

Activité catalytique des complexes de métaux de transition

Aenny Jutand

CNRS-ENS

24 Mai 2014

Introduction

I. Etapes élémentaires

- I.1. Les ligands
- I.2. Addition oxydante
- I.3. Elimination réductrice
- I.4. β -élimination d'hydrure
- I.5. Insertion
- I.6. Transmétallation
- I.7. Couplage oxydant
- I.8. Conclusion

II. Cycles catalytiques

- II.1. Rôle des précatalyseurs
- II.2. Les réactions de Heck
- II.3. Les réactions de couplage croisé (C-C)
 - II.3a. Avec RMgX, RZnX, RLi
 - II.3b. Les réactions de Sonogashira
 - II.3c. Les réactions de Stille
 - II.3d. Les réactions de Suzuki
 - II.3e. Les réactions de Hiyama
- II.4. Les réactions de Tsuji-Trost
- II.5. Les réactions d'hydrogénation des alcènes
- II.6. Les réactions de métathèse des alcènes
- II.7. Les réactions d'oxydation des alcènes

Introduction

Introduction de catalyseurs pour accélérer des réactions chimiques

Avant 1970: **catalyse hétérogène** avec des catalyseurs solides (synthèse de l'ammoniac, craquage des alcènes, hydrogénation des alcènes, etc ...).

Depuis 1970: **catalyse homogène** grâce à l'introduction de **ligands** complexés au métal de transition. Cela a permis de:

- rendre **solubles** des catalyseurs de bas degré d'oxydation (Pd/C remplacé par Pd^0L_4 , $\text{L} = \text{PPh}_3$)
- modifier et moduler l'**activité** des catalyseurs en modifiant la **densité électronique** sur le métal, l'**encombrement** autour du métal
- introduire de l'**énantiosélectivité** grâce à l'utilisation de ligands **chiraux**.

Chimie organométallique

Tableau Périodique des Éléments

1 1 H Hydrogène 1.00794	2 2 He Hélium 4.002602											13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 VIII A		
3 2 Li Lithium 6.941	4 2 Be Béryllium 9.012182											5 3 B Bore 10.811	6 3 C Carbone 12.0107	7 3 N Azote 14.00674	8 3 O Oxygène 15.9994	9 3 F Fluor 18.9984032	10 3 Ne Néon 20.1797		
11 3 Na Sodium 22.989770	12 3 Mg Magnésium 24.3050	3 3 Sc	4 3 Ti	5 3 V	6 3 Cr	7 3 Mn	8 3 Fe	9 3 Co	10 3 Ni	11 3 Cu	12 3 Zn	13 4 Al Aluminium 26.981538	14 4 Si Silicium 28.0855	15 4 P Phosphore 30.973761	16 4 S Soufre 32.066	17 4 Cl Chlore 35.453	18 4 Ar Argon 39.948		
19 4 K Potassium 39.0983	20 4 Ca Calcium 40.078	21 4 Sc	22 4 Ti	23 4 V	24 4 Cr	25 4 Mn	26 4 Fe	27 4 Co	28 4 Ni	29 4 Cu	30 4 Zn	31 4 Ga Gallium 69.723	32 4 Ge Germanium 72.64	33 4 As Arsenic 74.92160	34 4 Se Sélénium 78.96	35 4 Br Brome 79.904	36 4 Kr Krypton 83.798		
37 5 Rb Rubidium 85.4678	38 5 Sr Strontium 87.62	39 5 Y	40 5 Zr	41 5 Nb	42 5 Mo	43 5 Tc	44 5 Ru	45 5 Rh	46 5 Pd	47 5 Ag	48 5 Cd	49 5 In Indium 114.818	50 5 Sn Étain 118.710	51 5 Sb Antimoine 121.760	52 5 Te Tellure 127.60	53 5 I Iode 126.90447	54 5 Xe Xénon 131.293		
55 6 Cs Césium 132.90545	56 6 Ba Baryum 137.327	57 to 71 6 Lanthanides	72 6 Hf	73 6 Ta	74 6 W	75 6 Re	76 6 Os	77 6 Ir	78 6 Pt	79 6 Au	80 6 Hg	81 6 Tl Thallium 204.3833	82 6 Pb Plomb 207.2	83 6 Bi Bismuth 208.98038	84 6 Po Polonium (209)	85 6 At Astate (210)	86 6 Rn Radon (222)		
87 7 Fr Francium (223)	88 7 Ra Radium (226)	89 to 103 7 Actinides	104 7 Rf	105 7 Db	106 7 Sg	107 7 Bh	108 7 Hs	109 7 Mt	110 7 Ds	111 7 Rg	112 7 Uub	113 7 Uut	114 7 Uuq	115 7 Uup	116 7 Uuh	117 7 Uus	118 7 Uuo		

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com). <http://www.dayah.com/periodic>

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

57 7 La Lanthane 138.9055	58 7 Ce Cérium 140.116	59 7 Pr Praséodyme 140.90765	60 7 Nd Néodyme 144.24	61 7 Pm Prométhium (145)	62 7 Sm Samarium 150.36	63 7 Eu Europium 151.964	64 7 Gd Gadolinium 157.25	65 7 Tb Terbium 158.92534	66 7 Dy Dysprosium 162.500	67 7 Ho Holmium 164.93032	68 7 Er Erbium 167.259	69 7 Tm Thulium 168.93421	70 7 Yb Ytterbium 173.04	71 7 Lu Lutécium 174.967
89 7 Ac Actinium (227)	90 7 Th Thorium 232.0381	91 7 Pa Protactinium 231.03588	92 7 U Uranium 238.02891	93 7 Np Neptunium (237)	94 7 Pu Plutonium (244)	95 7 Am Américium (243)	96 7 Cm Curium (247)	97 7 Bk Berkélium (247)	98 7 Cf Californium (251)	99 7 Es Einsteinium (252)	100 7 Fm Fermium (257)	101 7 Md Mendelevium (258)	102 7 No Nobélium (259)	103 7 Lr Lawrencium (262)

Introduction

I. Etapes élémentaires

I.1. Les ligands

I.2. Addition oxydante

I.3. Elimination réductrice

I.4. β -élimination d'hydrure

I.5. Insertion

I.6. Transmétallation

I.7. Couplage oxydant

I.8. Conclusion

II. Cycles catalytiques

II.1. Rôle des précatalyseurs

II.2. Les réactions de Heck

II.3. Les réactions de couplage croisé (C-C)

II.3a. Avec RMgX, RZnX, RLi

II.3b. Les réactions de Sonogashira

II.3c. Les réactions de Stille

II.3d. Les réactions de Suzuki

II.3e. Les réactions de Hiyama

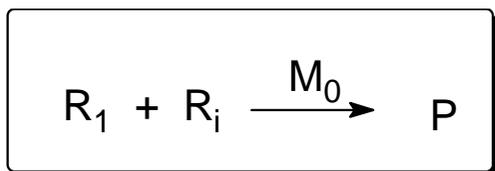
II.4. Les réactions de Tsuji-Trost

II.5. Les réactions d'hydrogénation des alcènes

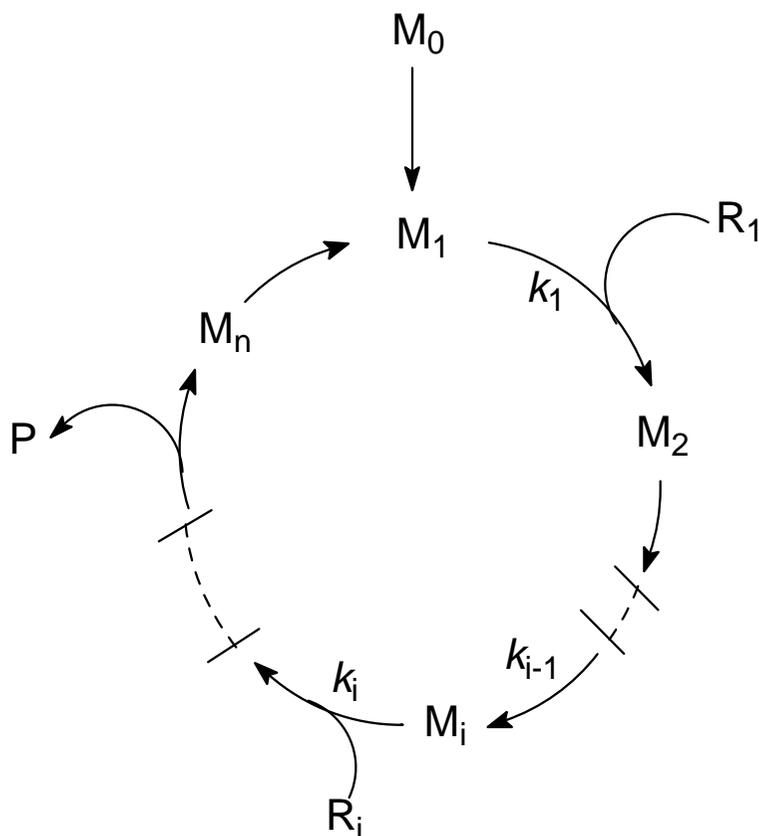
II.6. Les réactions de métathèse des alcènes

II.7. Les réactions d'oxydation des alcènes

I.1. Les ligands



Précurseur, pré-catalyseur



Catalyse homogène :

nécessité d'avoir des ligands complexés au métal de transition



Règle des 18e ou 16e pour les espèces impliquées dans les cycles catalytiques

mais beaucoup d'exceptions

I.1. Les ligands



Ligands X à 1e

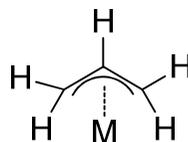
- halogénures: F, Cl, Br, I, H (hydrure)
- R (Me, Et, ..); Ar (Ph, ..); CN (cyanure)
- amidures (NR_2); alcoolates (OR), sulfures (SR), acétate

Ligands L à 2e

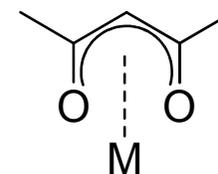
- phosphines PR_3 , amines NR_3 , CO, H_2O ,
- alcènes, alcynes, H_2 , carbènes (CR_2)

Ligands 3e (LX)

- allyl ($\eta^3-C_3H_5$)

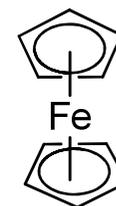


acac



Ligands à 5e (L_2X)

- cyclopentadiényle (Cp)

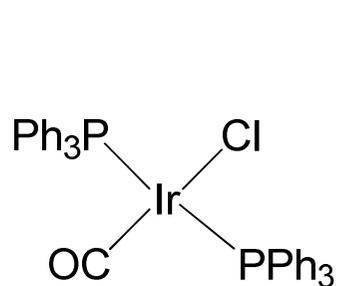


Ligands à 6e (L_3)

- benzene (ArH)

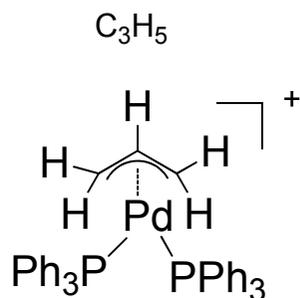


Comptage du **nombre d'électrons** de valence autour du métal: $NEV = m + x + 2n$



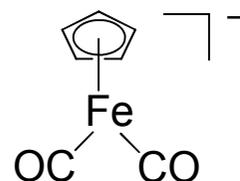
$$9 + 1 + 2 \times 2 + 2 = 18e$$

Ir^I



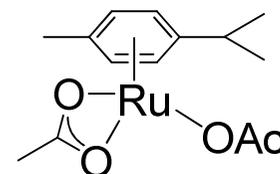
$$10 + 3 + 2 \times 2 - 1 = 16e$$

Pd^{II}



$$8 + 5 + 2 \times 2 + 1 = 18e$$

Fe⁰



$$8 + 1 + 3 + 6 = 18e$$

Ru^{II}

Nombre impair d'électrons: complexes instables mais très réactifs dans des cycles catalytiques

$$\text{NiCl}(\text{dppe}): 10 + 1 + 2 \times 2 = 15$$



Introduction

I. Etapes élémentaires

I.1. Les ligands

I.2. Addition oxydante

I.3. Elimination réductrice

I.4. β -élimination d'hydrure

I.5. Insertion

I.6. Transmétallation

I.7. Couplage oxydant

1.8. Conclusion

II. Cycles catalytiques

II.1. Rôle des précatalyseurs

II.2. Les réactions de Heck

II.3. Les réactions de couplage croisé (C-C)

II.3a. Avec RMgX, RZnX, RLi

II.3b. Les réactions de Sonogashira

II.3c. Les réactions de Stille

II.3d. Les réactions de Suzuki

II.3e. Les réactions de Hiyama

II.4. Les réactions de Tsuji-Trost

II.5. Les réactions d'hydrogénation des alcènes

II.6. Les réactions de métathèse des alcènes

II.7. Les réactions d'oxydation des alcènes

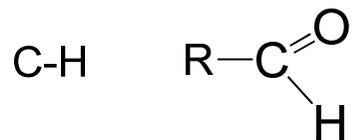
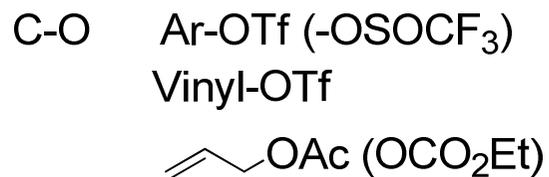
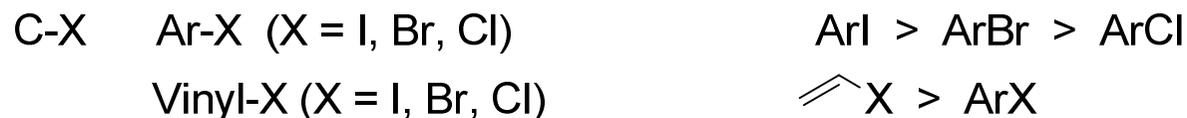
I.2. Addition oxydante (activation d'une liaison A-B)



Le degré d'oxydation du métal **augmente** de 2 unités

Complexes de métaux à **bas degré d'oxydation** : Pd⁰, Ni⁰, Pt⁰, Ru⁰
Ir^I, Rh^I, Co^I

Liaisons A-B



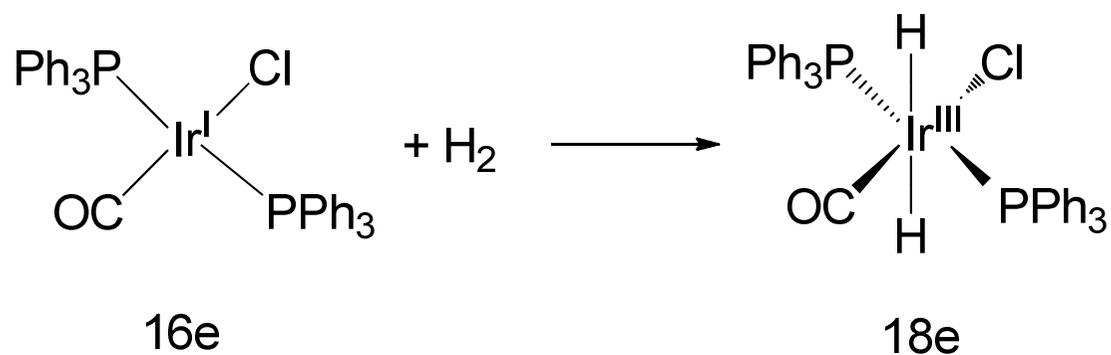
H₂

I₂, Br₂

I.2. Addition oxydante

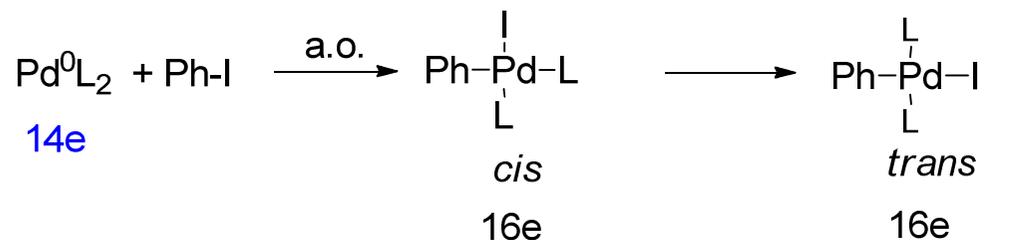
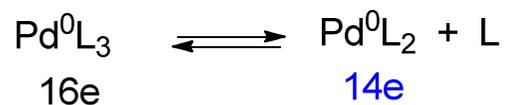
Nécessité d'avoir un complexe insaturé à 16e, 14e ou 12e

Sans dissociation de ligand (complexe à 16e stable)

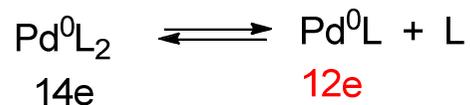
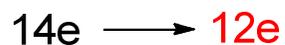


I.2. Addition oxydante

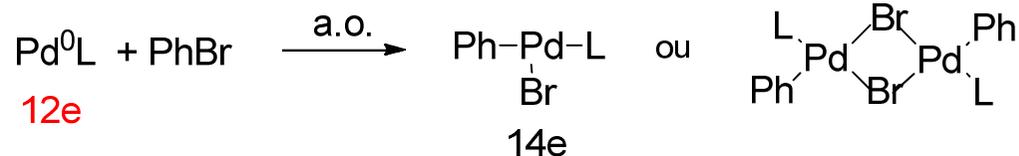
Dissociation de ligands à partir de complexes à 18e et 16e



Dissociation de ligands à partir de complexes à 14e à ligands encombrés



L-Pd-L
complexe
linéaire
L = P^tBu₃, P(o-Tol)₃



I.2. Addition oxydante

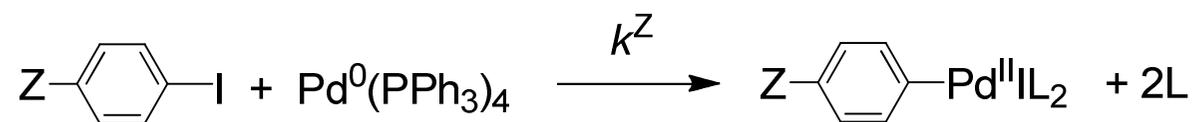
Facteurs qui **favorisent** l'addition oxydante

Métal

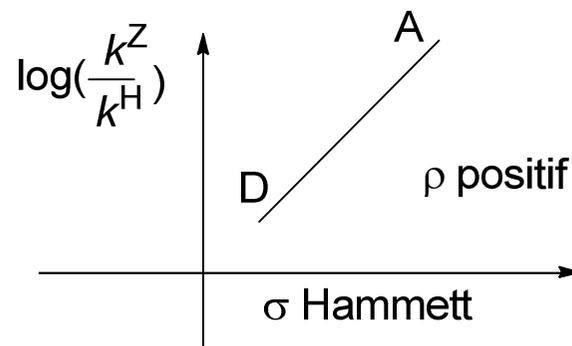
Bas degré d'oxydation : $\text{Pd}^0 > \text{Pd}^{\text{II}}$

$\text{Ni}^0 > \text{Pd}^0 > \text{Pt}^0$

Substrats à activer **appauvris en électrons**



Z = D ou A



I.2. Addition oxydante

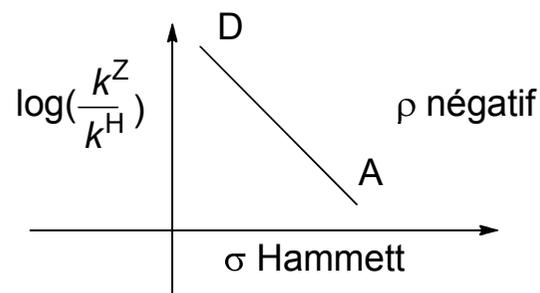
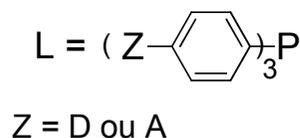
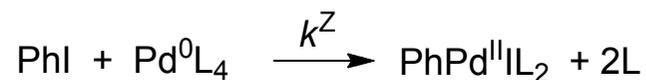
Facteurs qui favorisent l'addition oxydante

Ligands

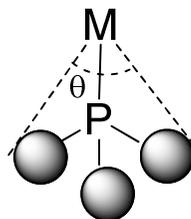
Facteurs électroniques : ligands donneurs favorisent les addition oxydantes (augmenter la densité électronique sur le métal)

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3 > \text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ dans a.o. avec H_2

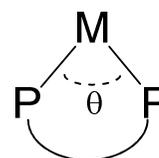
$\text{P}(\text{Alkyl})_3 > \text{PAr}_3$



Facteurs stériques : petits angles de cône or angles de pince favorisent les addition oxydantes



angle de cône de Tolman

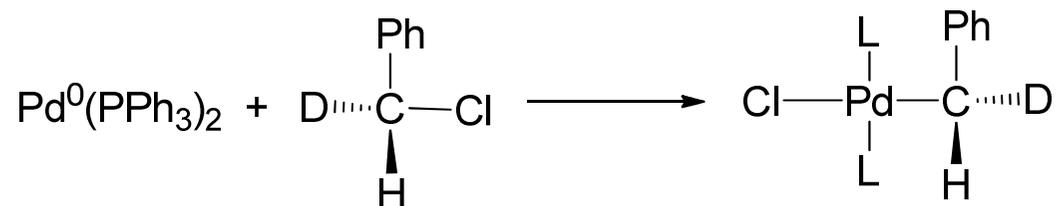


angle de pince

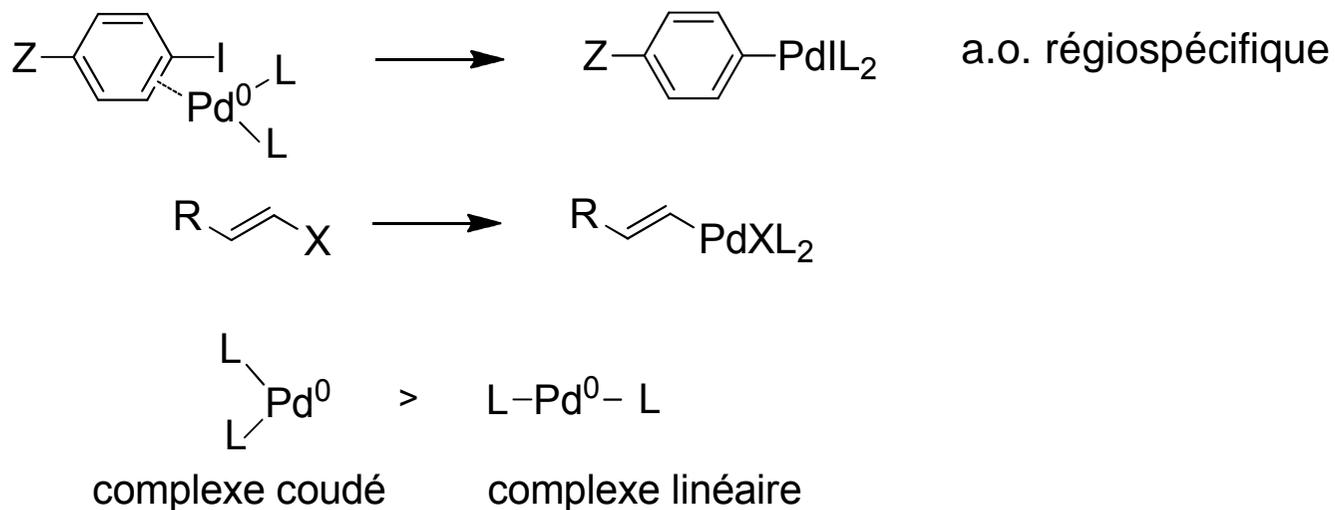
I.2. Addition oxydante

Mécanismes

Mécanisme S_N2 avec inversion de la configuration avec les halogénures d'alkyle



Mécanisme concerté via une précomplexation avec les halogénures aromatiques



Mécanisme radicalaire par transfert d'électrons

- sphère externe

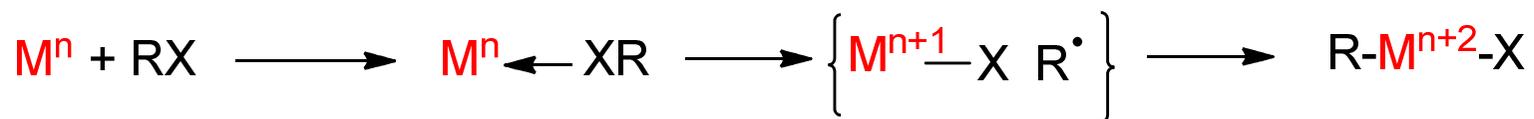
Complexes saturés



contrôlé par les potentiels

- sphère interne

Complexes insaturés



I.3. Elimination réductrice: création d'une liaison A-B

(inverse de l'addition oxydante)

mécanisme concerté



Le degré d'oxydation du métal **diminue** de 2 unités

Complexes de métaux à **haut degré d'oxydation** : Pd^{II}, Ni^{II}, Pt^{II},
Ni^{III}, Ru^{III}, Ir^{III}, Rh^{III}, Co^{III}
Pd^{IV}

Création de liaisons A-B

C-H, C-C, C-O, C-N, C-P, C-S, C-COR, H-COR

C-X (plus difficile)

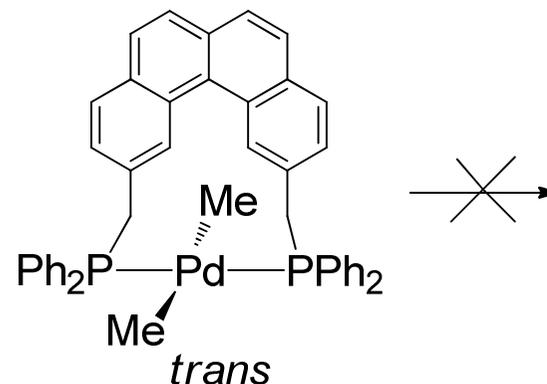
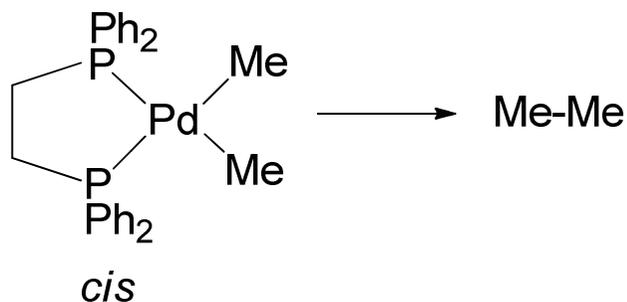
I.3. Elimination réductrice

Facteurs qui favorisent l'élimination réductrice

- Facteurs géométriques

Les 2 groupes qui donnent l'élimination réductrice doivent être en position *cis*

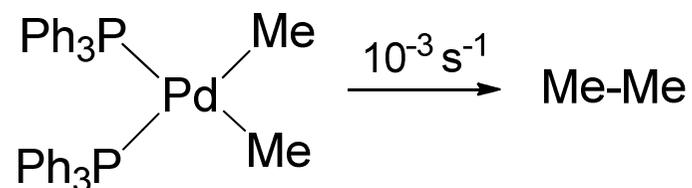
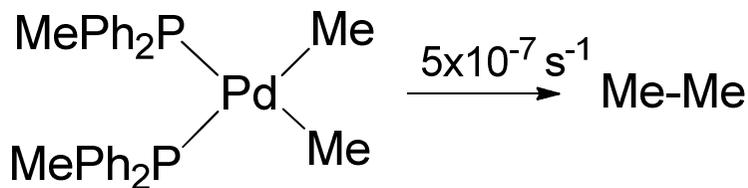
- Ligands bidentés



- Grands angles de cône ou de pince favorisent l'élimination réductrice

- Facteurs électroniques

- Ligands pauvres en électrons



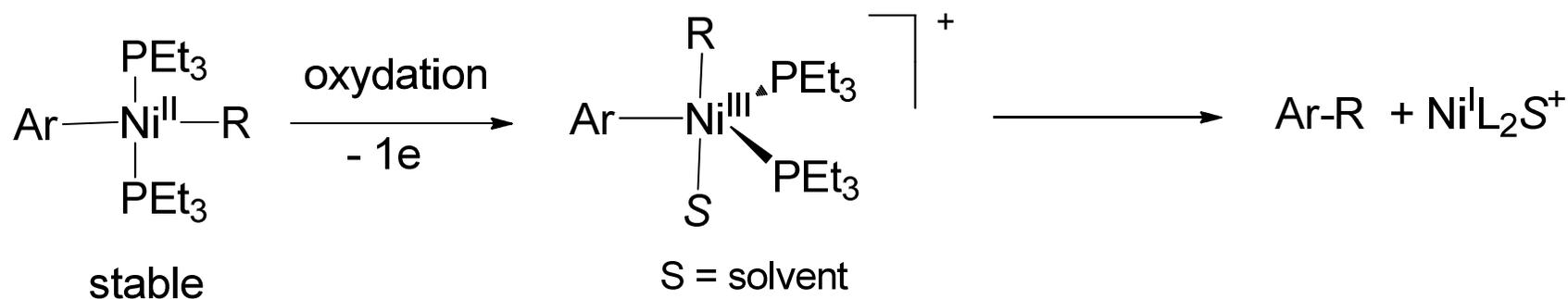
I.3. Elimination réductrice

Facteurs qui favorisent l'élimination réductrice

Métal Haut degré d'oxydation

Il faut diminuer la densité électronique sur le métal

- Oxydation

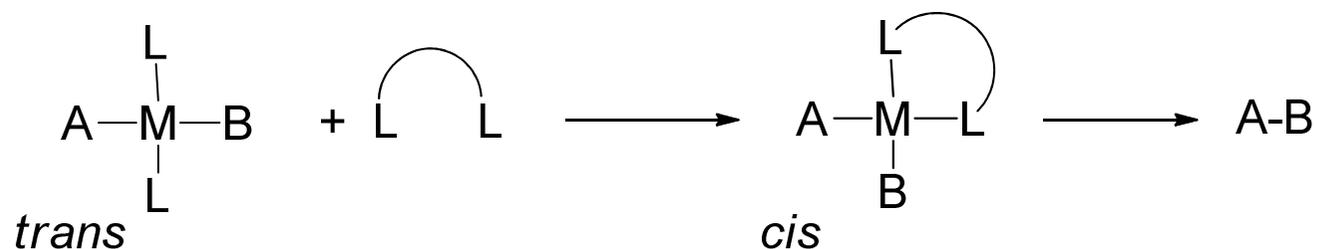


On change la géométrie du complexe
On diminue la densité électronique sur le métal

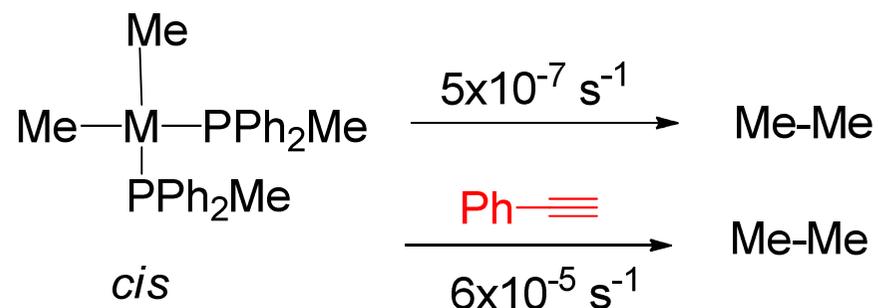
I.3. Elimination réductrice

Changement de géométrie du complexe

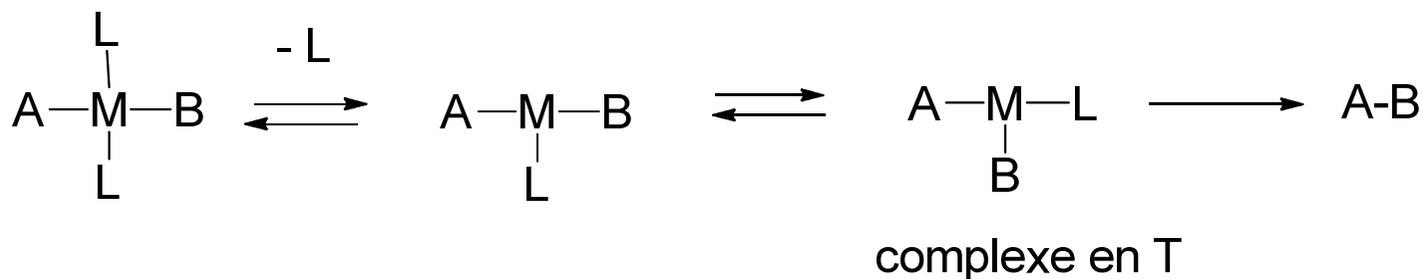
- Changement de ligand



- Addition d'un ligand (processus associatif)

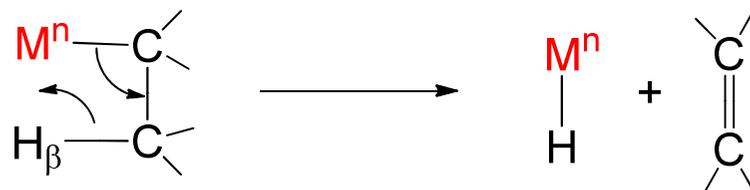


- Perte d'un ligand (processus dissociatif)



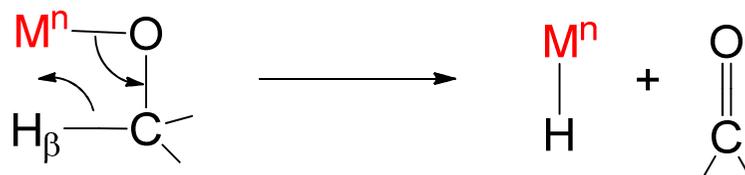
I.4. β -Élimination d'Hydrure

- Métal-Alkyl



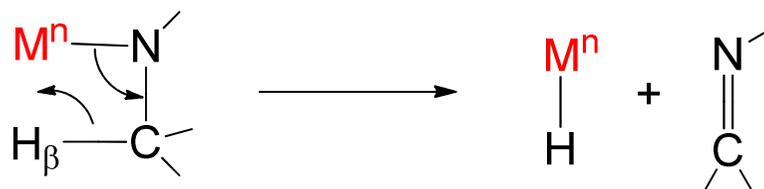
degré d'oxydation
du métal **inchangé**

- Métal-Alcoolate

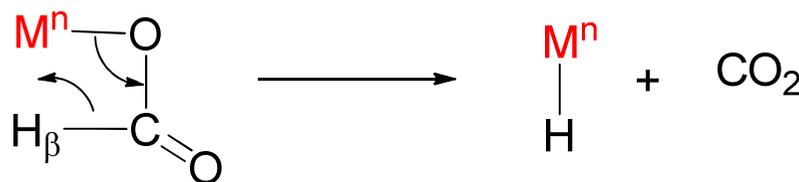


syn élimination

- Métal-Amidure

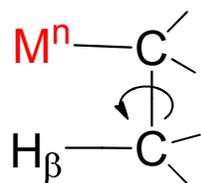


- Métal-Formiate

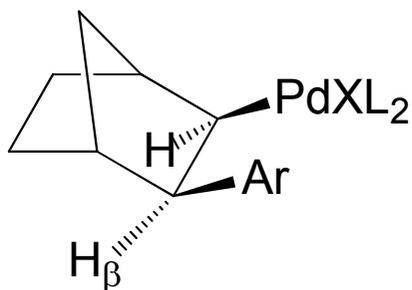


I.4. β -Élimination d'Hydrure: Les conditions nécessaires

syn-élimination : le métal et l'hydrogène doivent être en position *syn*

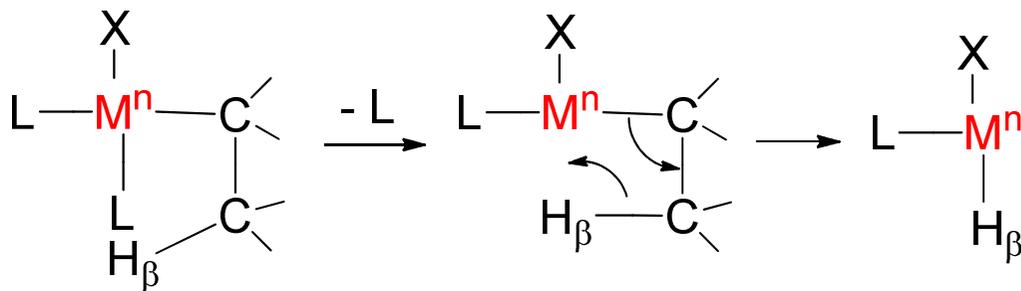


Rotation de la liaison C-C pour amener un H en position β



pas de rotation C-C possible
pas de β -élimination de H_β

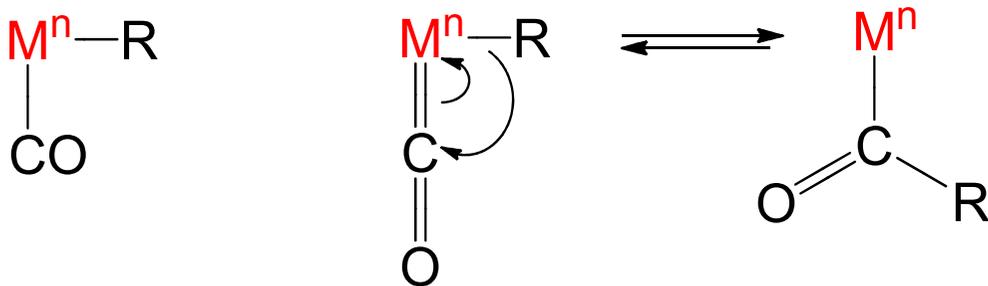
Libération d'un site de coordination sur le métal



Les ligands **bidentés** défavorisent la réaction

I.5. Insertion

- Migration-insertion de CO



- Pas de **changement du degré d'oxydation** du métal

- **Migration de R**, libération d'un site de coordination sur le métal

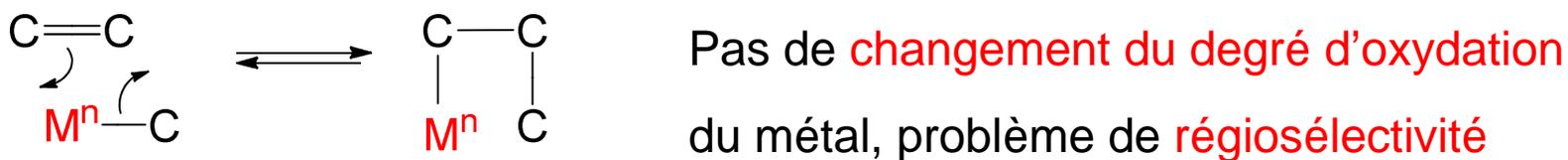
- Réaction inverse: decarbonylation: nécessité d'avoir un site de coordination vacant

$Ni^{II} > Pd^{II}$

Rh^I très facile

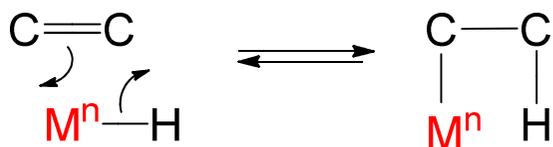
I.5. Insertion

- Insertion d'alcènes/carbométallation

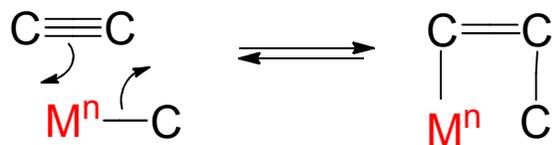


Réaction inverse: extrusion (plus difficile)

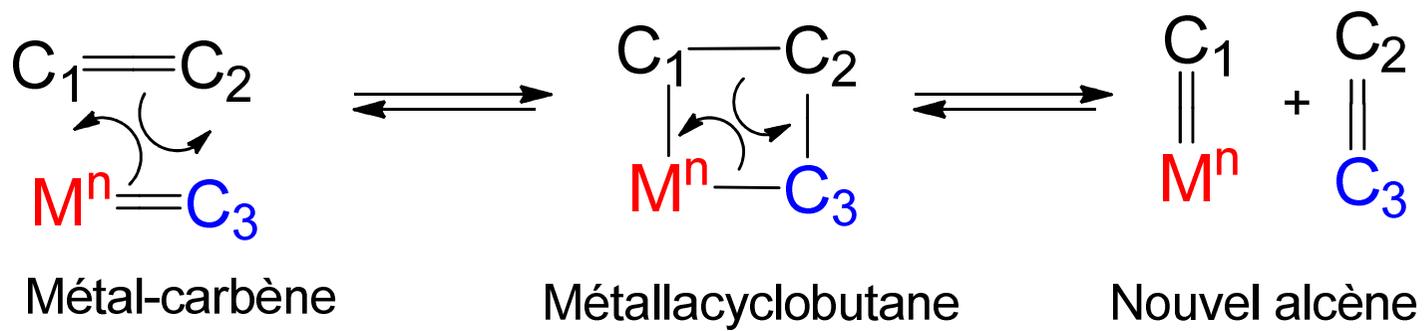
- Insertion d'alcènes/hydrométallation



- Insertion d'alcynes/carbométallation

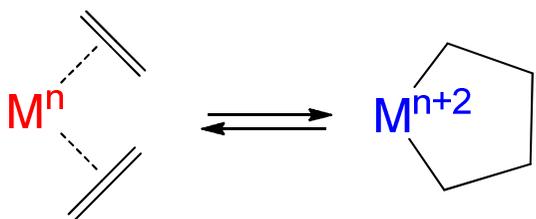


I.5. Insertion



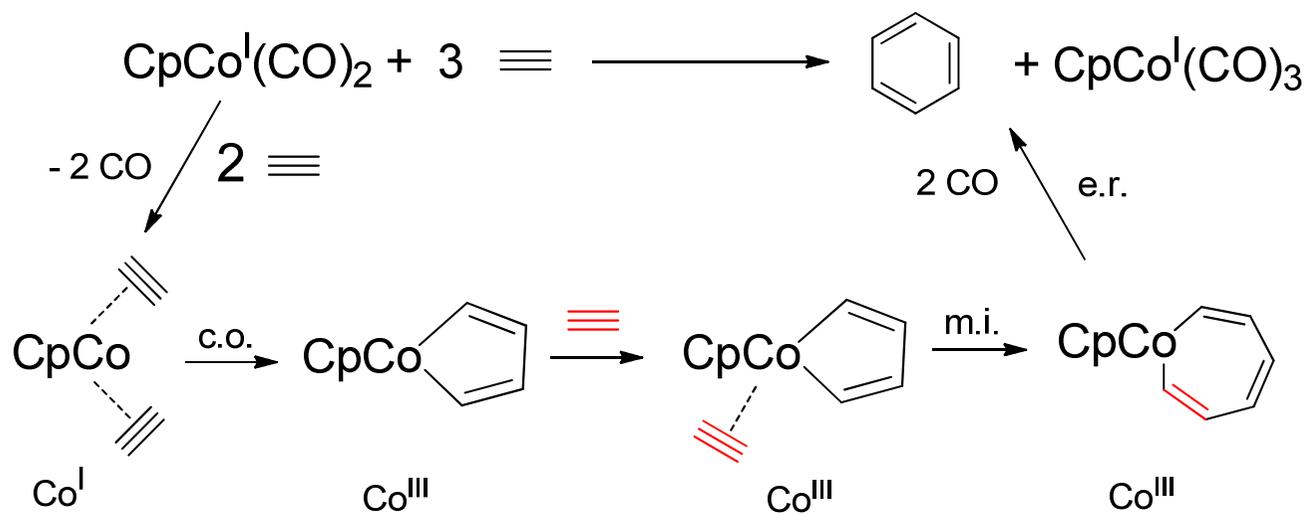
I.7. Couplage oxydant

- Alcènes

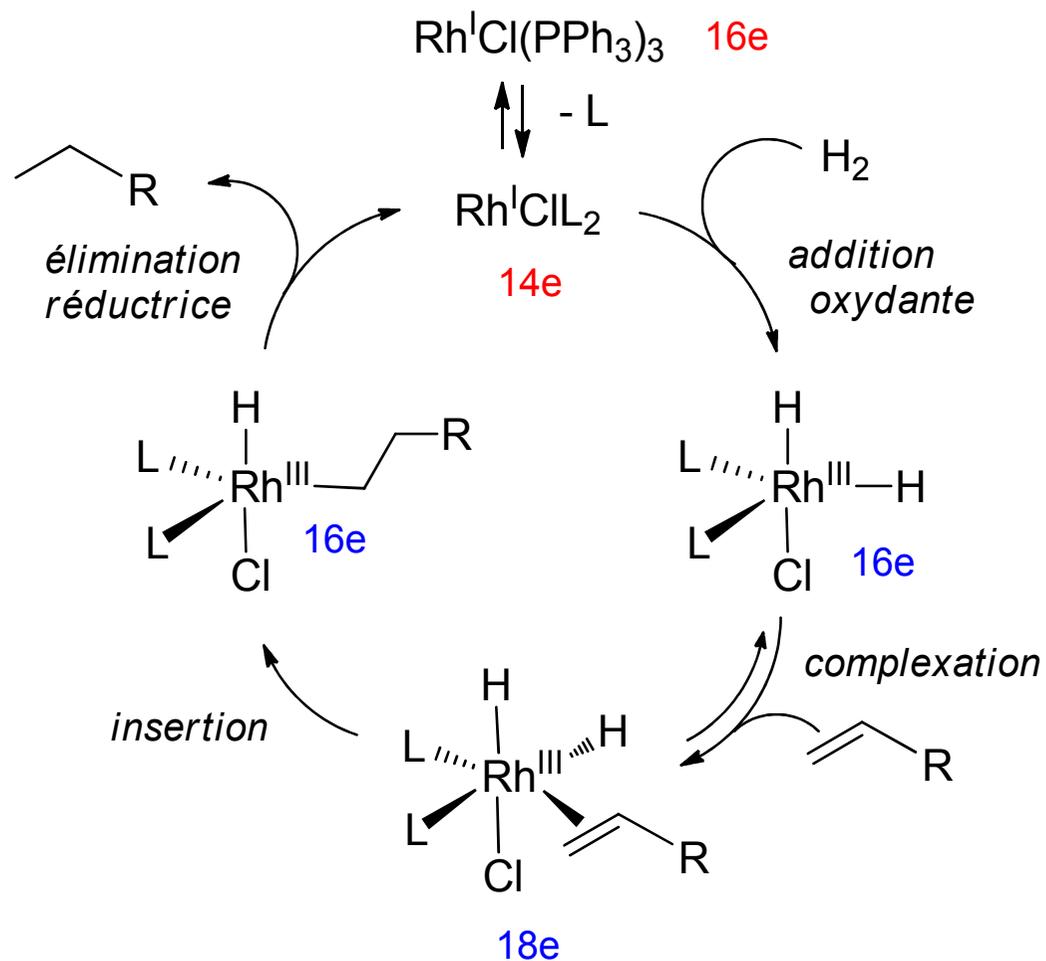
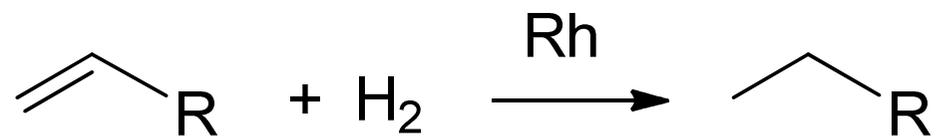


Bas degré d'oxydation du métal: Ni⁰, Pd⁰, Co^I
qui **augmente** de 2 unités

- Alcyne



1.8. Conclusion



Introduction

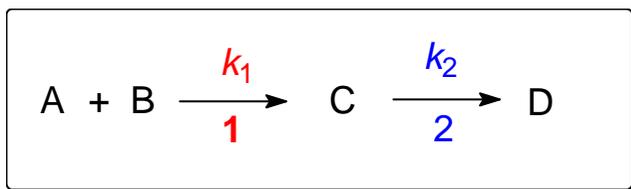
I. Etapes élémentaires

- I.1. Les ligands
- I.2. Addition oxydante
- I.3. Elimination réductrice
- I.4. β -élimination d'hydrure
- I.5. Insertion
- I.6. Transmétallation
- I.7. Couplage oxydant
- I.8. Conclusion

II. Cycles catalytiques

- II.1. Rôle des précatalyseurs
- II.2. Les réactions de Heck
- II.3. Les réactions de couplage croisé (C-C)
 - II.3a. Avec RMgX, RZnX, RLi
 - II.3b. Les réactions de Sonogashira
 - II.3c. Les réactions de Stille
 - II.3d. Les réactions de Suzuki
 - II.3e. Les réactions de Hiyama
- II.4. Les réactions de Tsuji-Trost
- II.5. Les réactions d'hydrogénation des alcènes
- II.6. Les réactions de métathèse des alcènes
- II.7. Les réactions d'oxydation des alcènes

- Cinétique de réactions successives



$$k_1 \text{ (mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

- 1) vitesse de 1 > vitesse de 2

$$k_1[A][B] > k_2[C]$$

ecd (étape cinétiquement déterminante)

D est formé à la vitesse de 2. On doit augmenter la vitesse de 2

- 2) vitesse de 1 < vitesse de 2

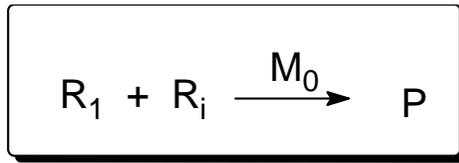
$$k_1[A][B] < k_2[C]$$

ecd

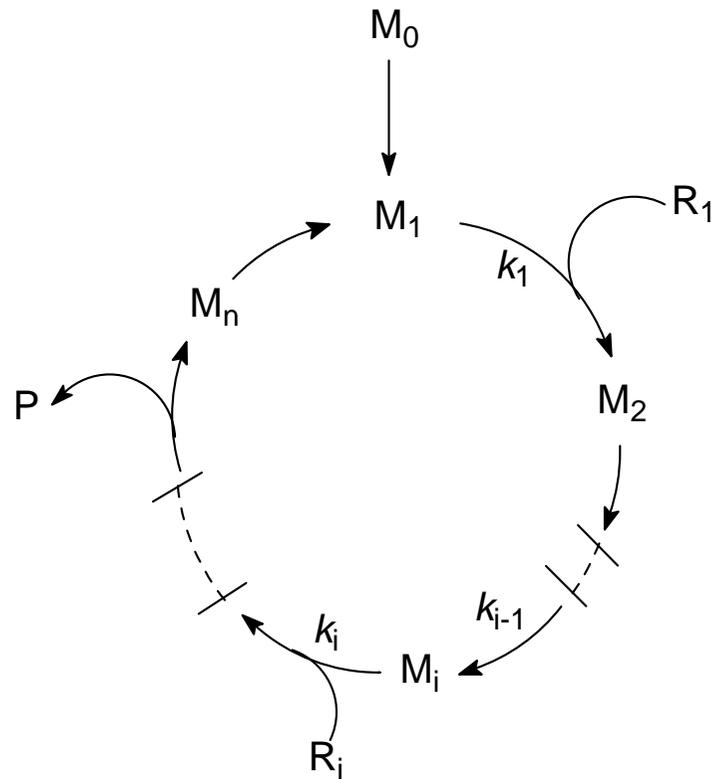
D est formé à la vitesse de 1. On doit augmenter le vitesse de 1

Dans des réactions successives, on doit toujours augmenter la vitesse de l'étape la plus lente (*ecd*)

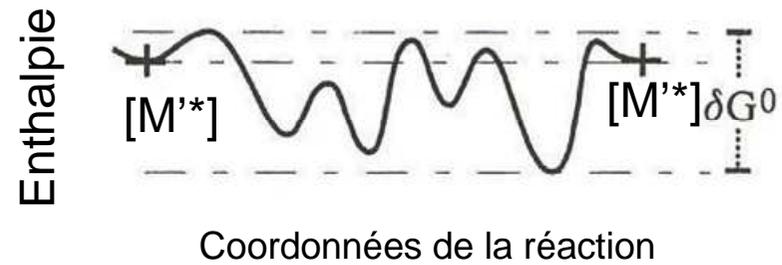
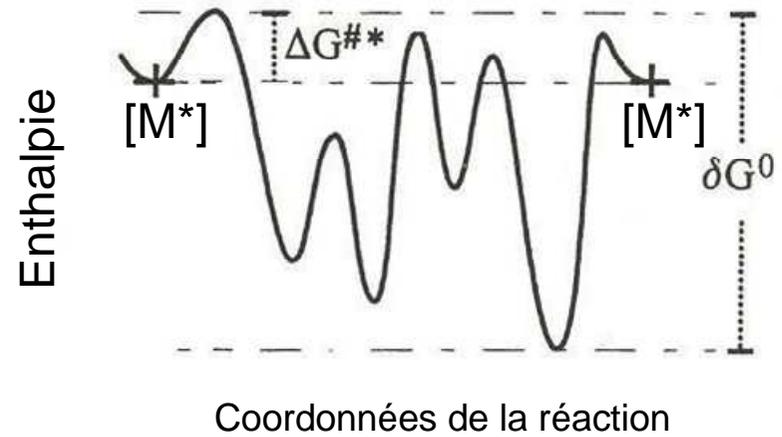
Cinétiques des réactions catalytiques



Précurseur, pré-catalyseur



$$\text{vitesse}_i = k_i [R_i] [M_i]$$

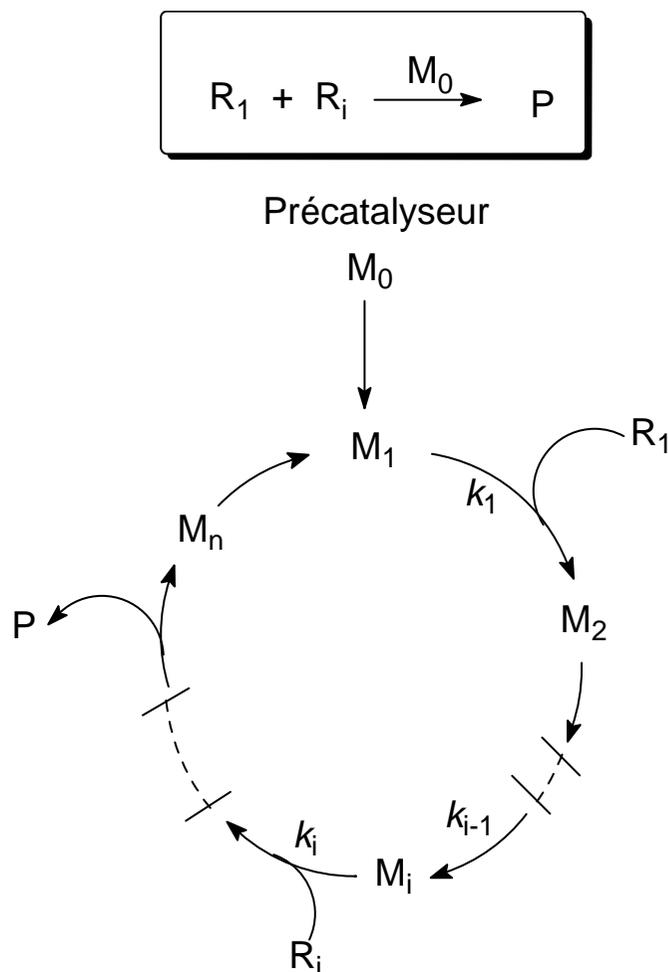


Dans des réactions catalytiques, on doit:

- **augmenter** la vitesse de la réaction la plus **lente**
- **diminuer** la vitesse de l'étape la plus **rapide**

II.1. Rôle des précatalyseurs

Utilisation de précatalyseurs/précurseurs M_0 espèces stables non réactives à l'origine de l'espèce catalytique M_1 formée *in situ* et qui amorce le cycle catalytique,



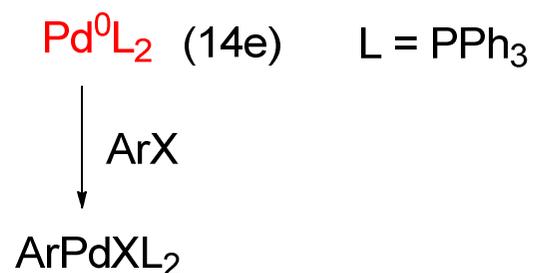
La réaction $M_0 \longrightarrow M_1$ contrôle la concentration de M_1 dans la première étape du cycle catalytique

II.1. Rôle des pré-catalyseurs

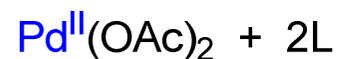
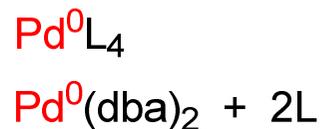
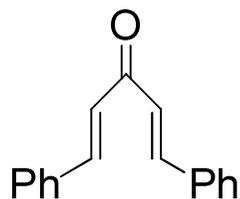


$\text{Rm} = \text{RMgX}, \text{RZnX}, \text{RSnBu}_3, \text{RB(OR)}_2, \text{RSi(OR')}_3$
arylation d'alcènes, alcynes

Première étape : **addition oxydante**

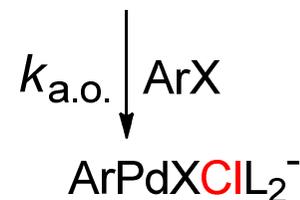
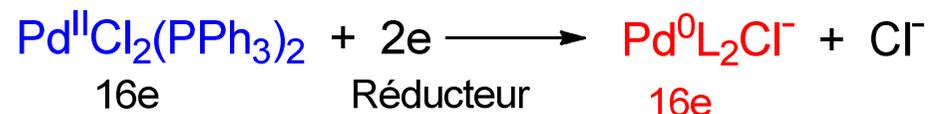


Précurseurs de Pd^0L_2 ???

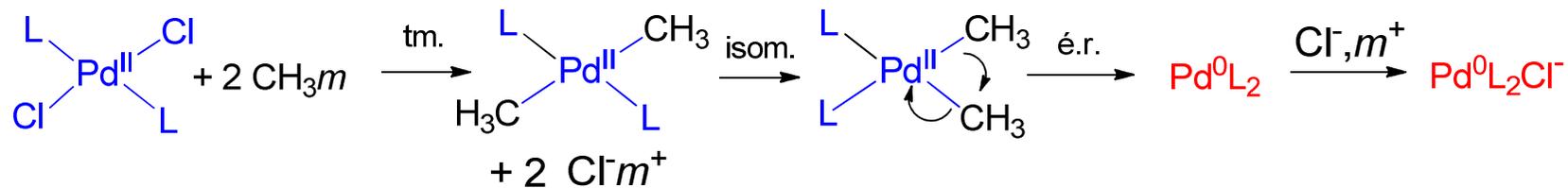
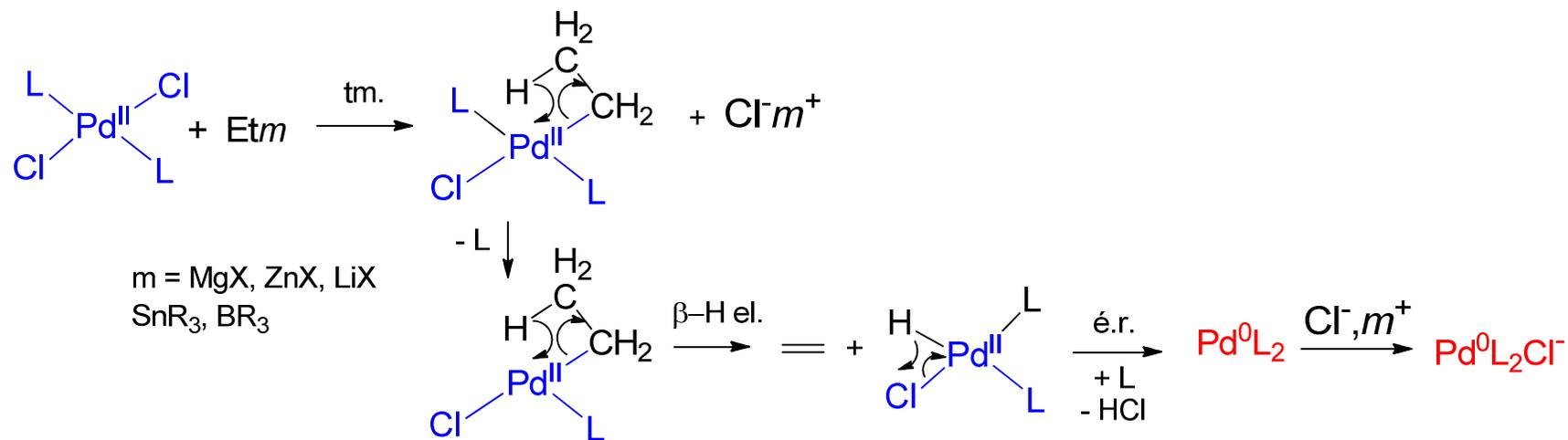


dba : dibenzylidèneacétone

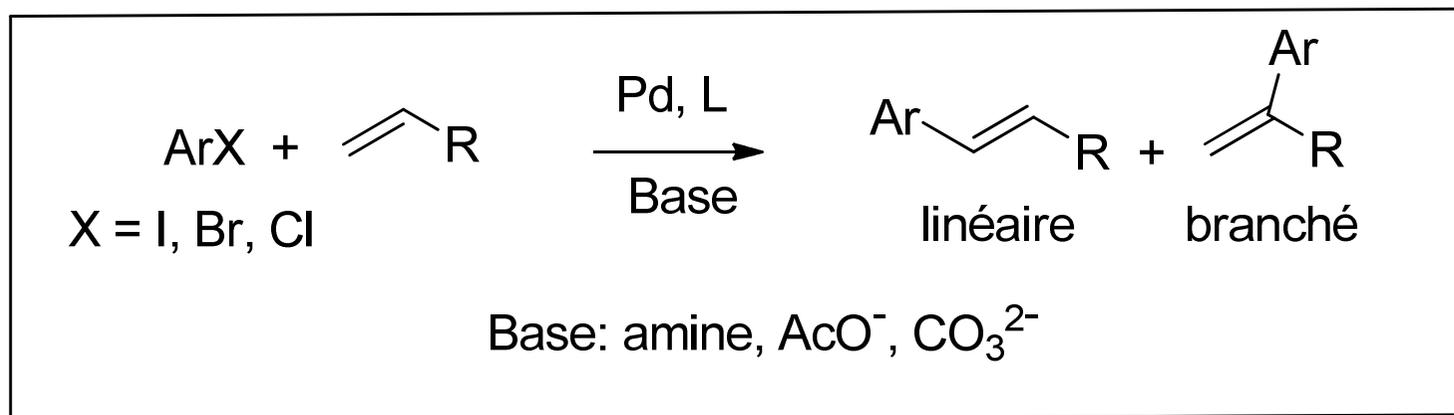
Précatalyseur 3



Réduction par le nucléophile



II.2. Les réactions de Heck



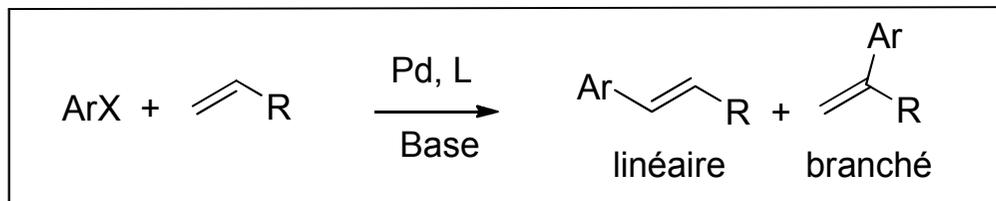
Problème de
régiosélectivité

Precurseurs:

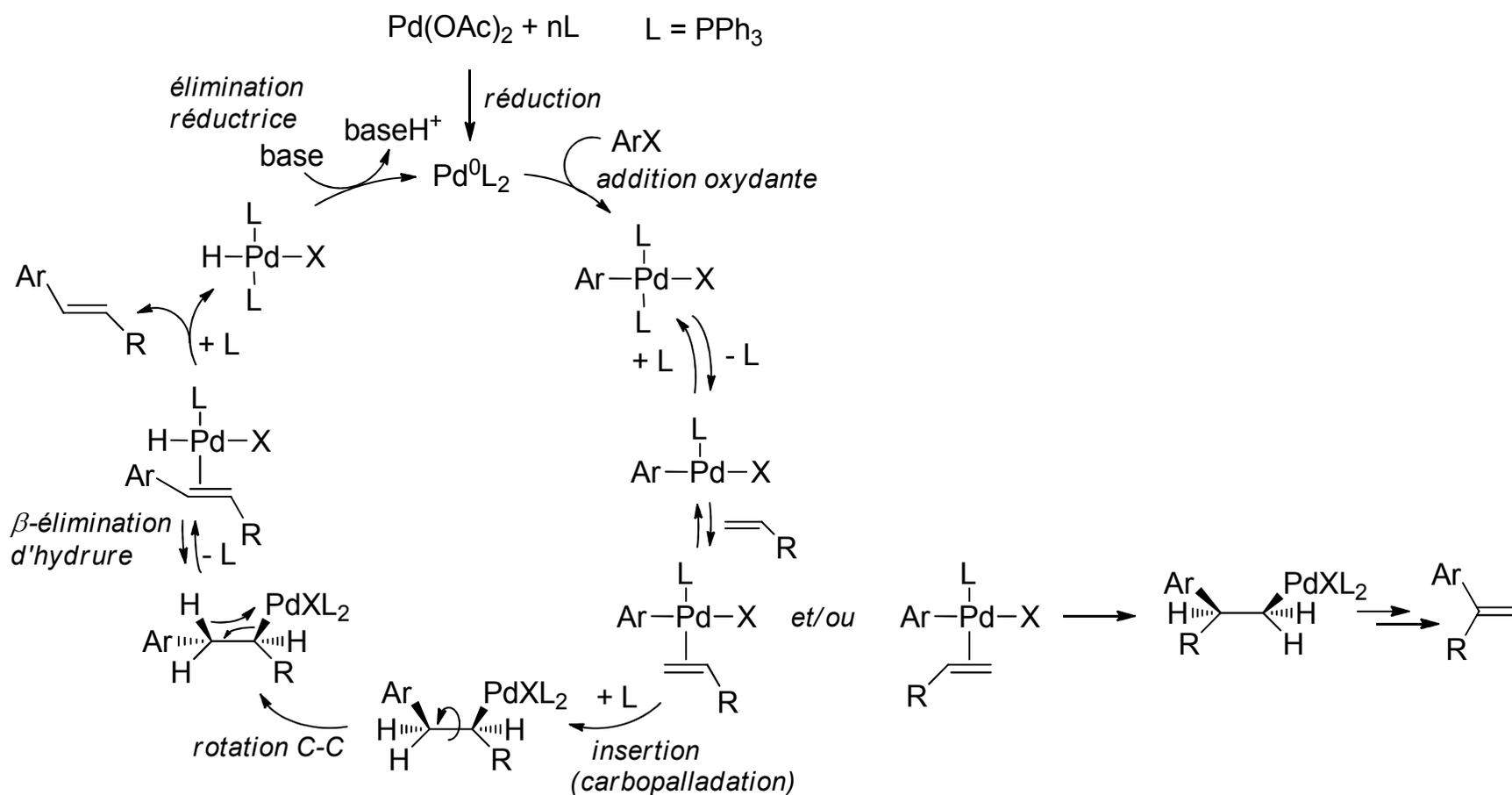
$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + n\text{L}$ (monophosphine) ou P^2P (diphosphine)

Heck (1971-1972) : Prix Nobel en 2010

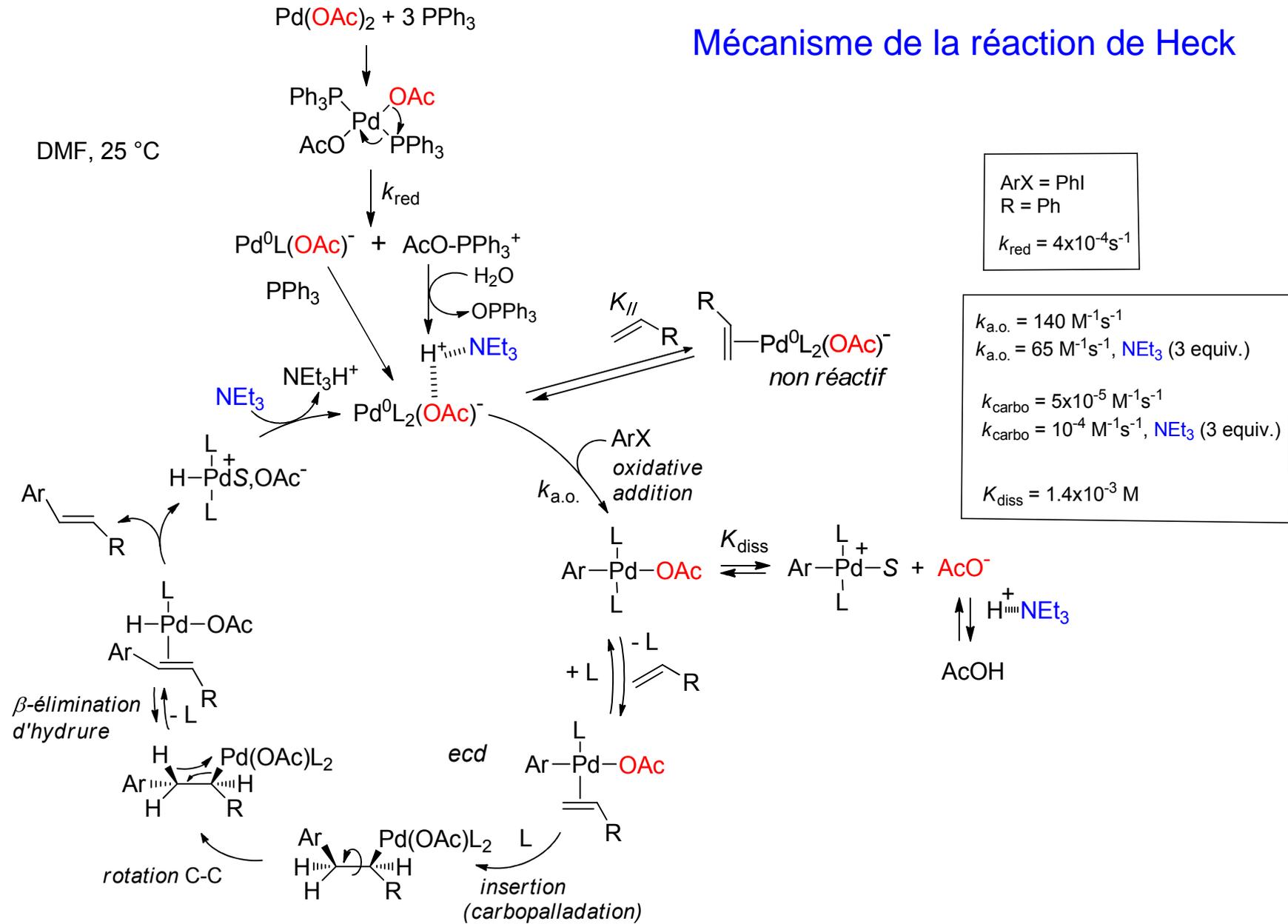
II.2. Les réactions de Heck



Le mécanisme proposé par Heck



Mécanisme de la réaction de Heck

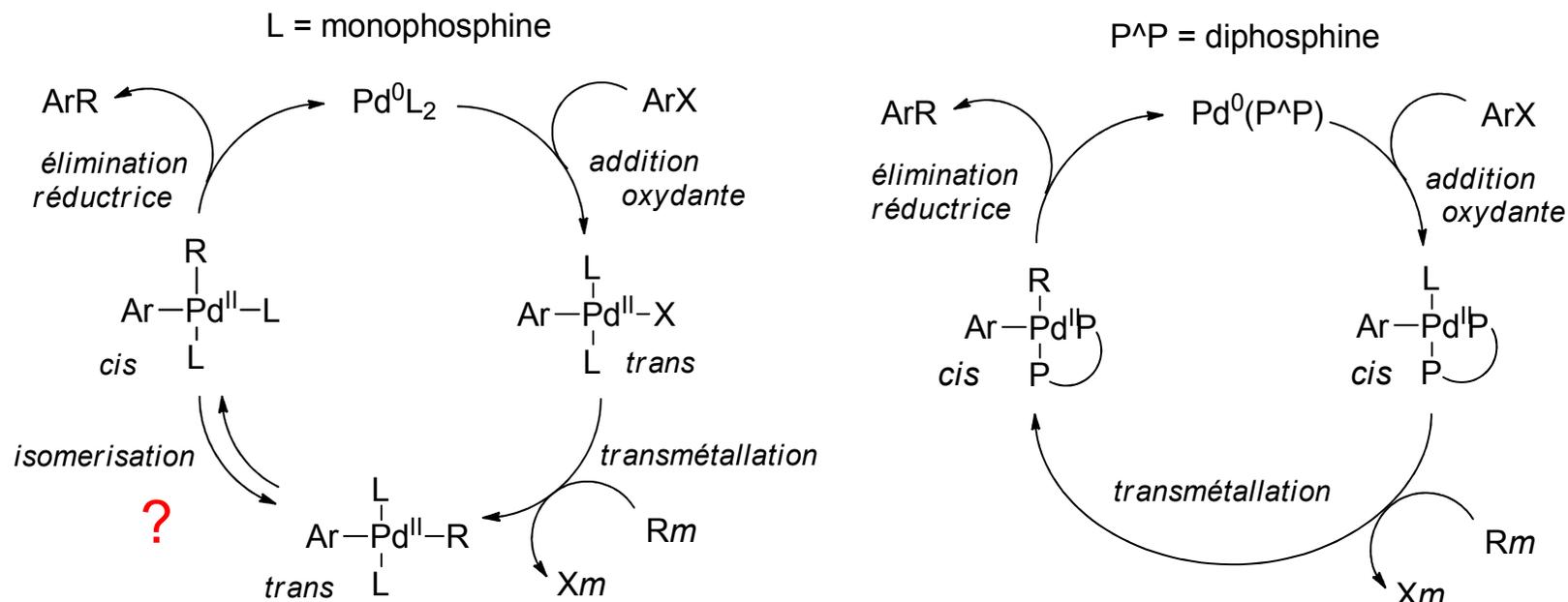


3 rôles pour la base

II.3. Les réactions de couplage croisé (C-C)

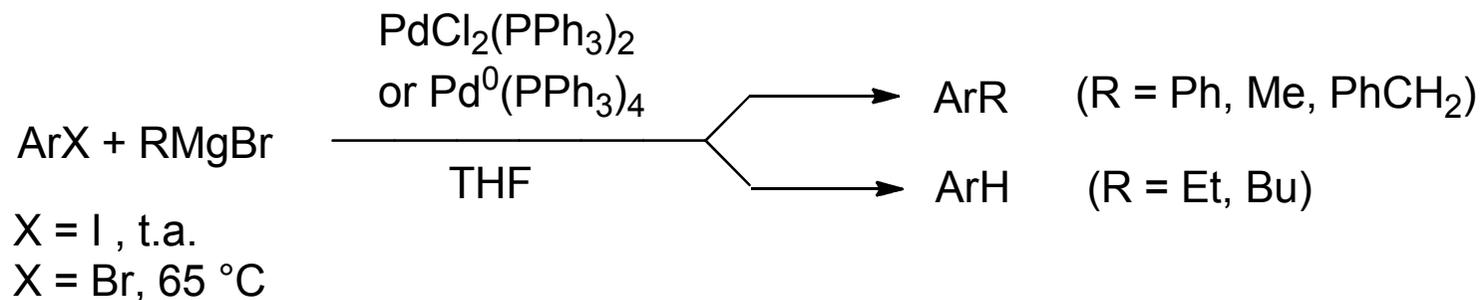


Mécanisme général

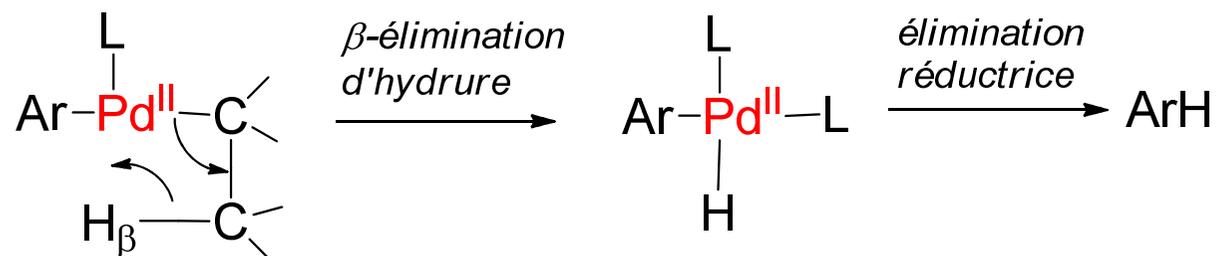


II.3.a. Avec **RMgX**, RZnX, RLi

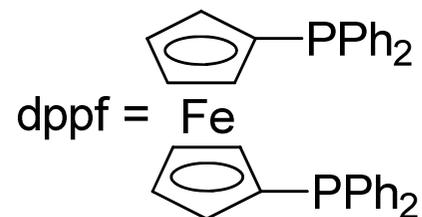
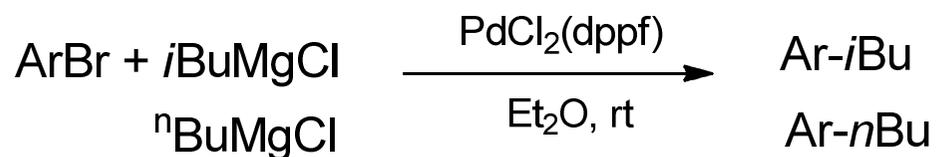
Couplage avec des organomagnésiens (Grignard): Jutand-Fauvarque (1976)



Problème de β -élimination d'hydrure: ArH



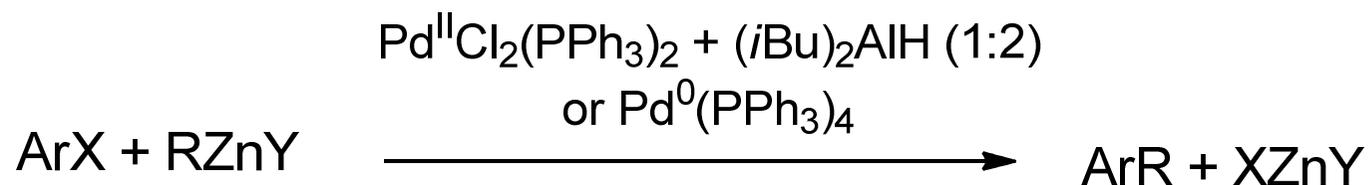
Kumada-Hayashi (1979)



II.3.a. Avec RMgX, RZnX, RLi

Couplage avec des organozinciques

Reactions de Negishi (1977), Prix Nobel en 2010



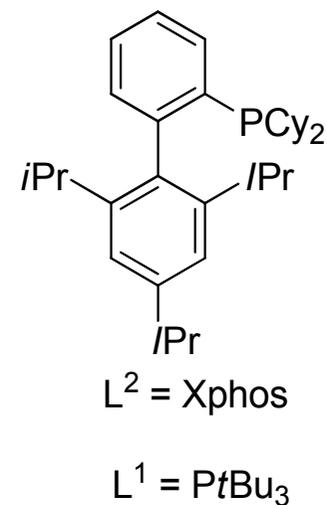
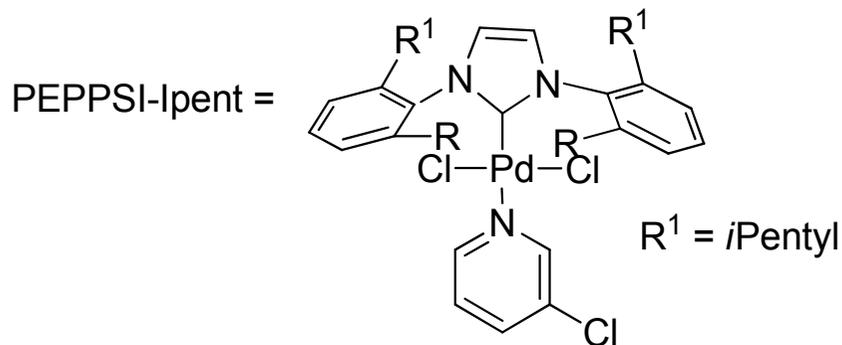
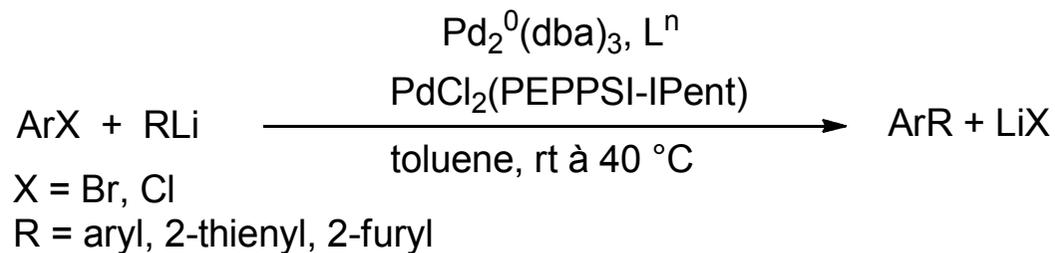
X = I, Br

R = aryl, vinyl, alkynyl, alkyl

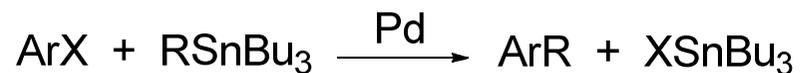
Couplage compatible avec beaucoup de groupements fonctionnels du fait de la faible réactivité des organozinciques

II.3.a. Avec RMgX, RZnX, RLi

Couplage avec des organolithiens RLi: Murahashi (1979), Linstrumelle (1081), Feringa (2013)



II.3.b. Les réactions de Stille (1979)

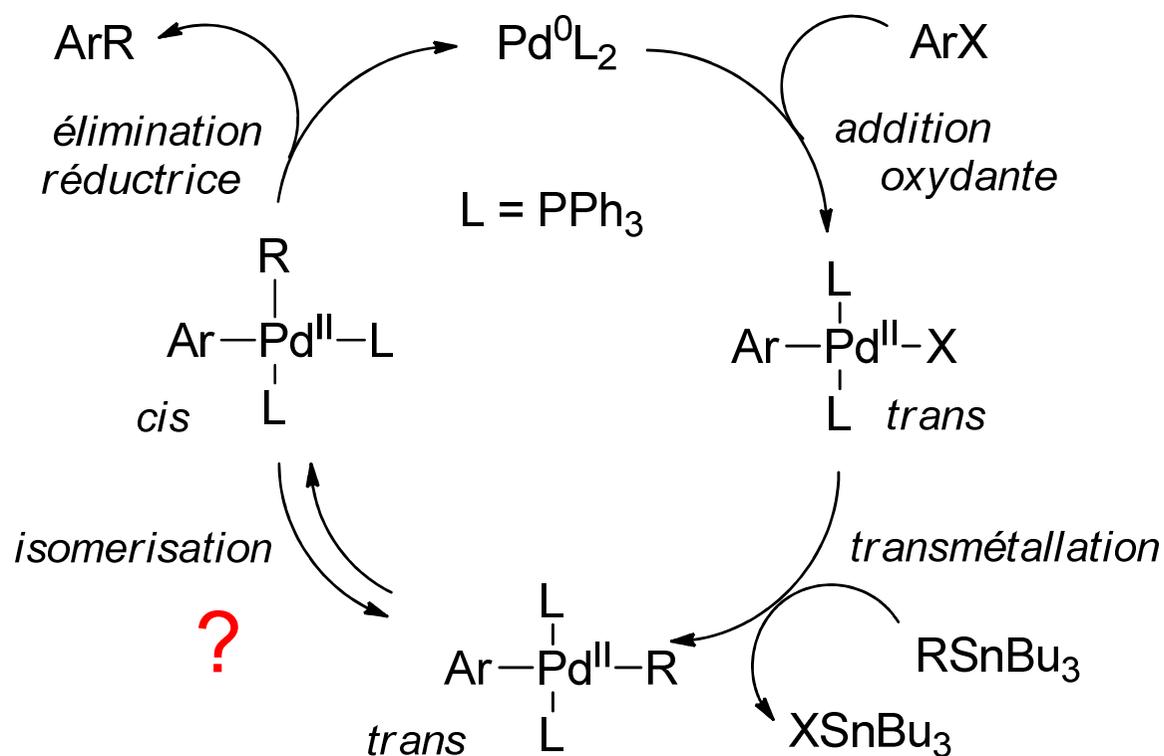


R = vinyl, aryl, alkynyl, 2-furyl

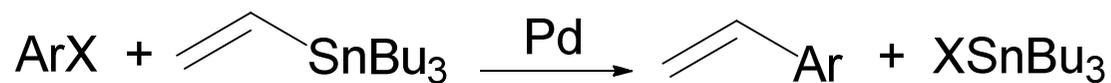
Précatalyseurs: L = PPh₃

Pd⁰L₄, Pd⁰(dba)₂ + nL,

Pd⁰₂(dba)₃ + nL, PdCl₂L₂



II.3.b. Les réactions de Stille

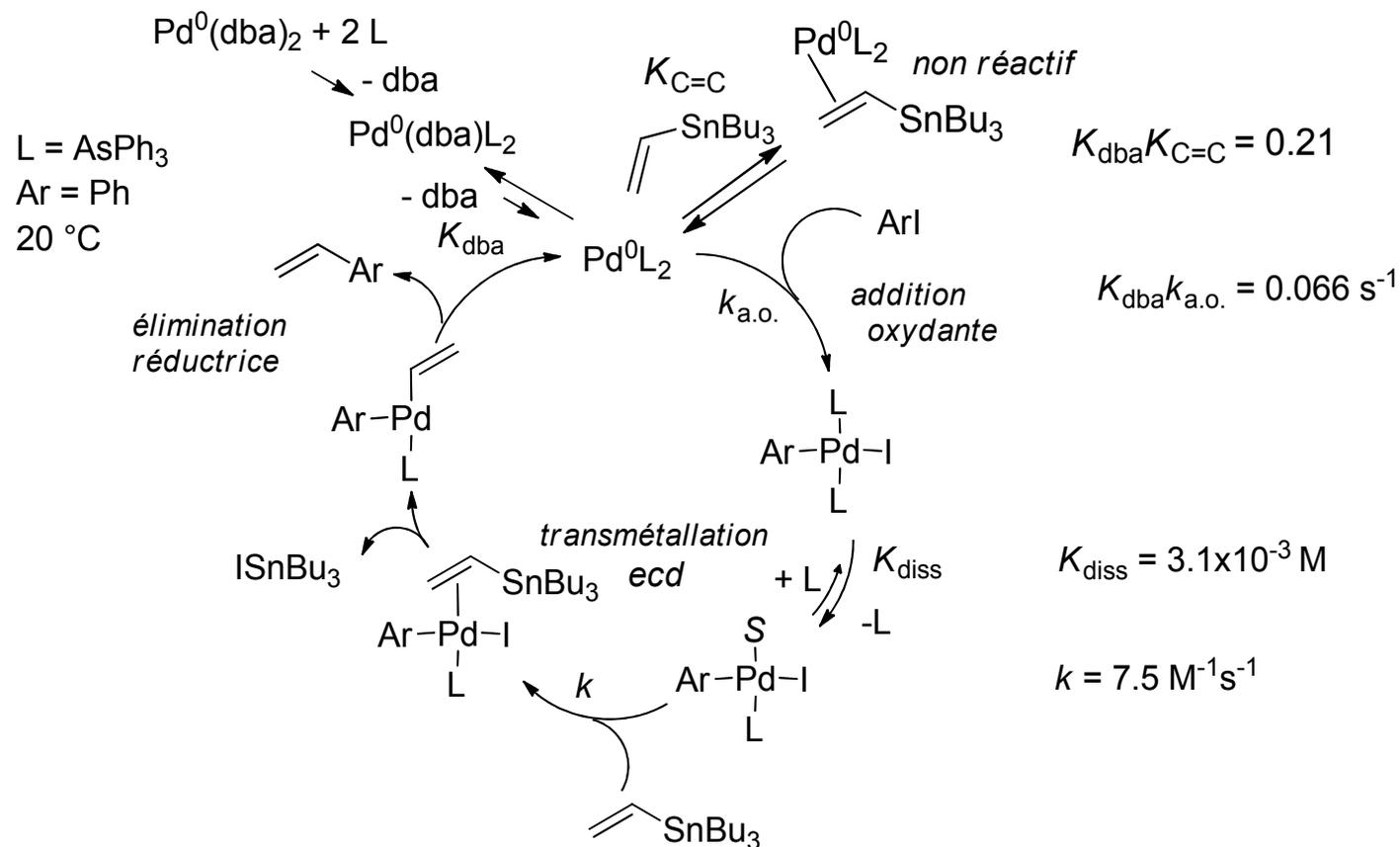


Précatalyseurs: $\text{L} = \text{AsPh}_3$

$\text{Pd}^0\text{L}_4, \text{Pd}^0(\text{dba})_2 + n\text{L},$

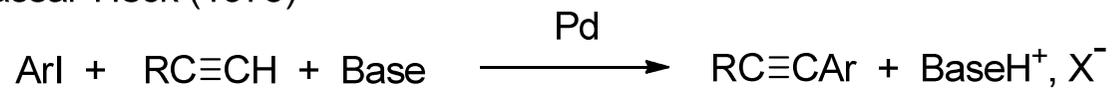
$\text{Pd}^0_2(\text{dba})_3 + n\text{L}$

$\text{AsPh}_3 > \text{PPh}_3$

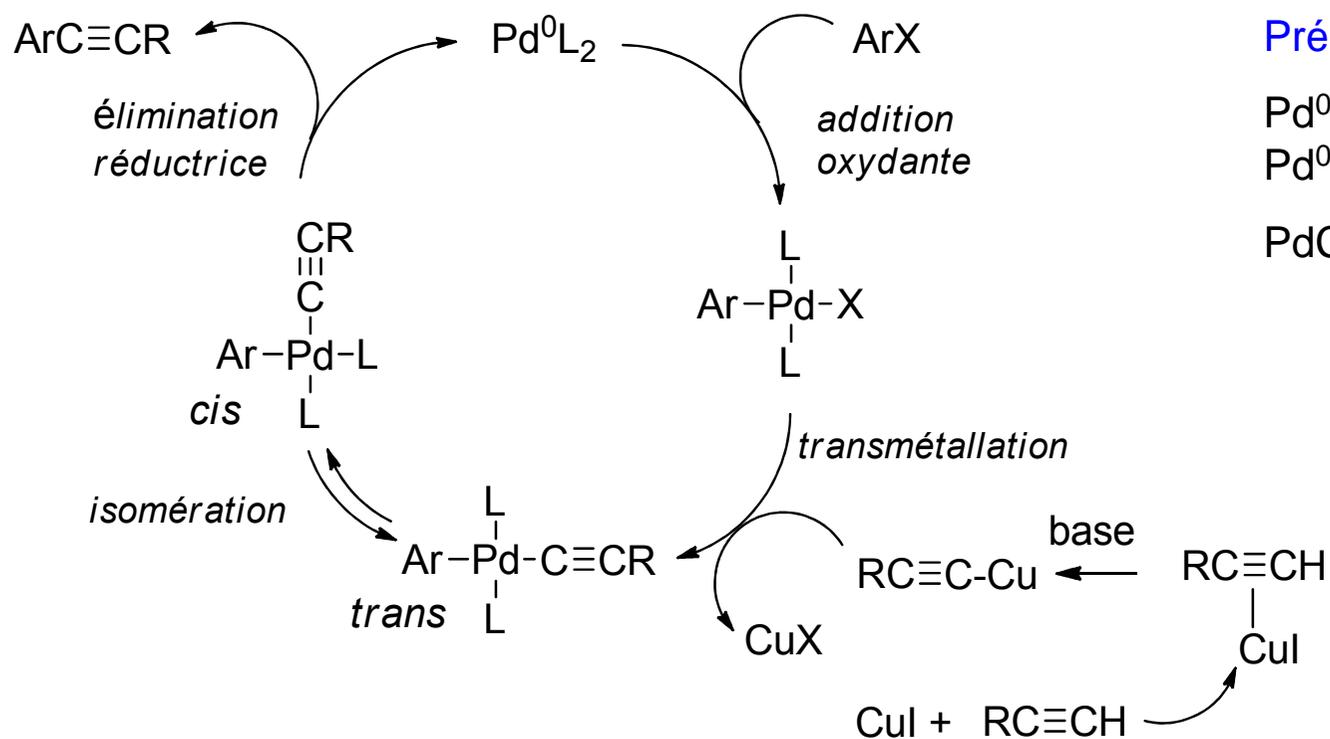
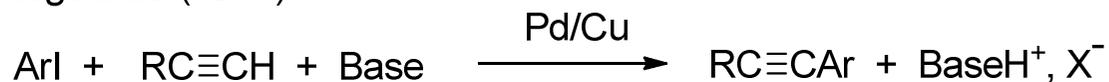


II.3.c. Les réactions de Sonogashira

Cassar-Heck (1975)



Sonogashira (1975)

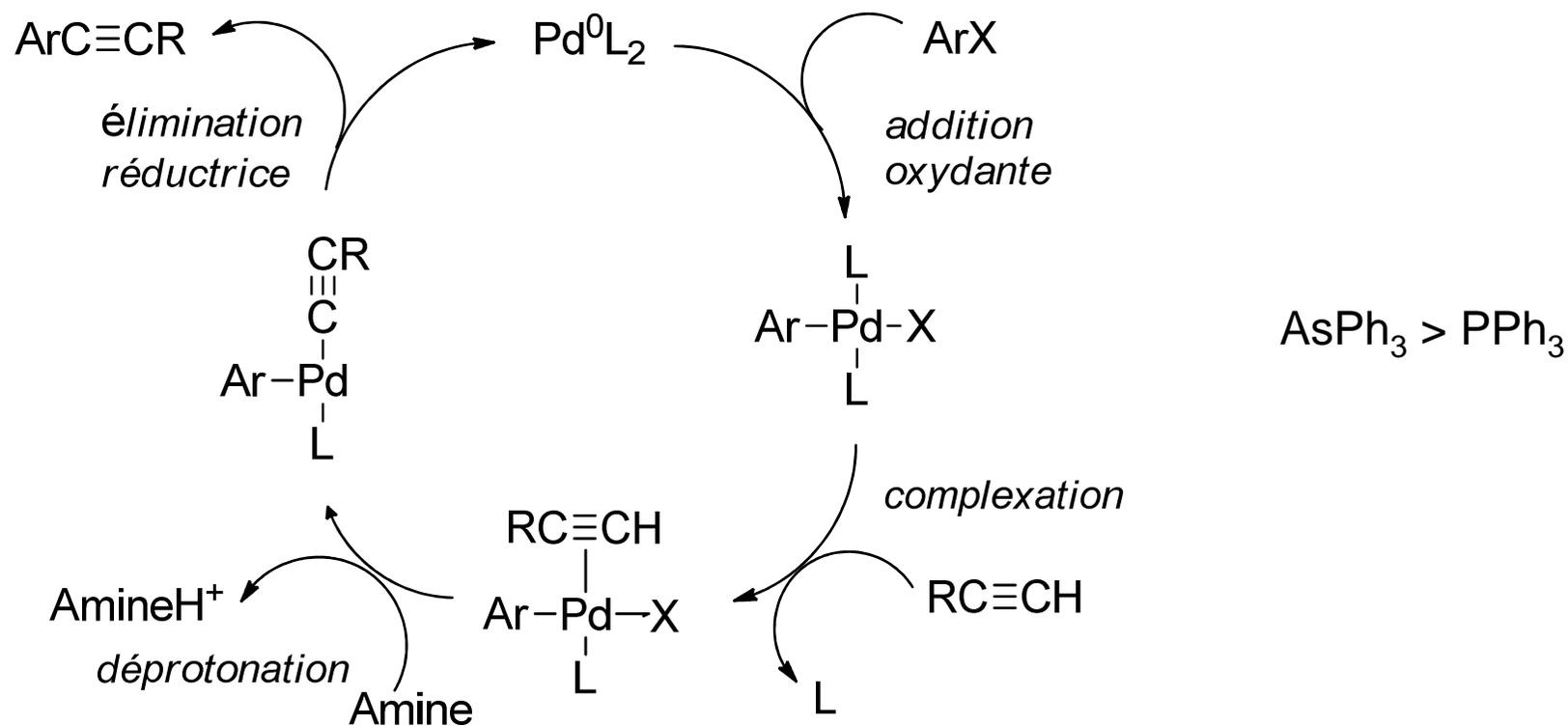
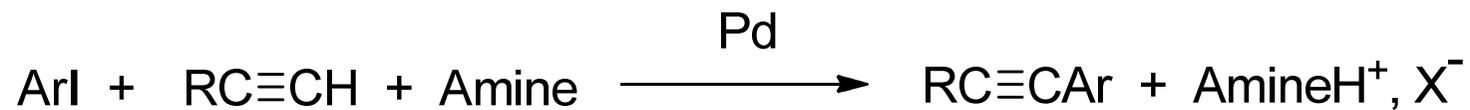


Précatalyseurs: $\text{L} = \text{PPh}_3$

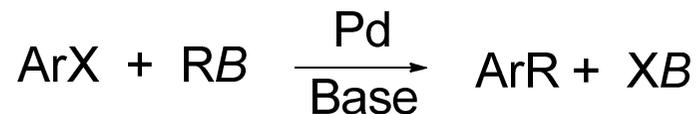
Pd^0L_4 , $\text{Pd}^0(\text{dba})_2 + n\text{L}$,
 $\text{Pd}^0_2(\text{dba})_3 + n\text{L}$

PdCl_2L_2

II.3.c. Les réactions de Sonogashira



II.3.d. Les réactions de Suzuki (1979-1981)



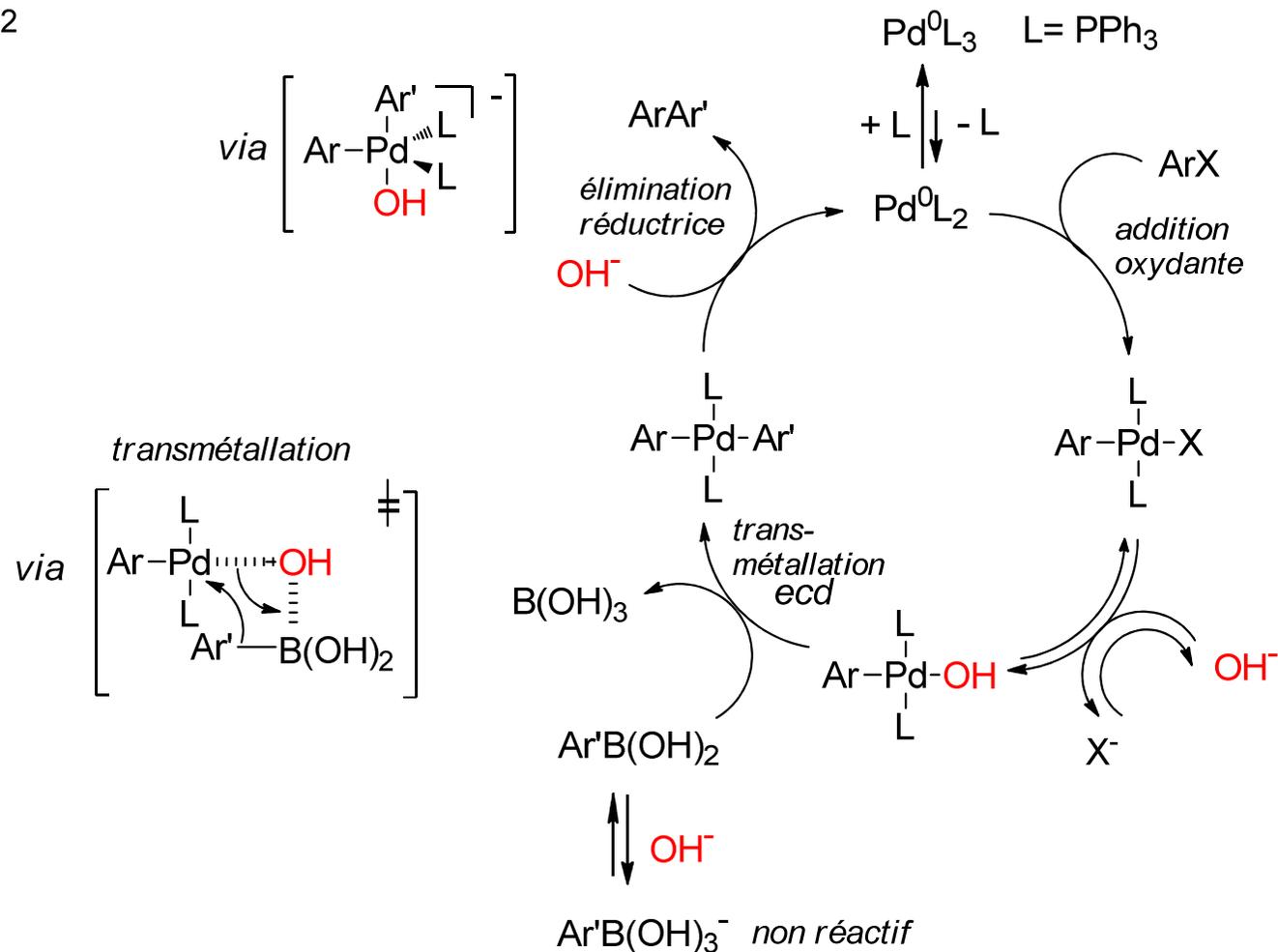
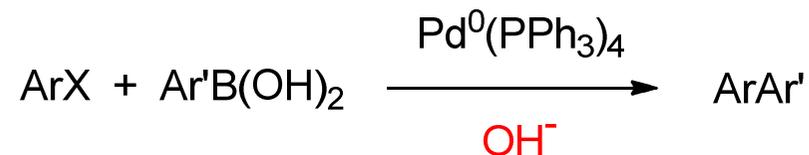
R = vinyl, aryl, alkyl

B = B(OH)₂, B(OR)₂

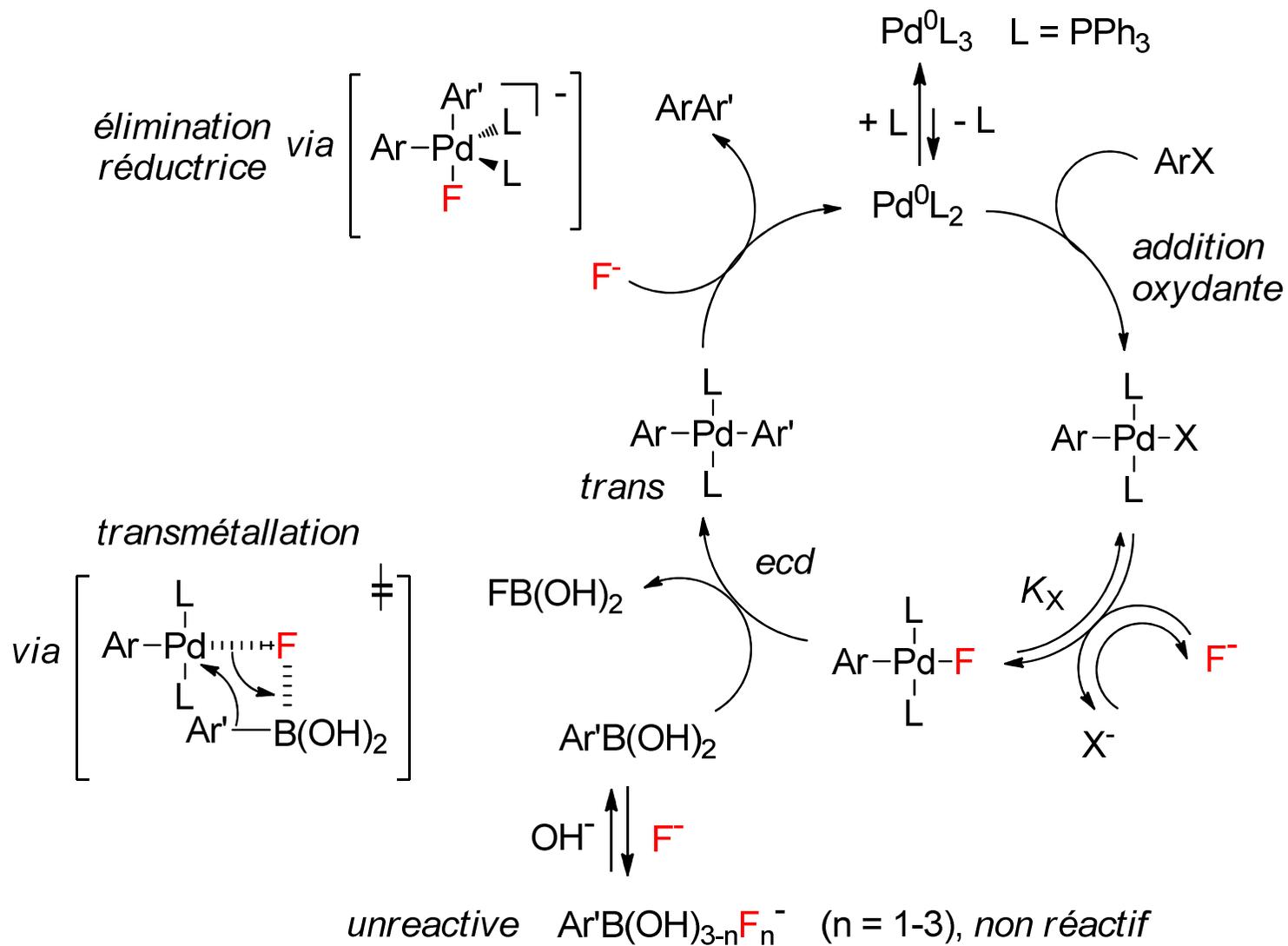
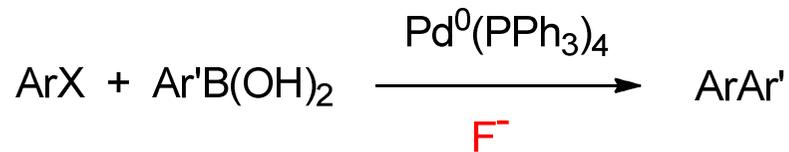
Base:

EtO⁻, MeO⁻, OH⁻

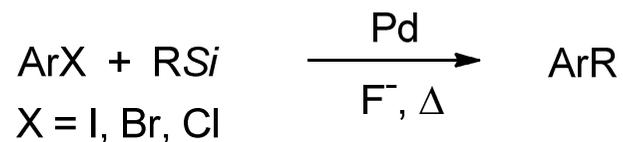
CO₃²⁻, F⁻



II.3.d. Les réactions de Suzuki

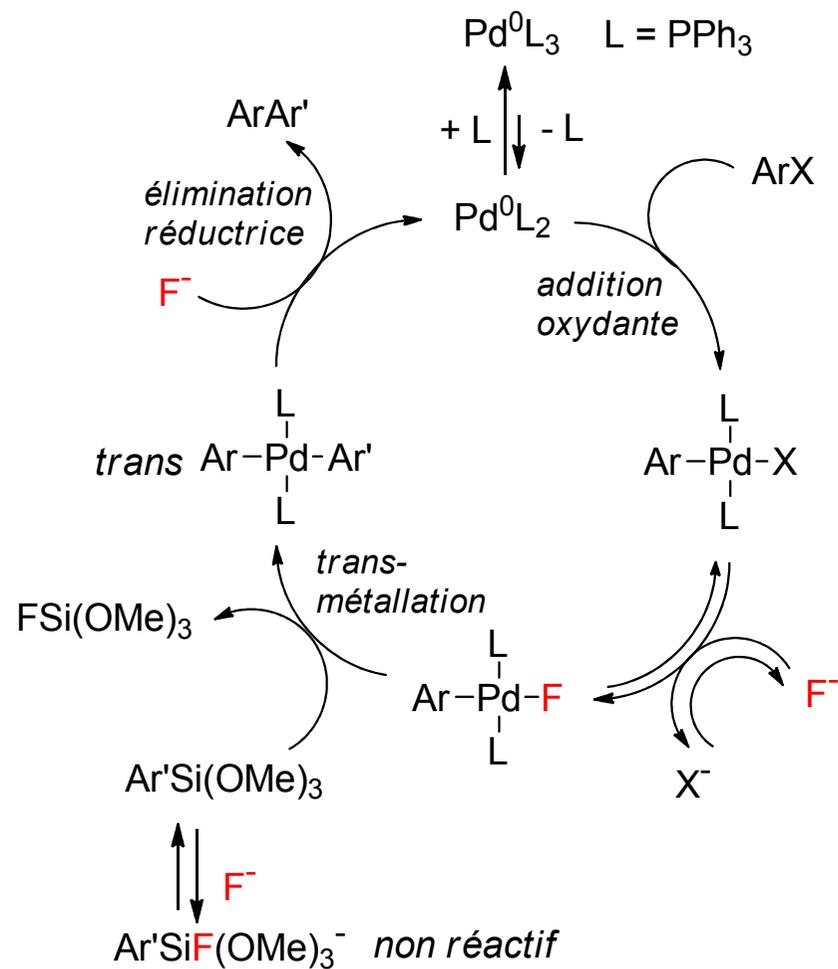
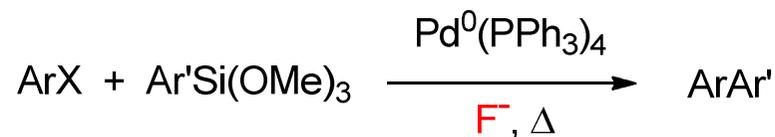
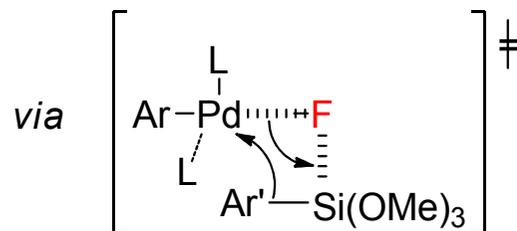


II.3.e. Les réactions de Hiyama (1988)

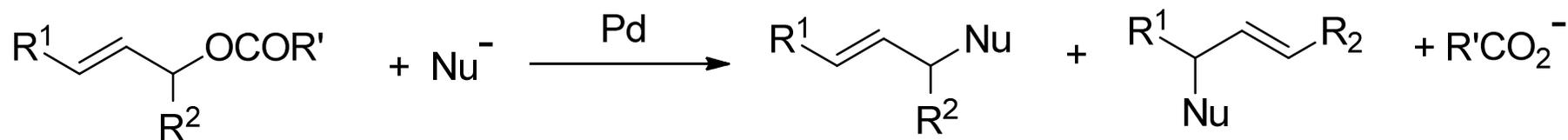


R = Aryl, Vinyl, Alkyl

Si = OR¹₃, SiR¹F₂, SiF₃



II.4. Les réactions de Tsuji-Trost



Problème de régiosélectivité

Nucléophiles : malonates, énolates, organozinciques (C-C)

amidures, amines (C-N)

alcooolates (C-O)

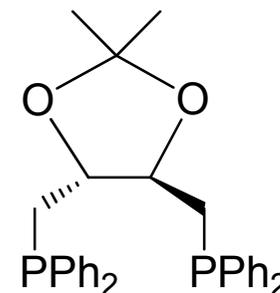
Groupes partants : carbonates (OCO_2R) > carboxylates (OCOR) > phenate (PhO^-)

Précurseurs : Pd^0L_4 , $\text{Pd}^0(\text{dba})_2 + n\text{L}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$

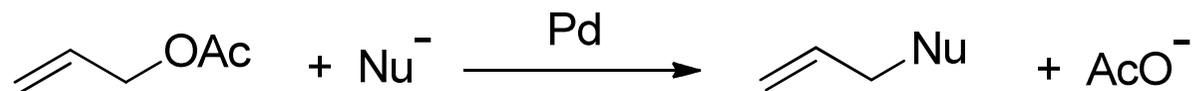
$\text{Pd}^0(\text{dba})_2 + \text{P}^*\text{P}$

Réactions asymétriques (P^*P chiral)

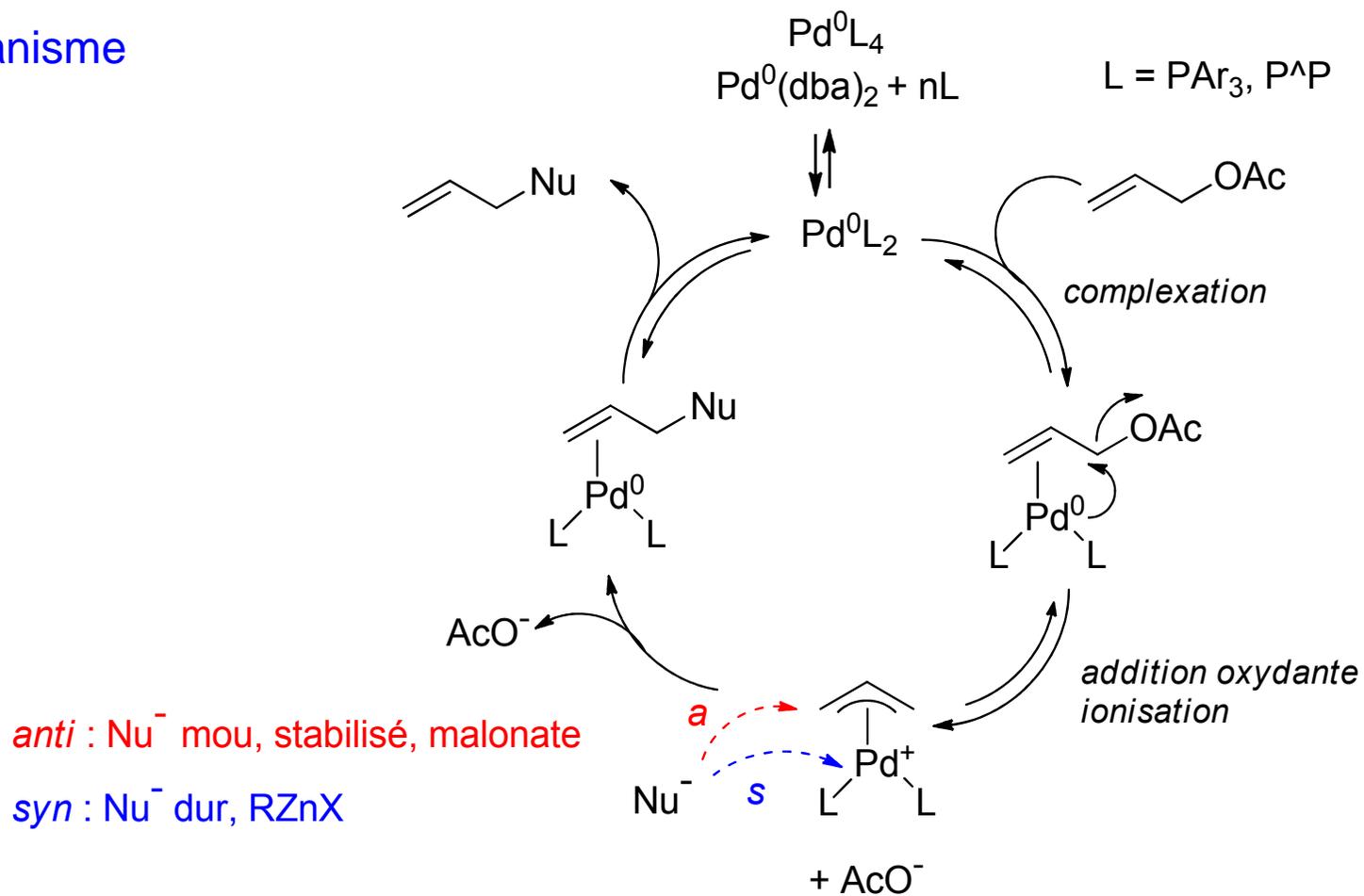
diop



II.4. Les réactions de Tsuji-Trost



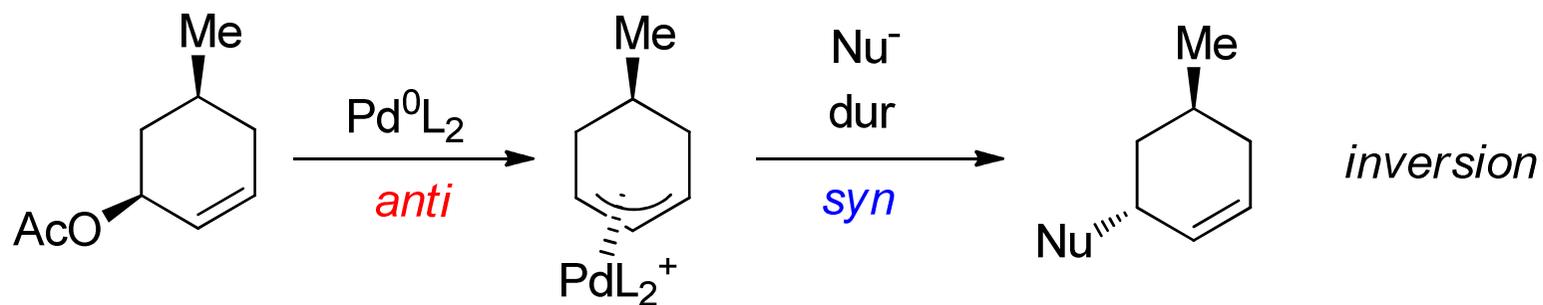
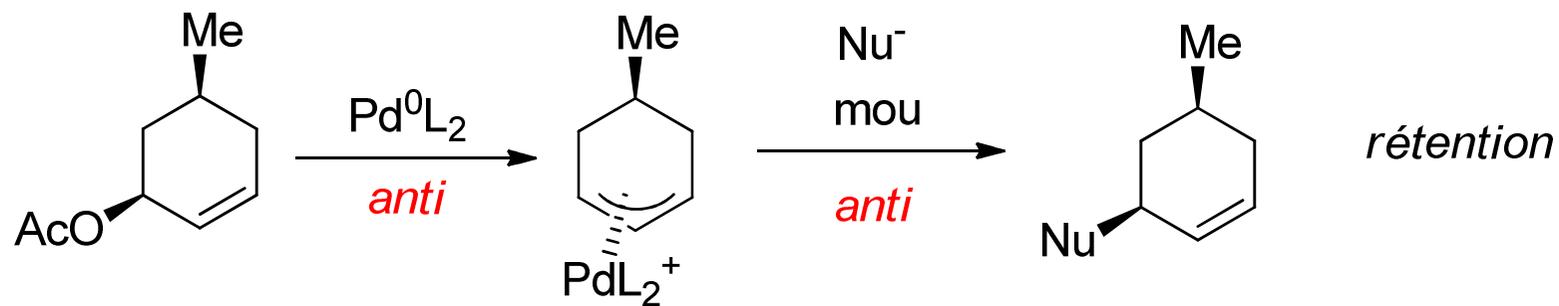
mécanisme



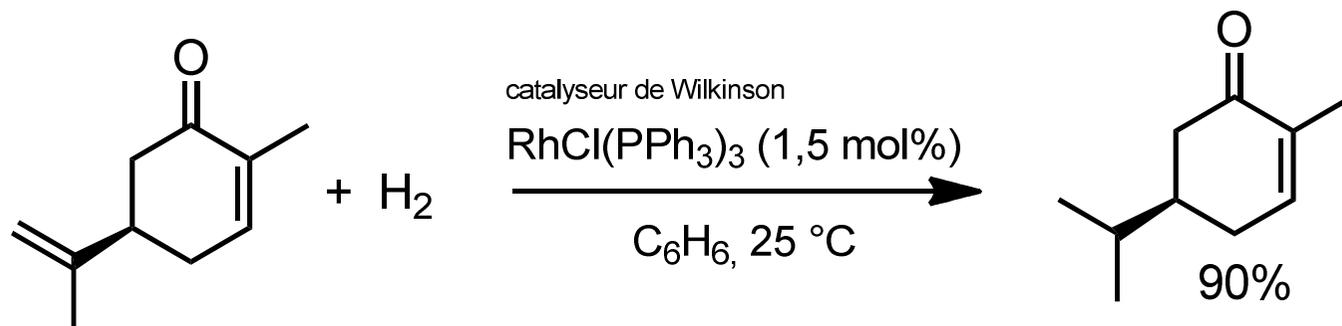
II.4. Les réactions de Tsuji-Trost

Mécanisme : stéréochimie

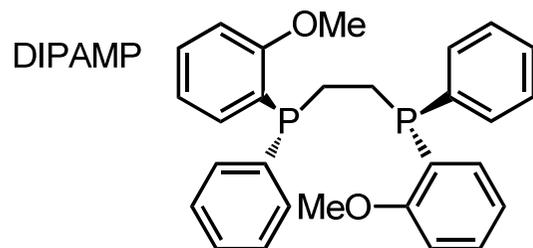
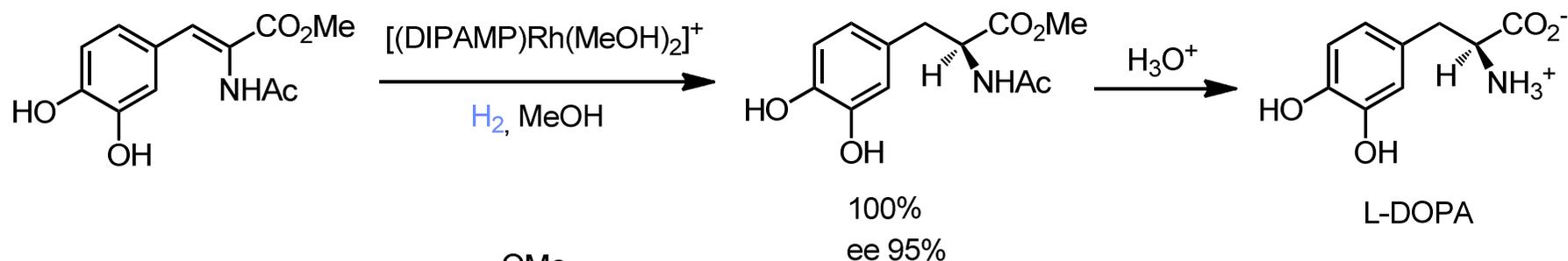
L = PPh₃



II.5. Les réactions d'hydrogénation des alcènes



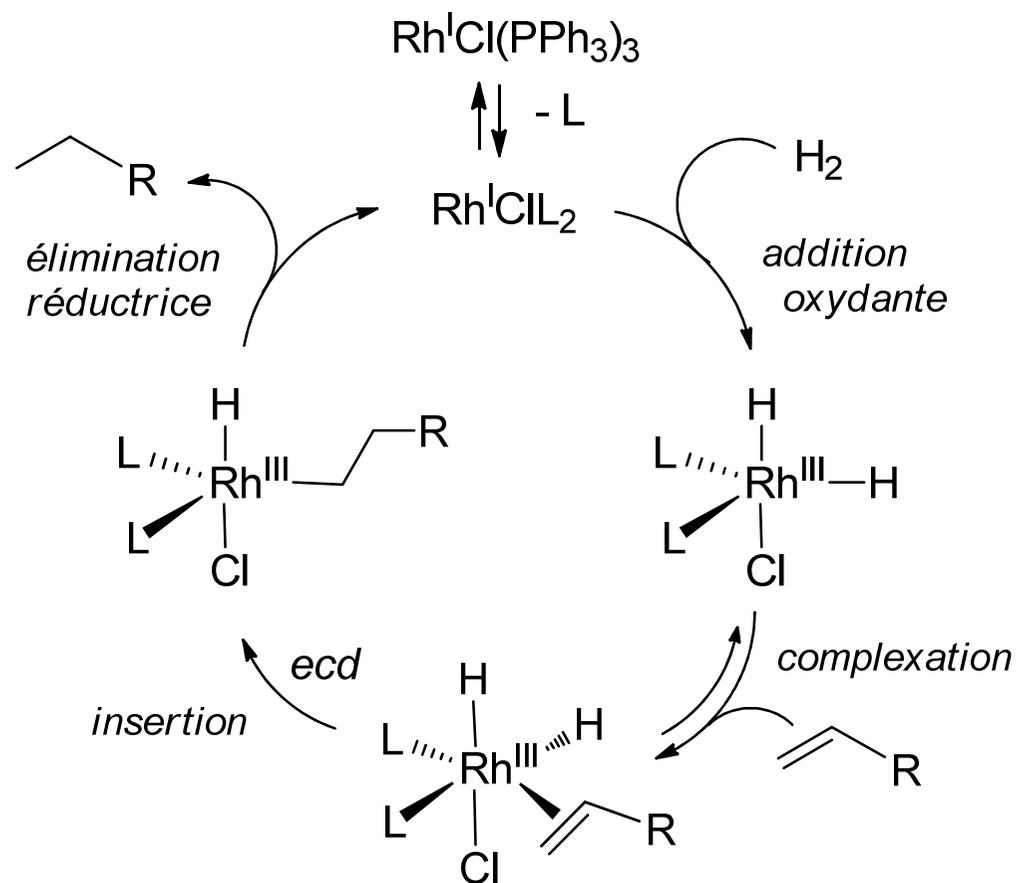
Synthèse énantiosélective de la L-DOPA



Chiralité au Phosphore
Knowles, Nobel 2001

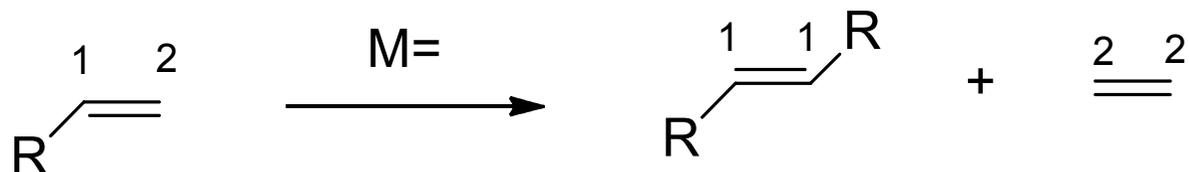
II.5. Les réactions d'hydrogénation des alcènes

Mécanisme



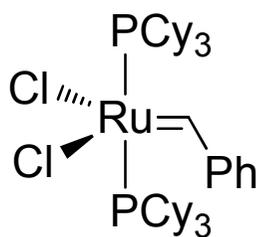
Complexe cationique $\text{L}_2\text{Rh}^{\text{I}}\text{S}_2^+$ (S = solvant) : d'abord complexation de l'alcène puis addition oxydante de H_2 (*ecd*)

II.6. Les réactions de métathèse des alcènes

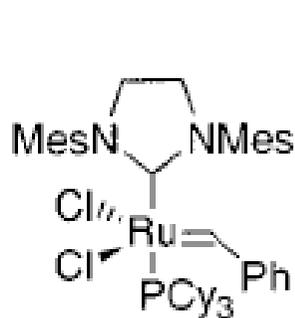


Grubbs, Schrock et Chauvin : Prix Nobel en 2005

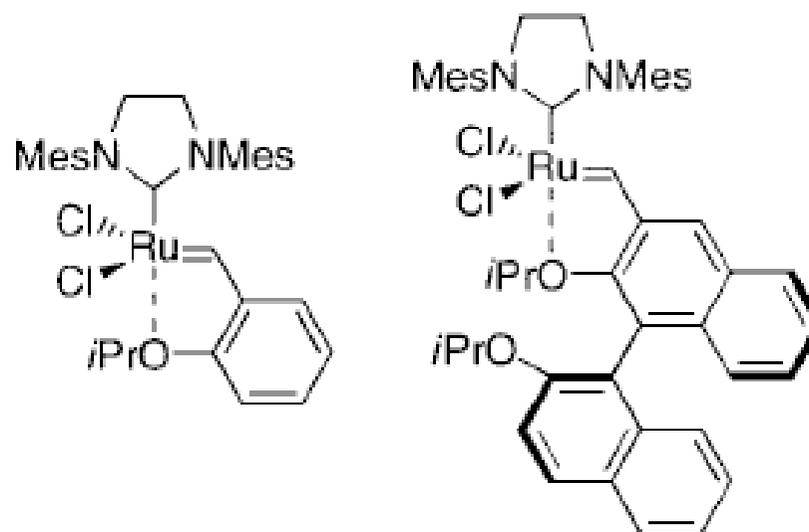
Catalyseurs



Grubbs I

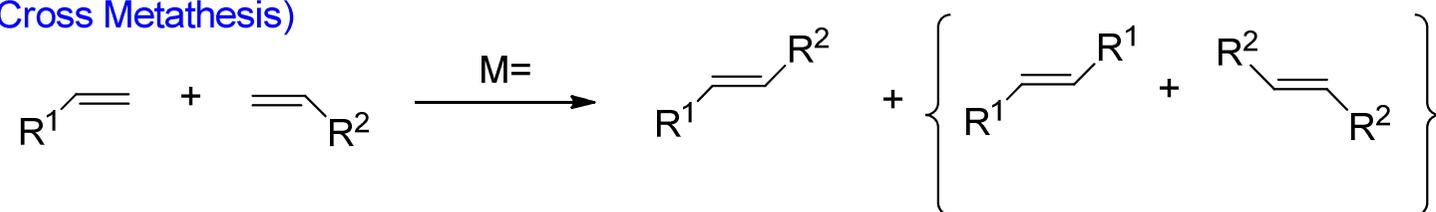


Grubbs II

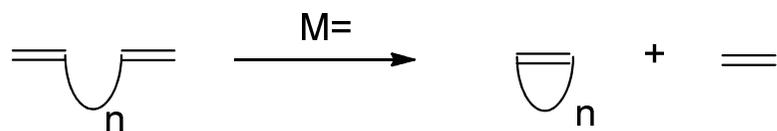


II.6. Les réactions de métathèse des alcènes

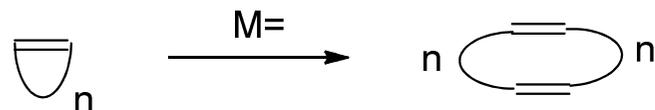
CM (Cross Metathesis)



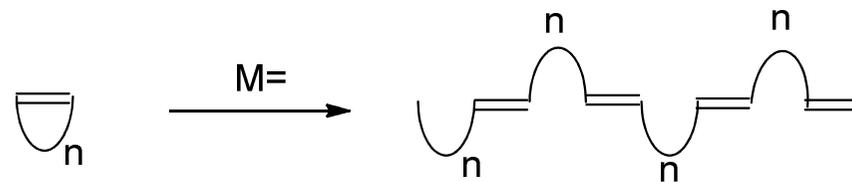
RCM (Ring Closing Metathesis)



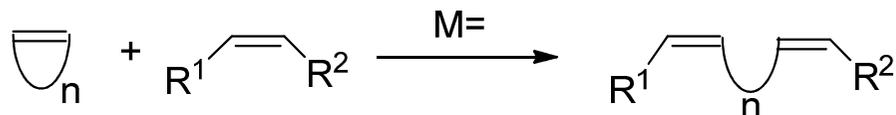
ROM (Ring Opening Metathesis)



ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization)



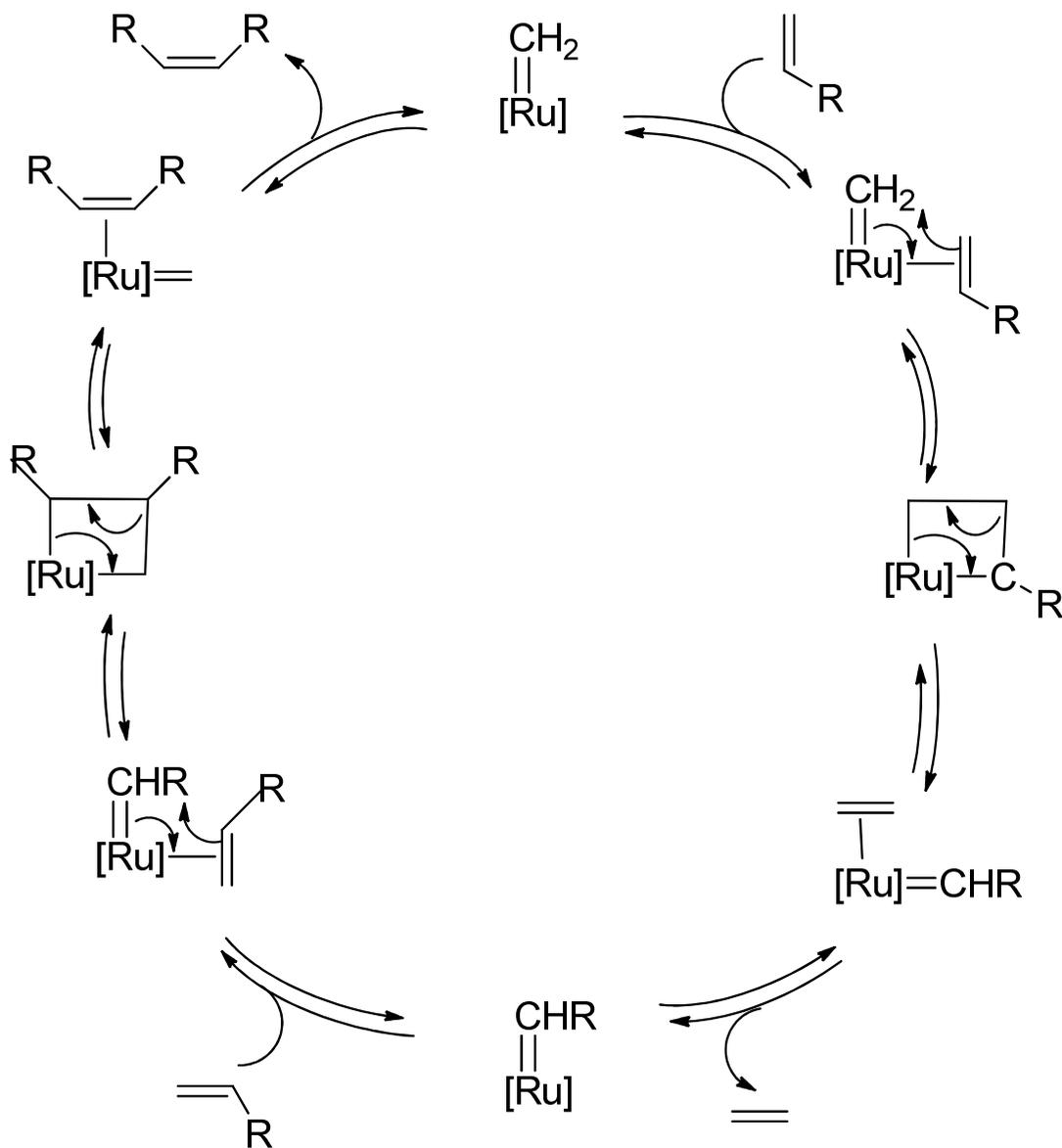
ROM + CM



II.6. Les réactions de métathèse des alcènes

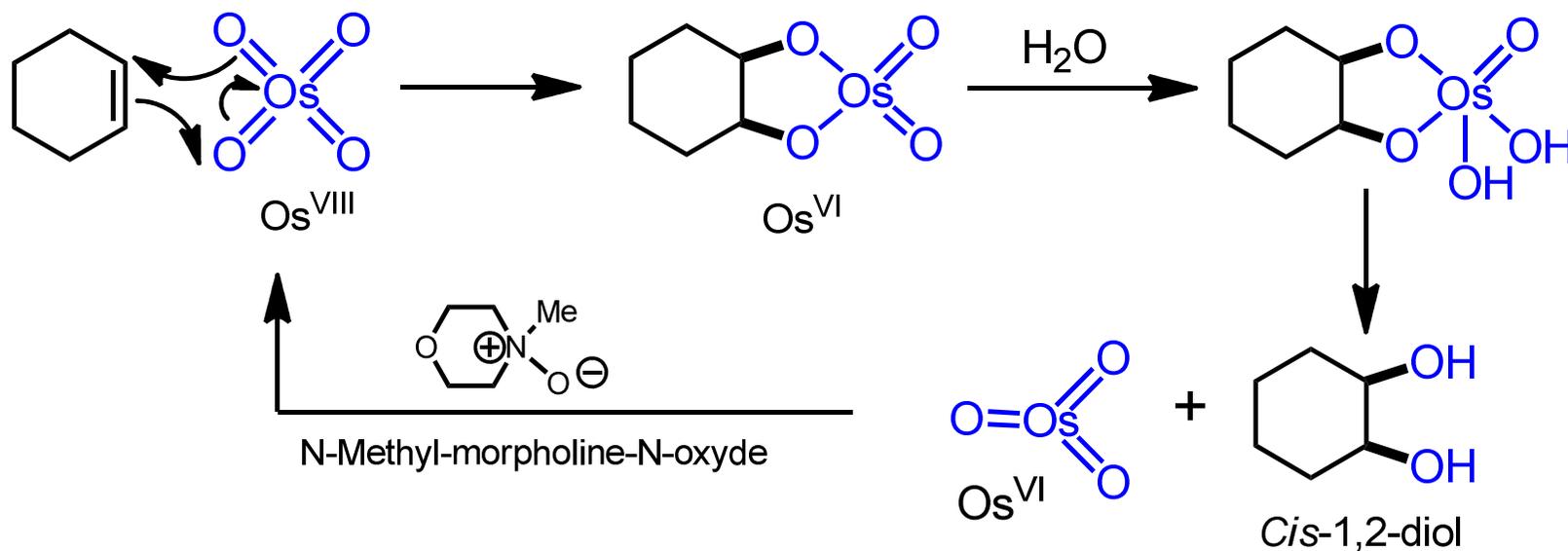
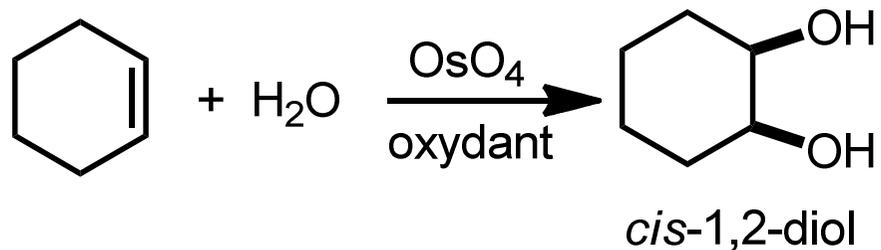
Mécanisme (Chauvin, 1971)

Réactions équilibrées



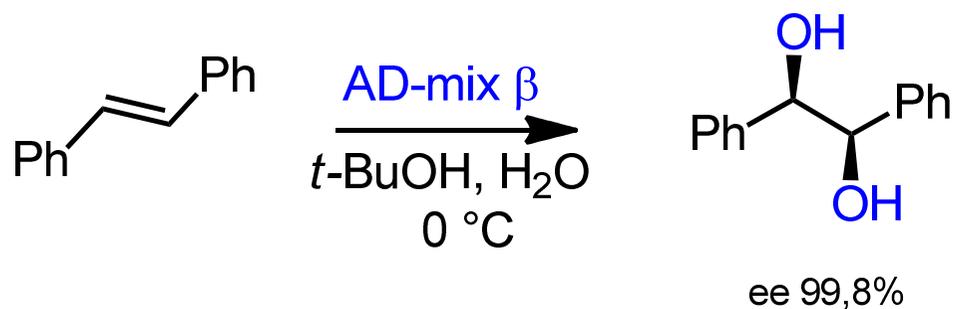
II.7. Les réactions d'oxydation

Dihydroxydation des alcènes



II.7. Les réactions d'oxydation

Dihydroxydation asymétrique des alcènes
(Sharpless, Prix Nobel 2001)



AD-mix β :

$\text{K}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4$ (cat), K_2CO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $(\text{DHQD})_2\text{PHAL}$ (cat)

