

La catalyse organométallique

La catalyse organométallique est un procédé important dans l'industrie et dans les laboratoires. La catalyse évite des augmentations de température pour des réactions qui ne fonctionnent pas à basse température. L'énergie d'activation est plus basse avec un catalyseur que sans catalyseur.

La catalyse hétéro- et homogène

La catalyse homogène: le catalyseur reste dissous dans la solution avec les réactifs.

La catalyse hétérogène: le catalyseur n'est pas dans la même phase que les réactifs.

Si on compare les avantages et désavantages d'un contre l'autre:

	<u>Homogène</u>	<u>Hétérogène</u>
Séparation:	difficile	facile
Mécanisme:	facile	difficile
Propriétés:	conditions douces, réactions sélectives, peut être modifié	conditions vigoureux, réactions non-sélectives, ne peut pas être modifié

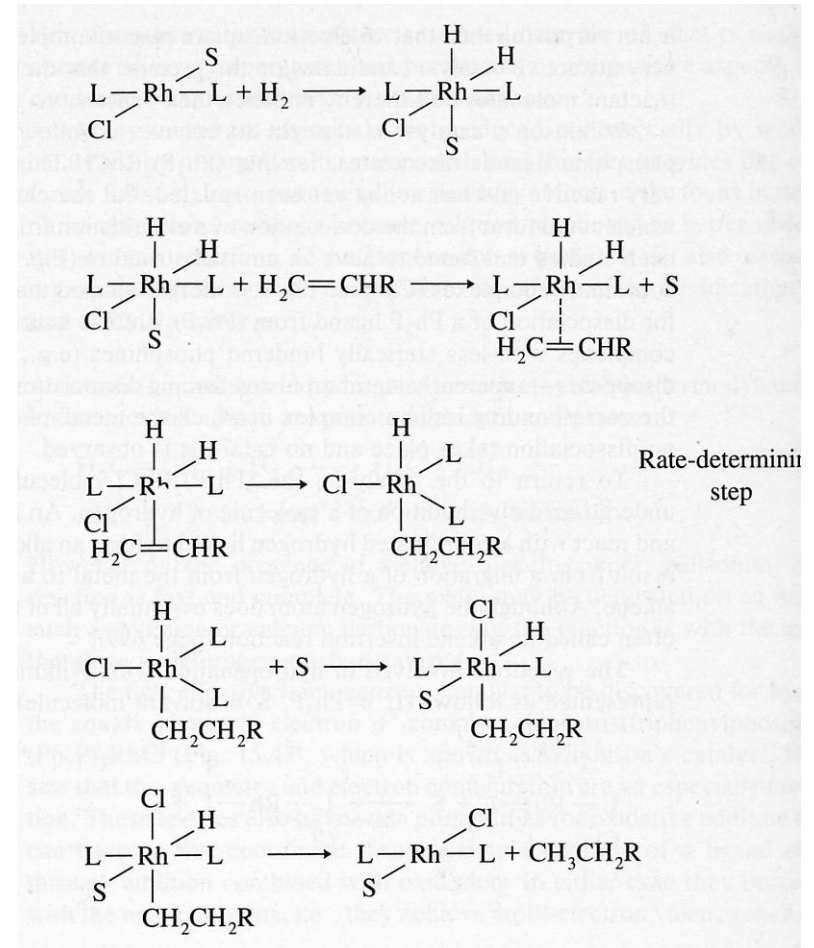
Les métaux de transitions

Pourquoi utiliser les métaux de transitions au lieu des catalyseurs traditionnels comme H^+ , OH^- , Al^{3+} , etc?

- 1. Une variété de ligands peut coordonner les TMs:*
 - Les ligands L et X, liaisons σ et π entre M et L, l'haptacité flexible, les énergies des liaisons M-L sont modérées, ce qui permet la formation et rupture des liaisons.
- 2. Une variété d'état d'oxydation sont disponible:*
 - L'addition oxydative et l'élimination réductrice sont critiques aux cycles catalytiques, par conséquent les processus rédox sont importants.
- 3. Les métaux de transitions ont une variété de géométrie de coordination.*
 - Souvent l'isomérisation est nécessaire avant que les procédés de add. ox. et élim. réd. peuvent se produire (eg., ER en cis).
- 4. Les propriétés des métaux peuvent être préciser avec les ligands.*

Hydrogénation des alcènes

Le catalyseur de Wilkinson a été développé par John Osborne en 1965.

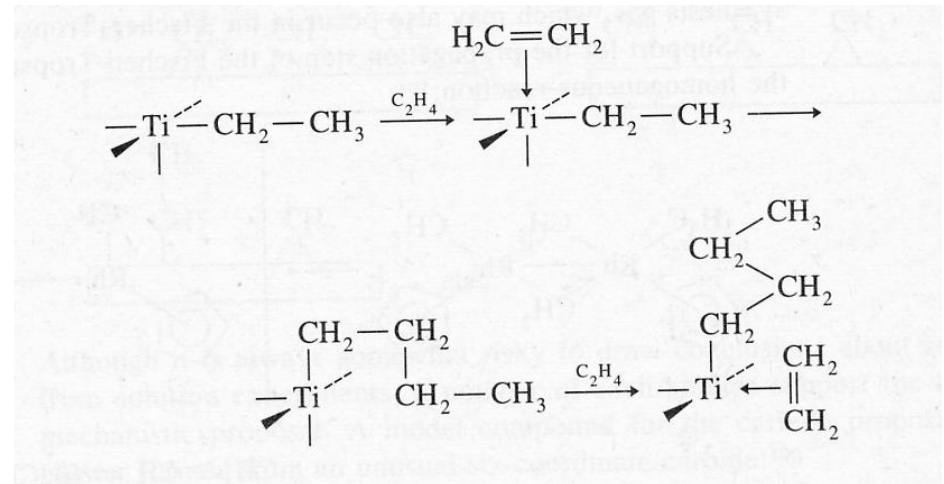


Hydrogénation des alcènes

Le cycle catalytique nous laisse visualiser ces réactions et les mécanismes mieux.

La polyéthylène: catalyseur de Ti

Le catalyseur Ziegler-Natta est hétérogène et est formé du TiCl_4 avec le AlEt_3 pour former un matériel fibreux. Ça fonctionne par un mécanisme semblable à celui du catalyseur de Wilkinson, mais avec transfert d'alkyle au lieu de hydrure.

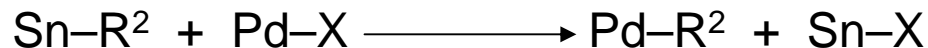


Les réactions de Stille: le cycle catalytique

La réaction de Stille est catalytique en Pd avec une forme active de Pd(0). Les réactifs typiques sont le Pd(PR₃)₄ ou PdCl₂(MeCN)₂ (réduit *in situ*).

- L'étape limitante est la transmétallation, alors les groupes R² sur Sn peuvent avoir des β-hydrogènes car les étapes suivantes sont rapides.

Transmétallation sur le catalyseur



- l'état de transition contient quatre centres; le transfert de R se fait avec conservation de configuration.
- l'équilibre est favorisé thermodynamiquement de gauche à droite si l'électronégativité de Pd est plus grande que celle de M (souvent du groupe principal).

Li	0.98	Ni	1.91	B	2.04
Na	0.93	Pd	2.20	Al	1.61
Mg	1.31			Zn	1.65
				Sn	1.96

- Les d'organo-lithium et magnésium sont les plus réactifs envers la transmétallation, mais souvent ils réagissent avec les complexes par des addition ou abstraction nucléophilique.

Transmétallation avec Pd et Sn

Transmétallation avec Pd

Stille, *Angew. Chem. I.E.E.*, 1986, **25**, 508.

Composés de Sn

- facilement synthétiser (commercial)
- liaison Sn–C stable (50 kcal/mole), résistant aux réactifs oxydants et réducteurs
- compatible avec plusieurs groupes fonctionnels.
- relativement insensible à l'air et l'humidité.

Transmétallation avec Pd et Sn

1. La plupart des organobromures et iodures vont coupler avec les organoétains. (par contre, pas d'hydrogènes sur les carbones sp^3)

La transfère préférentielle des groupes sur l'étain existe:



Les groupes méthyles ou *n*-butyles font parti des groupes non-transférables.

2. $R-X$ réagit dans la présence de CO pour donner l'acyl R