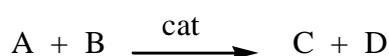


# Chapitre 5

## Applications à la catalyse

### 1. Définition

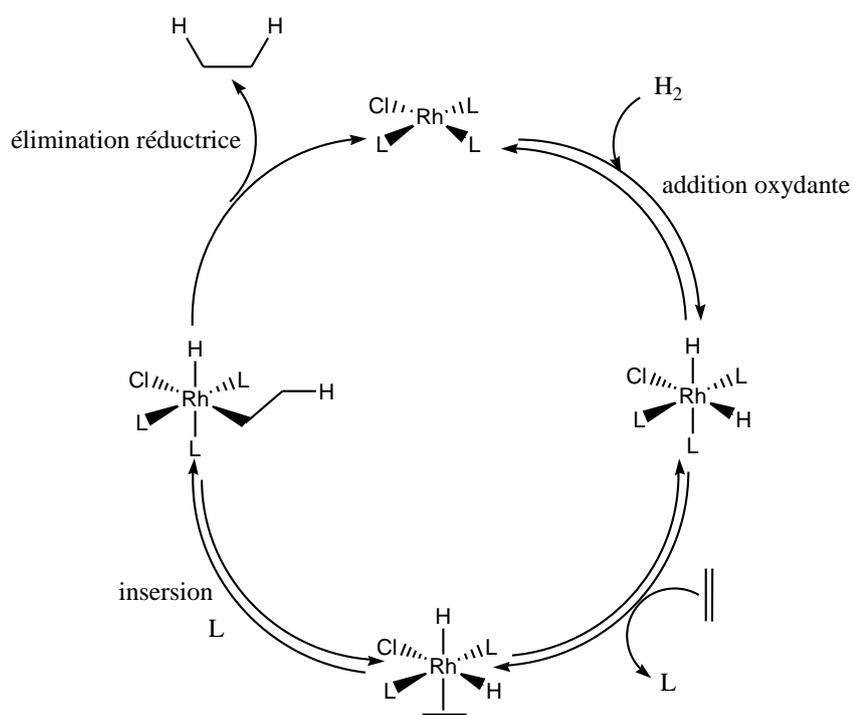
Un catalyseur est un composé qui permet une réaction souvent inobservable en son absence. Ajouté en quantité très inférieure à la stoechiométrie (entre  $10^{-6}$  et  $10^{-1}$ ), il est, en principe, retrouvé intact en fin de réaction. Il ne figure donc pas dans le bilan stoechiométrique (pour souligner cet aspect essentiel, on l'écrit sur la flèche de réaction) :



Modifiant le chemin réactionnel, c'est-à-dire la cinétique, le catalyseur ne joue pas sur la thermodynamique d'une réaction donnée. En particulier, il ne permet pas à une réaction thermodynamiquement impossible de se produire.

### 2. Hydrogénation des alcènes $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Wilkinson-Osborn)

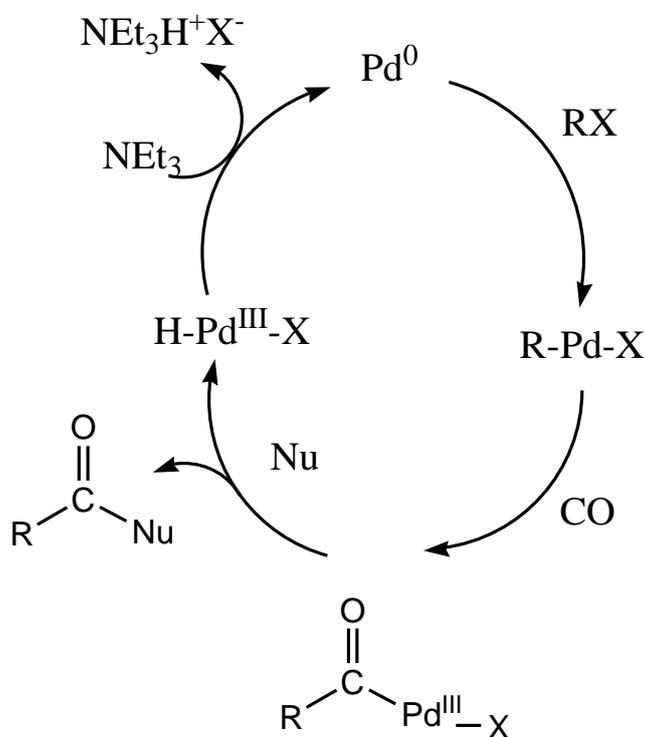
Le mécanisme comprend trois étapes réversibles : l'addition oxydante de  $\text{H}_2$ , la substitution par l'oléfine de  $\text{PPh}_3$  et l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-H. la dernière étape, l'élimination réductrice des ligands alkyle et hydruure pour donner l'alcane est totalement irréversible.



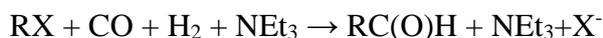
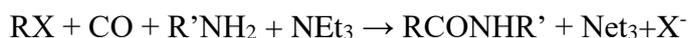
Hydrogénation des alcènes, des alcynes et autres molécules insaturées à 25 °C sous pression de 1 bar. La séquence 1 → 2 → 3 l'emporte sur la séquence 7 → 8 → 9. L'étape 4 est déterminante.

### 3. Carbonylation des halogénures catalysé par Pd<sup>0</sup>

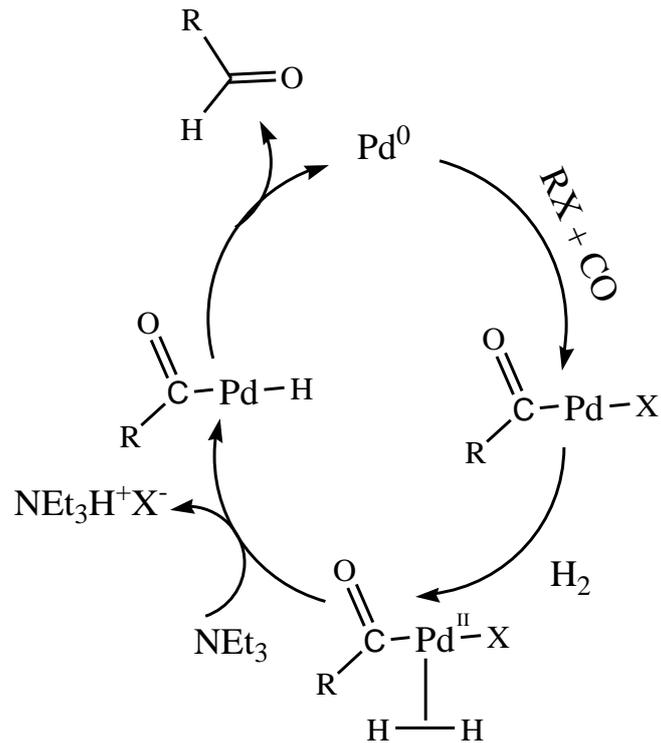
après l'addition oxydante d'un halogénure sur le catalyseur Pd<sup>0</sup> et insertion de CO dans la liaison Pd<sup>II</sup>-alkyle, l'intermédiaire Pd<sup>II</sup>-acyle peut être piégé par un nucléophile NuH conduisant au dérivé organique carbonylé RC(O)Nu ce qui régénère Pd<sup>0</sup>.



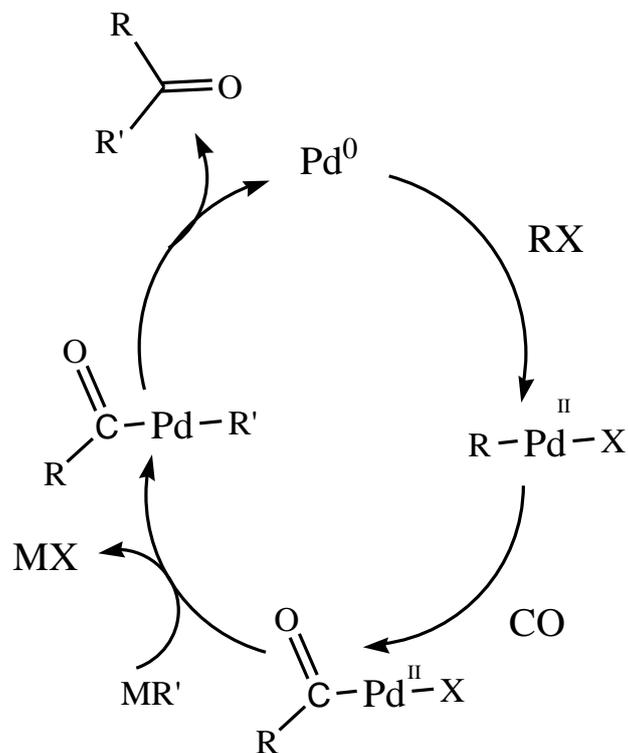
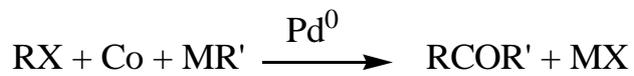
Le nucléophile peut être très varié : alcool, amine et même H<sub>2</sub>.



Dans le cas de H<sub>2</sub>, un complexe de H<sub>2</sub> se forme intermédiairement et doit pouvoir être déprotoné par Net<sub>3</sub> pour donner NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Et<sub>3</sub><sup>-</sup> et un hydruide de palladium-acyle précurseur de l'aldéhyde.

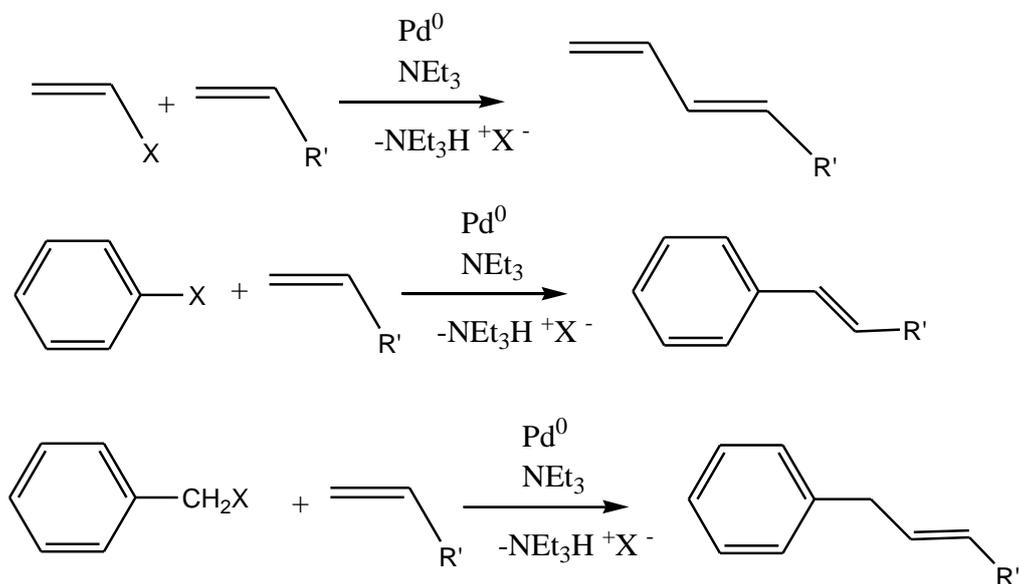


On peut utiliser un catalyseur au  $\text{Pd}^0$  avec le système de transmétallation à partir des dérivés organométalliques.



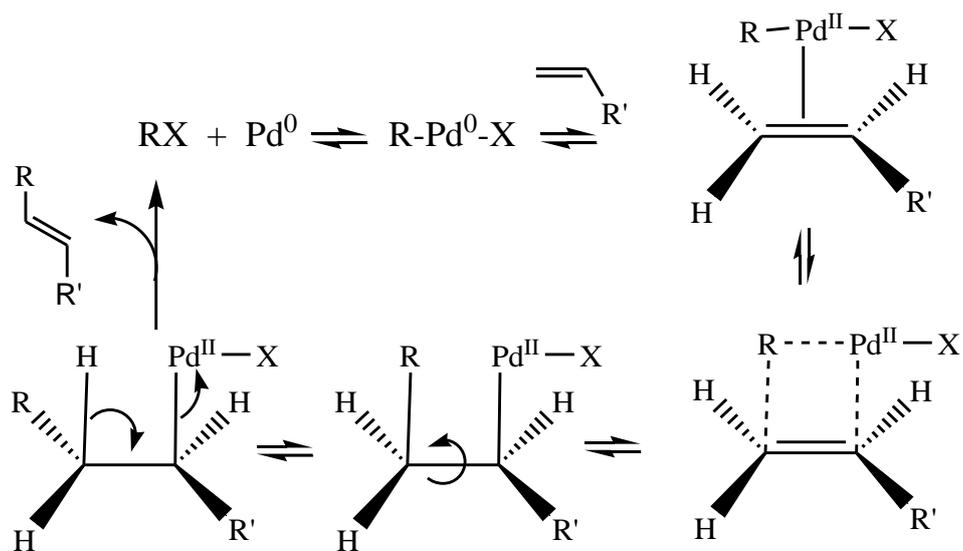
#### 4. Réaction de HECK

La réaction de Heck utilise la catalyse au  $\text{Pd}^0$  permet en présence de  $\text{NEt}_3$ , de coupler un halogénure de vinyle, d'aryle ou de benzyle avec une oléfine.



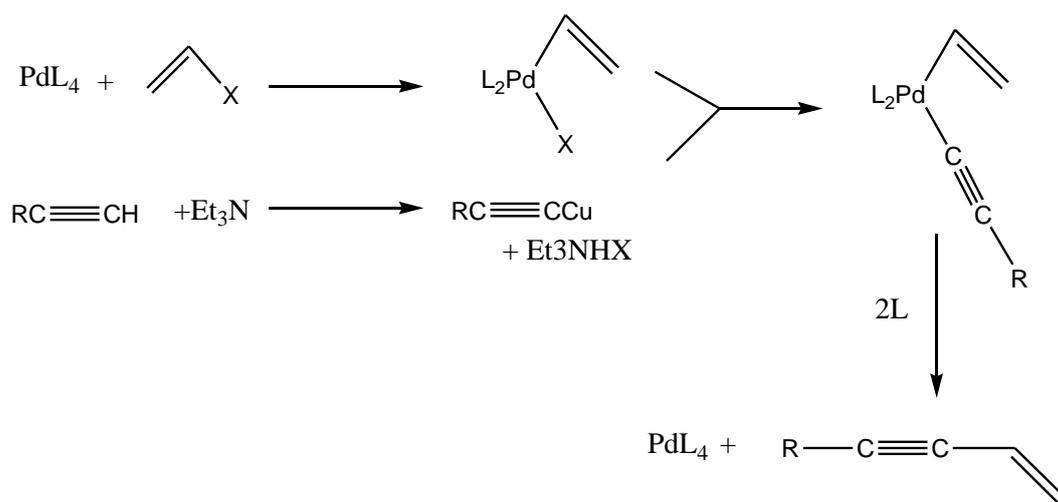
Dans ces réactions (réactions de Heck) se terminent par une  $\beta$ -élimination.

Le groupement R de RX ne doit pas comporter d'hydrogène en  $\beta$ , donc il faut que le radical R est un vinyle, aryle ou benzyle.



## 5. La réaction de SONOGASHIRA: couplage des alcynes avec les halogénures catalysé par CuI et Pd<sup>0</sup>

Cette réaction permet de coupler un iodure de vinyle ou d'aryle avec un acétylénique. Dans cette réaction, la métallation de l'alcyne par le cuivre est une étape très importante, et le complexe organométallique obtenu est réagit avec le dérivé organopalladé selon le mécanisme suivant :



Exemple

