

Synthèse organique et chimie de composés d'éléments non transitionnels et de métaux de transition

(A. Burger et B. Michel)
burger@unice.fr

Littérature :

Didier Astruc « Chimie organométallique et catalyse » (2013) edp Sciences

Robert H Crabtree « The Organometallic Chemistry of the Transition Metals » (2009) Wiley-Blackwell

Ei-ichi Negishi « Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis » (2003) Wiley-interscience

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/orgmetal.htm>

Amatore, C. & Jutand, A. Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.* **33**, 314–321 (2000).

Amatore, C., Le Duc, G. & Jutand, A. Mechanism of Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reactions: Multiple and Antagonistic Roles of Anionic 'Bases' and Their Counteranions. *Chem. Eur. J.* **19**, 10082–10093 (2013).

Chapitre 2 : Métaux de transition et synthèse organique

A) Formation de liaisons C-C et C-Hét

- I) Généralités
- II) Réactions catalysées (Palladium, Nickel, Co)
 - 1) Réaction de Negishi
 - 2) Réaction de Stille
 - 3) Réaction Suzuki
 - 4) Réaction Sonogashira
 - 5) Réaction de Heck
 - 6) Réaction de Buchwald-Hartwig
 - 7) Complexes π -allyliques (Tsuji-Trost)
 - 8) Insertion de CO
 - 9) Procédé Wacker
 - 10) Couplage oxydant d'alcynes : formation de produits cycliques et hétérocycliques (Volhardt)

Chimie du Métaux de transition

1																	18
H 2,2																	He 2
Li 1	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne 10
Na 0,93	Mg 1,3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar 18
K 0,82	Ca 1	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,7					Br 3,0	Kr 36
			Zr 1,3		Mo 2,2		Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7		Sn 2,0			I 2,7	Xe 54


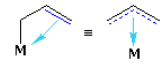
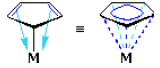
Z = Pd, Ni, Co,
Rh, Ru, Mo, etc

$\delta^- \delta^+$
C-Z \neq C-Li, C-MgX

→ Chimie différente

Généralités sur les métaux de transition

Les différents types de ligands

Covalent Groups 1-electron donors (accepteur d' 1 électron)	Coordinate Ligands 2-electron donors (neutre)	Combination Ligands n-electron donors
F, Cl, Br, I H (hydride) R- or Ar- RCO- (acyl) RO- or RCO ₂ - R ₂ N-	R ₃ P: (phosphine) R ₃ N: R ₂ O CO R ₂ C=CR ₂ RC≡CR	<p>1-electron </p> <p>3-electron </p> <p>5-electron </p>

Ex : PdCl₂(PPh₃)₂ Pd²⁺, complexe à 16 e⁻

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/orgmetal.htm>

Géométrie des complexes



tetrahedral



square planar

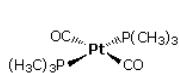


octahedral



trigonal bipyramidal

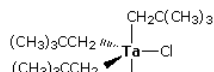
exemples



Pt(0) 18 electrons



Re(VII) 14 electrons



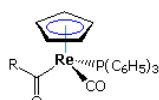
Ta(V) 10 electrons



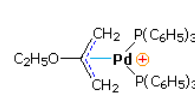
Pd(II) 16 electrons



Ti(IV) 16 electrons



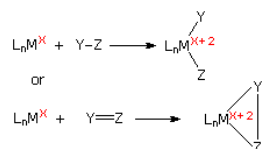
Re(II) 17 electrons



Pd(II) 16 electrons

Some Typical Reactions of Transition Metal Complexes

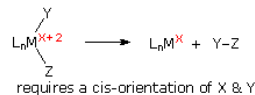
Oxidative Addition



Favoring Factors

electron rich metals
 coordinative unsaturation
 small ligands

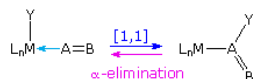
Reductive Elimination



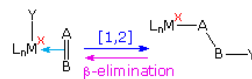
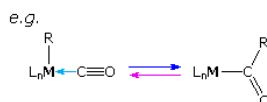
Favoring Factors

electron deficient metals
 high metal oxidation state
 strong Y-Z bond
 large ligands (e.g. Ph₃P)
 high coordination

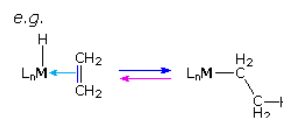
Insertion Elimination



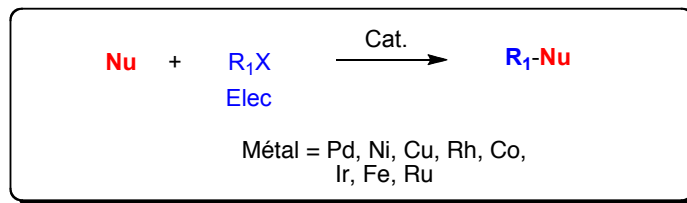
CO gives only 1,1-insertion



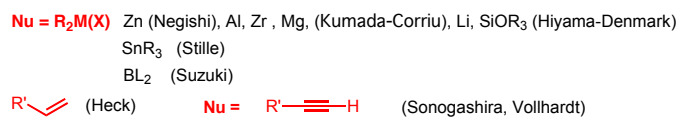
ethylene gives only 1,2-insertion



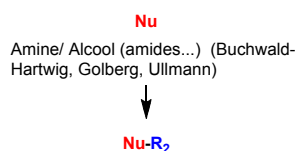
Réactions principales de couplage C-C, C-N,
C-O catalysées par les métaux de transition



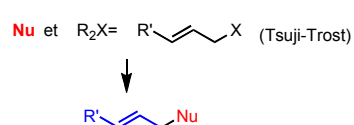
Formation C-C ($\text{R}_1\text{-R}_2$ et trimérisation alcyne)



Formation C-N, C-O



Formation C-C, C-N, C-O



Prix catalogue 2009

1																	18				
H 2,2																	He				
Li 1	Be 1,6															B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
Na 0,93	Mg 1,3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar				
K 0,82	Ca 1	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,7							Br 3,0	Kr		
			Zr 1,3	Mo 2,2	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	Sn 2,0							I 2,7	Xe			

CoOAc₂: 1 kg 86 € CuOAc₂: 1 kg 62 €
 FeCl₃: 1 kg 20€ NiOAc₂: 1 kg 54 €
 RuCl₃: 10 g 193 € PdOAc₂: 5 g 171 €
 IrCl₃: 5 g 278 € RhCl₃: 5 g 633 €

Le Palladium en synthèse organique

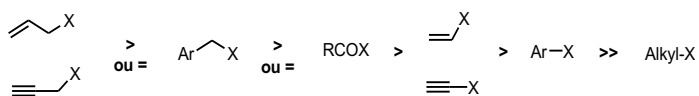
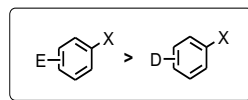
 Pd^0 : (Kr) $4d^{10}$ Pd^0 : nucléophile Pd^{2+} : électrophile

Géométrie : tétraédrique

plan carré

 PdOAc_2 : 5 g 171 €

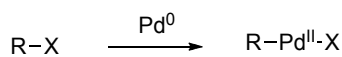
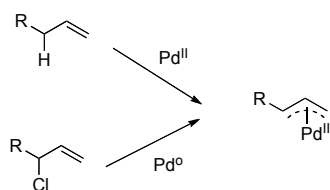
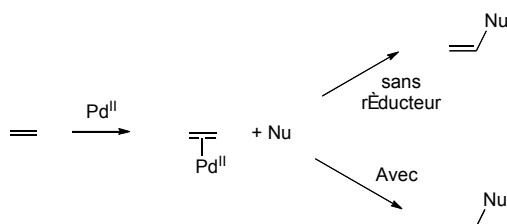
→ catalyseur

Réactivité des complexes de $\text{Pd}(0)$, ex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ I > OTf, Br > Cl > OZ > NZ₂... $\text{Pd}-\text{C} \neq \text{Mg}-\text{C}$ ou $\text{Li}-\text{C}$ 

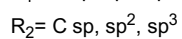
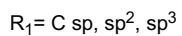
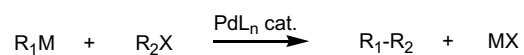
Compatible : cétone, ester, amide, même des aldéhydes...

Principaux types de réaction impliquant des complexes de Pd

- Addition oxydante (Heck, Negishi, Stille, Suzuki, Buchwald Hartwig)

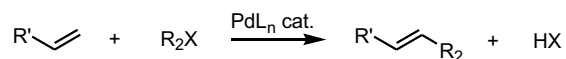
- Complexe π -allyl-Pd (Tsuji-Trost)- Complexe π -alcène-Pd^{II} (procédé Wacker)

Réactions principales de couplage C-C catalysées par Pd(0) impliquant une étape d'addition oxydante

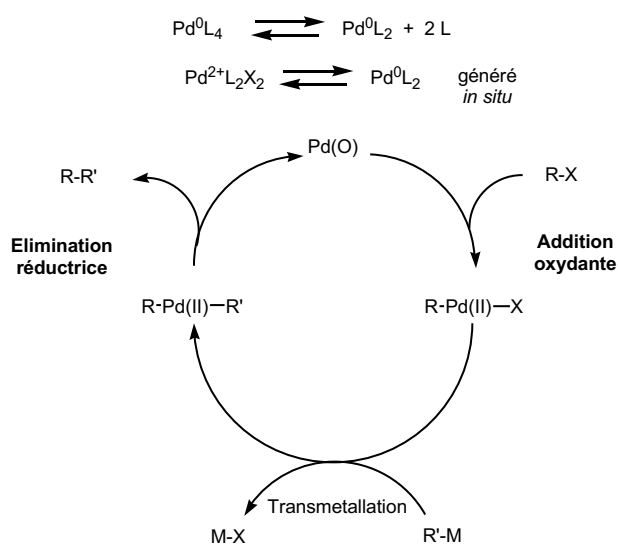


M = métal Zn, Al, Zr ...Mg, Li (Negishi) $R_1M = R'-\equiv H(\text{Cu})$ (Sonogashira)
 SnR₃ (Stille)
 BL₂ (Suzuki)

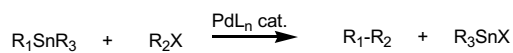
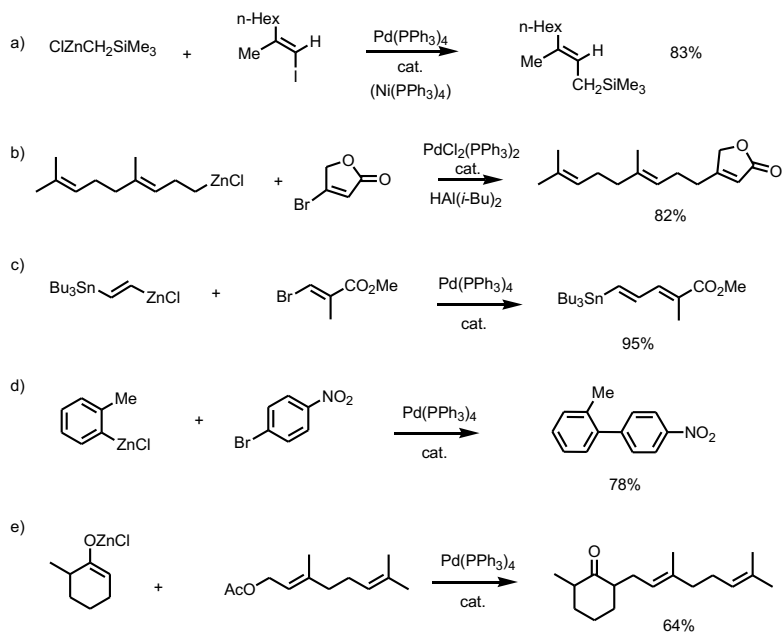
$R_1M = R'-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Heck)



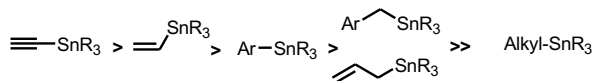
Cycle catalytique général pour le couplage C-C des réactions catalysées par le palladium



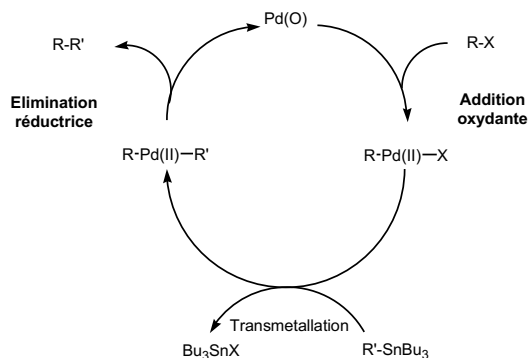
Exemples de réaction de type Negishi



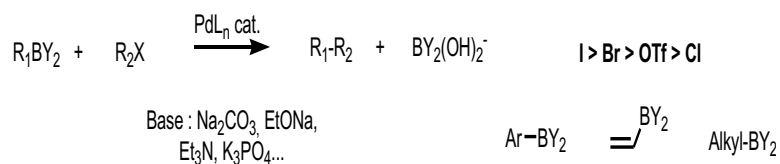
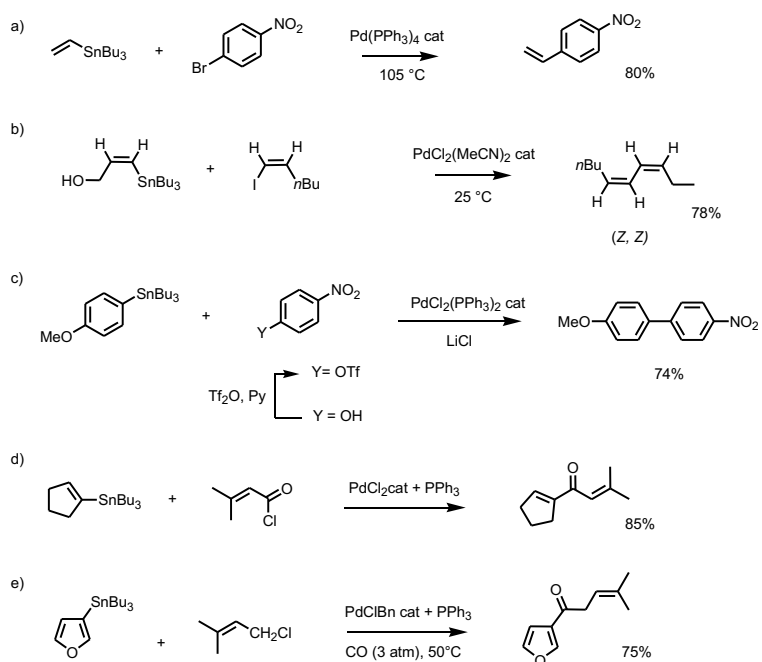
I > OTf > Br > Cl



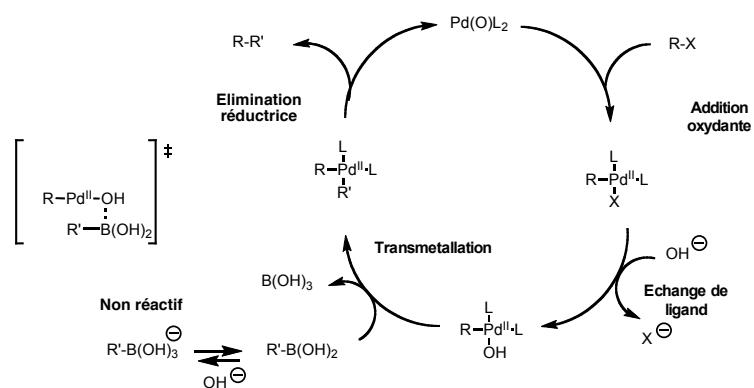
Cycle catalytique pour le couplage C-C dans la réaction de Stille



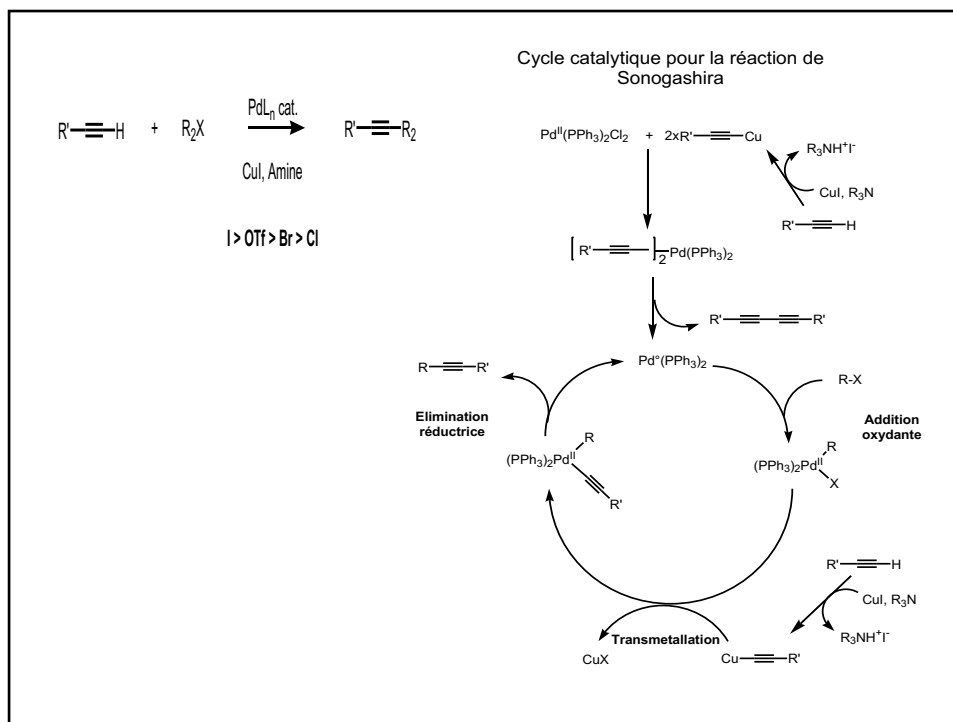
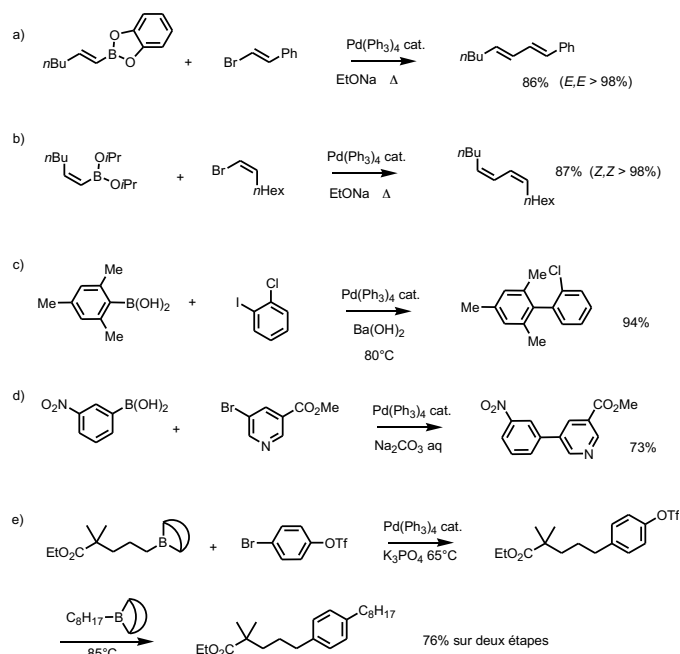
Exemples de réaction de type Stille



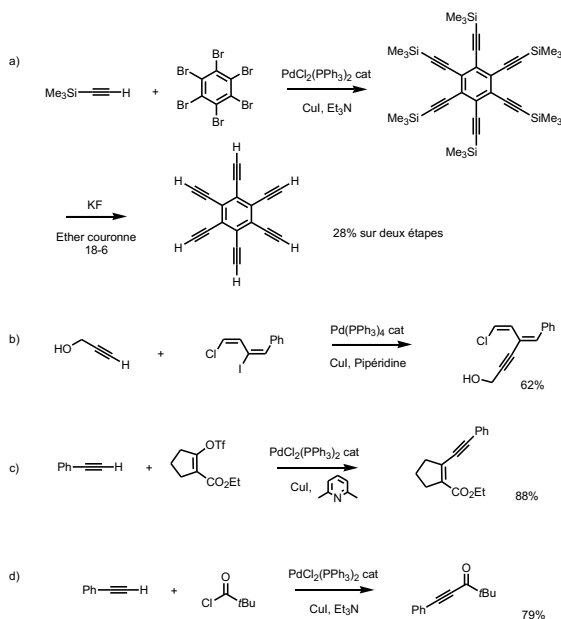
Cycle catalytique pour le couplage C-C dans la réaction de Suzuki



Exemples de réaction de type Suzuki

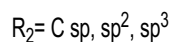
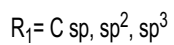
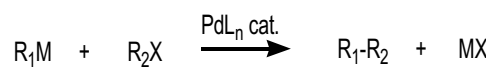



Exemples de réactions de type Sonogashira

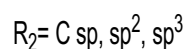
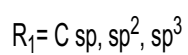
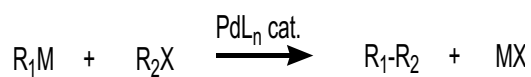



Caractéristiques principales et choix des réactifs

	Zn	B	Sn
Toxicité	Peu	Peu	Oui
Réactivité (R-M)	++	+ à ++	+
Chimiosélectivité :			
- Cétone, ester, nitro, amide, nitrile...	Oui	Oui (! Basique)	Oui
- Aldéhyde	Non	Non	Oui
- Air, eau, alcool	Non	Oui (RB(OR') ₂)	Oui
Régiosélectivité	Oui	Oui	Oui
Stéréosélectivité	Oui	Oui	Oui



R-M	Métal
Aryl-M Alkenyl-M	Zn, B, Sn
$R^1-C \equiv M$	Sonogashira (Zn, B, Sn)
Benzyl, propargyl, Allyl-M	Sn, Zn
Alkyl-M	B (Zn)
	Zn, B, Sn

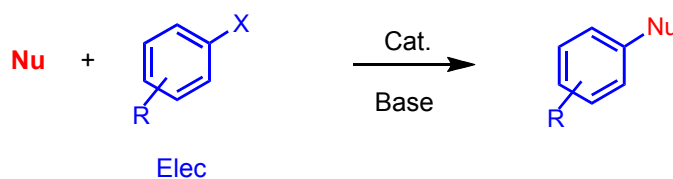


R-X	Métal
Aryl-X Alkenyl-X	Zn, B, Sn
Benzyl, Propargyl, Allyl-X	Zn, Sn
	Sn
+ CO	Sn (B) (R ₂ COR ₁)

Principales méthodes de préparation de R-M

	Zn	B	Sn
Transmétallation (R-Li, R-MgX)	Oui	Oui	Oui
Addition oxydante (R-X)	possible	$(RO)_2B-B(OR)_2$ + Pd ⁰ cat.	$R_3Sn-SnR_3$ + Pd ⁰ cat.
Hydrométallation : (M-H)	$(HAl(iBu)_2$ ou $HZrCp_2Cl)$	HBV_2	$HSnR_3$

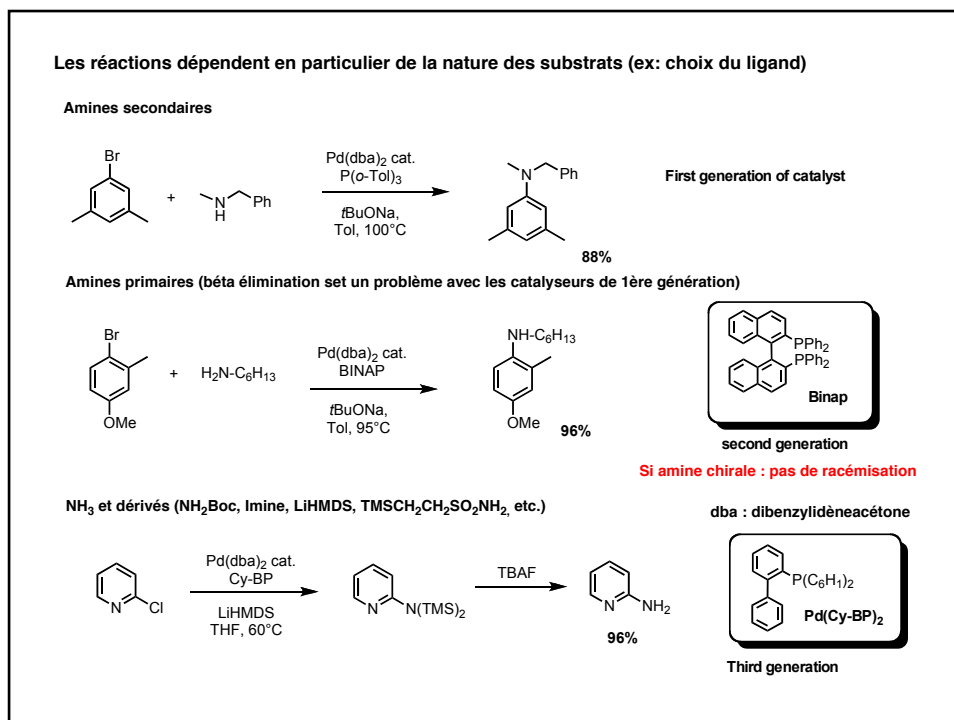
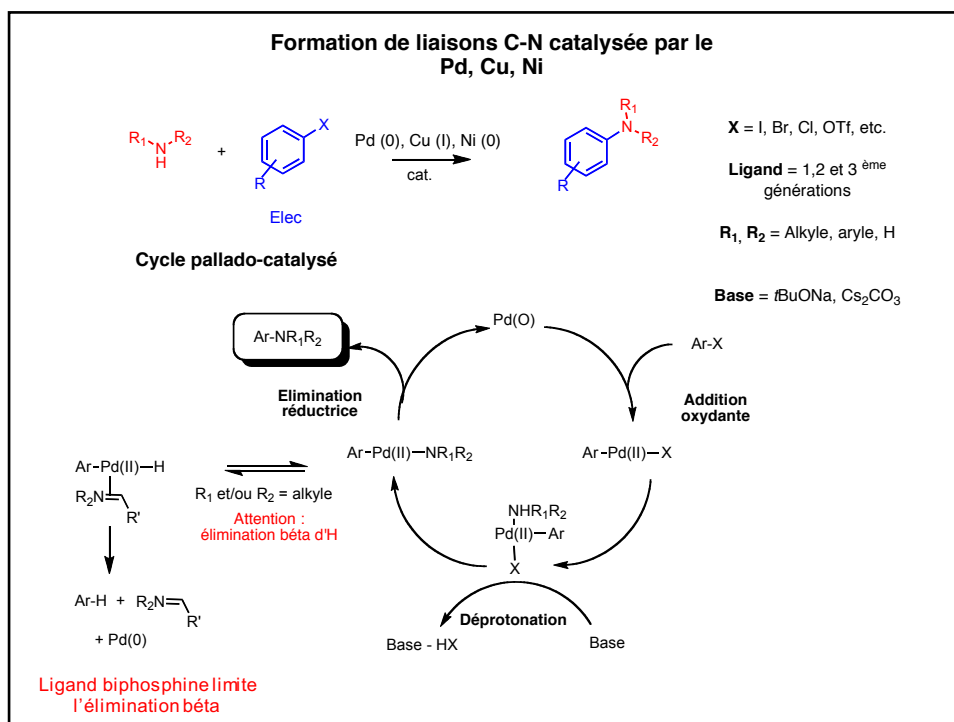
Formation de liaisons C-N, C-O catalysées par le Pd, Cu, Ni



Métal = Pd (0), Cu (I), Ni (0)

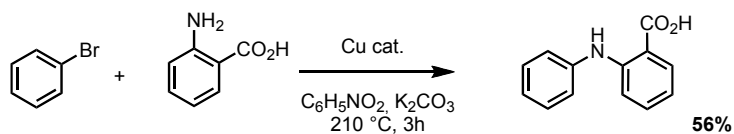
Nu = Amines, alcools,
amides

Formation C-N, C-O : Pd, Ni (Buchwald-Hartwig)
Formation C-N : Cu (Goldberg)
Formation C-O: Cu (Ullmann)



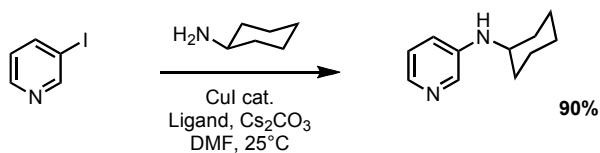
Formation de liaisons C-N catalysées par le Cu

1906 Goldberg

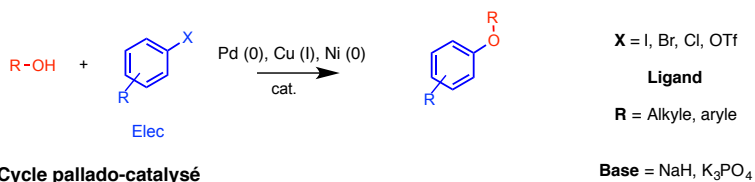


Intérêt croissant depuis 2000

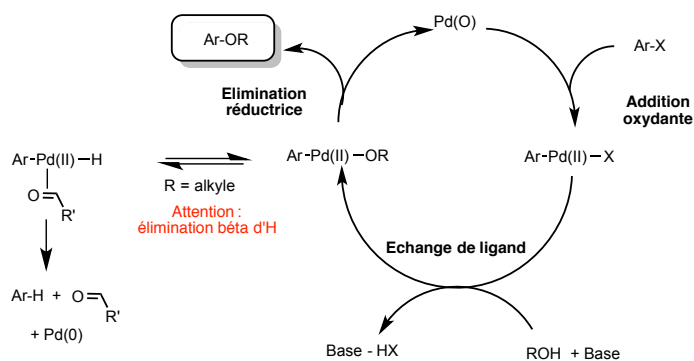
(nouveaux ligands bidentates diols, diamines, dicétones donnent de meilleurs rendements)

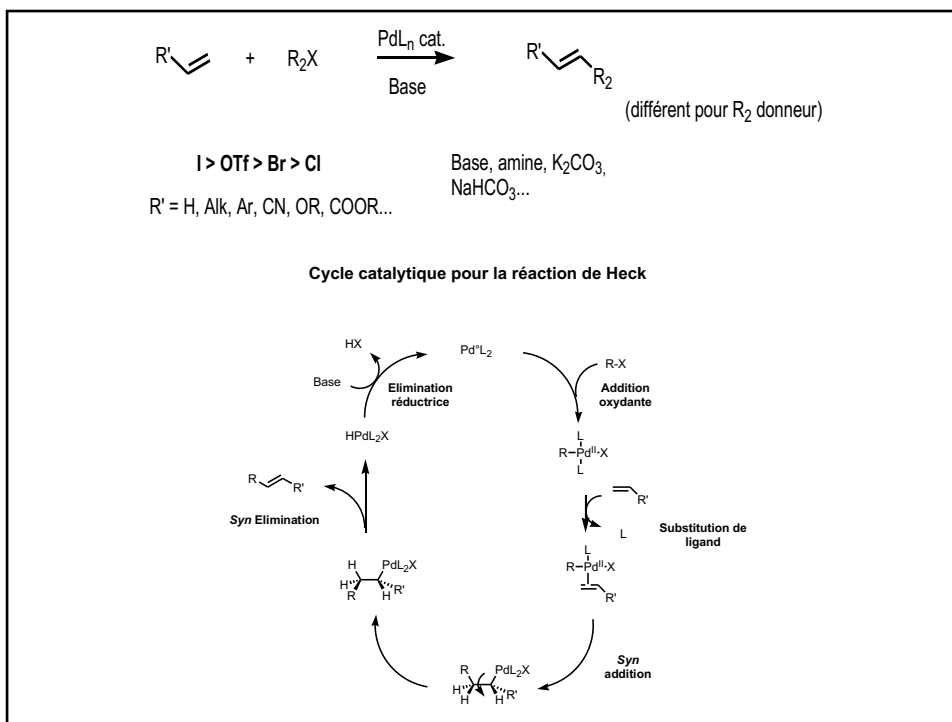
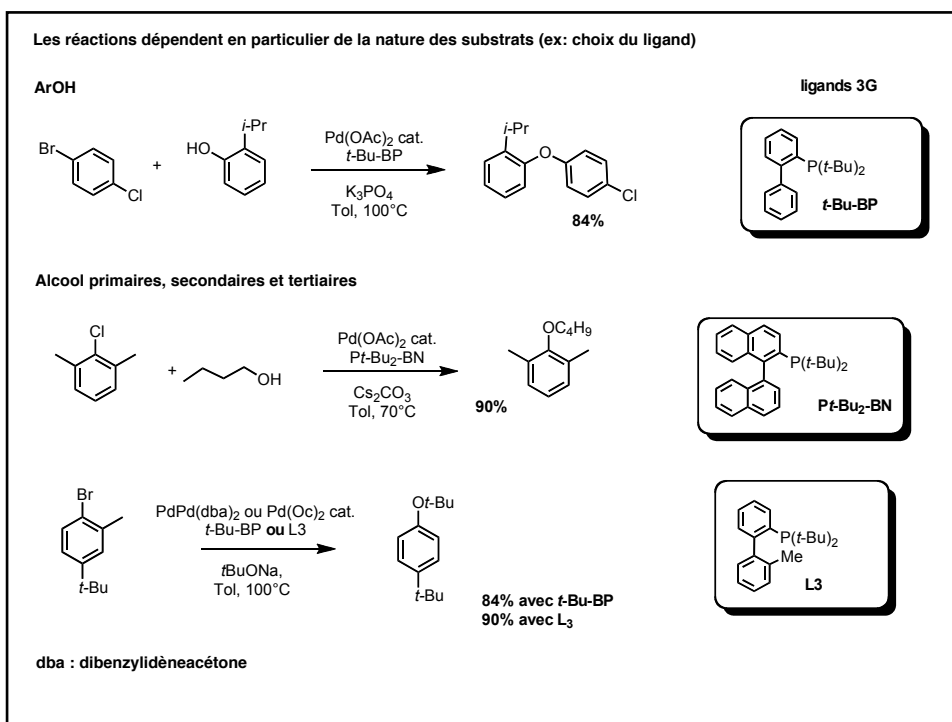


Formation de liaisons C-O catalysée par le Pd, Cu, Ni

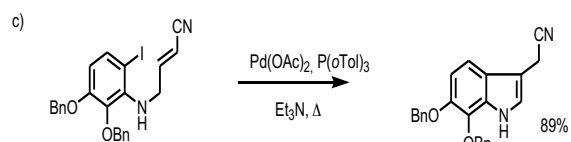
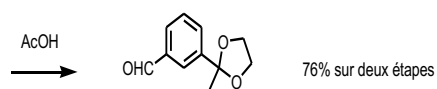
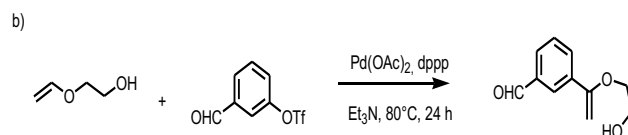
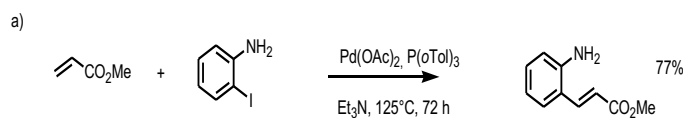
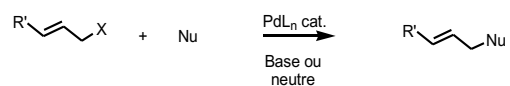


Cycle pallado-catalysé





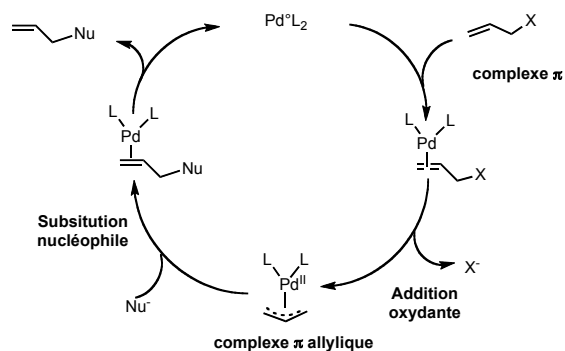
Exemples de réactions de type Heck

Réaction passant par un complexe π -allyl-palladium

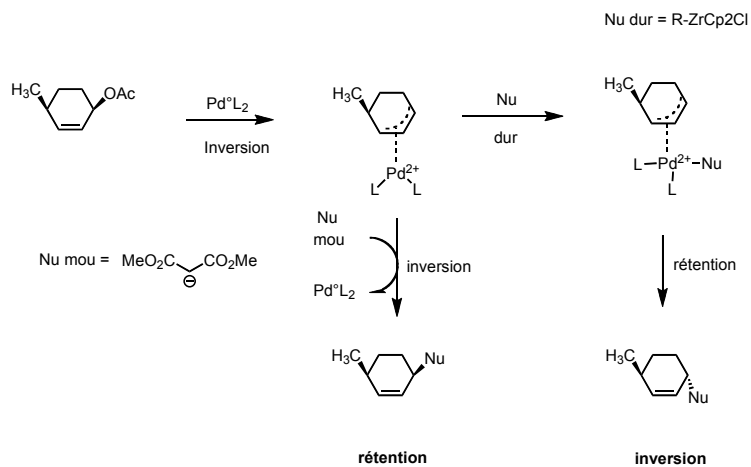
X = Cl, OAc, OCO₂R,
OP(O)(OR)₂, SO₂R,
époxyde...

Nu = N₃⁻, AcO⁻, RS⁻, RO⁻,
R₂NH, ester malonique...

Cycle catalytique pour la réaction de Tsuji-Trost

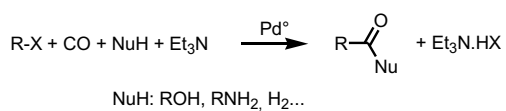


- L'addition oxydante se fait avec inversion de configuration
- L'addition du nucléophile se fait généralement sur le carbone le moins substitué



- les nucléophiles mous attaquent sur le côté opposé au métal
- les nucléophiles durs se lient au métal avant d'être transférés

Insertion de CO catalysée par le palladium



cycle catalytique

