

Apports de la spectrométrie de masse tandem pour la compréhension de la réactivité de processus organométalliques

Professeur Yves GIMBERT

DCM Département de Chimie Moléculaire, UMR 5250, CNRS, Université Grenoble-Alpes

(titre complet : *Apports de la spectrométrie de masse tandem pour la compréhension de la réactivité de processus organométalliques par réactions ions-molécules à travers deux exemples : comportement des réactifs polaires R–Li vis à vis de l'eau, et effets de ligands en chimie de coordination*)

Les composés R–Li sont très utilisés en tant que bases fortes ou nucléophiles pour diverses réactions de synthèse organique. Cependant, à cause de leur caractère très polaire, leurs conditions d'emploi sont strictes. Les solvants utilisés doivent être parfaitement anhydres et les réactions menées sous atmosphère inerte afin d'empêcher la protonolyse de l'organolithien. Ces dernières années, quelques études ont montré qu'il était néanmoins possible de réaliser certaines réactions en présence d'eau et d'air. Ces observations sont intrigantes, laissant envisager l'utilisation de solvants non conventionnels protiques conservant la réactivité d'un R–Li. Nous présenterons dans ce travail les premières expérimentations en phase gaz impliquant un amidure de lithium en présence de LiCl et d'eau en utilisant un spectromètre de masse modifié.

Un deuxième exemple concerne la mise au point d'une nouvelle méthode de classification des effets électroniques des ligands, qui s'affranchisse des limitations/imprécisions de la méthode infrarouge très communément utilisée. Pour ce faire, a été développée une nouvelle approche expérimentale reposant sur la détermination de l'énergie de dissociation d'un ligand thermomètre, le monoxyde de carbone, lié à un métal connu pour sa capacité à assurer de la rétrodonation et/ou à se polariser au contact de métaux cationiques ($L-M-CO \rightarrow L-M + CO$). Nous avons travaillé sur un complexe d' $Au^{(I)}$ qui positionne le ligand d'intérêt en *trans* du ligand thermomètre, géométrie optimale pour la transmission d'effets électroniques tout en minimisant la contribution stérique au voisinage du CO.