R., 2.381.738.
- (15) E.J. Corey et M. Jautelat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3912.
- (16) G.P. Chiuosoli et L. Cassar dans 4.
- (17) M. Mori, K. Chiba et Y. Ban, *Heterocycles*, 1977, 6, 1841 et M. Mori, K. Chiba, M. Okita et Y. Ban, Abstract n° C 37, IXth Internat. Conf. Organometal. Chem., Dijon, 1979.
- (18) S. Murahashi et S. Horie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 4816.
- (19) J.K. Stille, L.F. Hines, R.W. Fries, P.K. Wong, D.E. James et K. Lau, *Homogeneous Catalysis-II, Advances in Chemistry Series*, n° 132, Amer. Chem. Soc., Washington D.C. 1974.
- (20) D.M. Fenton et P.J. Steinwand, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 2034.
- (21) D.E. James et J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 1810.
- (22) Union Oil, USP, 3.381.030.
- (23) N.T. Byrom, R. Grigg et B. Kongkathip, *Chem. Commun.*, 1976, p. 216.
- (24) L.S. Hegedus, G.F. Allen et E.L. Waterman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 2674.
- (25) B.M. Trost, *Tetrahedron*, 1977, 33, 2615.
- (26) R.P.A. Sneed, *Organochromium Compounds*, Academic Press, 1975.
- (27) G. Jaouen et R. Dabard, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1015.
- (28) G.R. Knox, Abstract n° C 44, IXth Internat. Conf. Organometal. Chem., Dijon, Septembre 1979.
- (29) R.F. Heck, *Annals, New York, Acad. Sci.*, 1977, 295, 201.
- (30) R. Saito, T. Isumi et A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, 46, 1776.
- (31) I. Arai et G.D. Daves Jr., *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 21.
- (32) B. Béguin, B. Denise et R.P.A. Sneed, résultats inédits.
- (33) M. Ichikawa, *Chem. Commun.*, 1978, p. 566.
- (34) Union Carbide, US, 4.115.433 et US, 4.115.428.
- (35) Monsanto, G.B., 1.497.649.
- (36) D.M. Fenton et P.J. Steinwand, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 701.
- (37) Atlantic Richfield, DE, 2.351.085 et 2.721.734.
- (38) A. Ya. Rozovskii, Yu. B. Kagan, G.I. Lin, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, L.G. Liberov et A.N. Bashkirov, *Kin. i Kat.*, 1976, 17, 1314.
- (39) Y. Inoue, Y. Sasaki et H. Hashimoto, *Chem. Commun.*, 1975, p. 718. Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki et H. Hashimoto, *Chem. Letters, Japan*, 1976, p. 863.
- (40) J.R. Sweet et W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 1979, 173, C9.
- (41) W. Tam, W. Wong et J.A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1589.
- (42) C.P. Casey, M.A. Andrews et J.E. Rinz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 741.
- (43) P.M. Treichel et R.L. Shubkin, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1328.
- (44) S.R. Winter, G.W. Cornett et E.A. Thompson, *J. Organometal. Chem.*, 1977, 133, 339.
- (45) K.V. Darst et C.M. Lukehart, *J. Organometal. Chem.*, 1979, 171, 65.
- (46) J.A. Labinger, K.S. Wong et W.R. Scheidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 3254.
- (47) J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, C.S. Day et V.W. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 7112.
- (48) J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner et J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2716.
- (49) C. Masters, C. van der Woude, J.A. van Doorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1633.
- (50) N. Grice, S.C. Kao et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 1627.
- (51) C.P. Casey, M.A. Andrews et J.E. Rinz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 741.
- (52) M.E. Volpin et I.S. Kolomnikov, *Organometallic Reactions*, Vol. 5, Eds E.I. Becker et M. Tsutsui, Publ. Wiley Interscience, New York, 1975.
- (53) G. Speier, A. Simon et L. Marko, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1977, 92, 169.
- (54) B. Béguin, B. Denise et R.P.A. Sneed, résultats inédits.