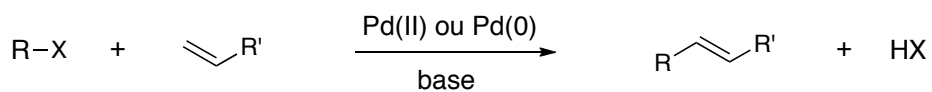


Réaction de Heck

R = alcényl, aryl, allyl, alcynyl, benzyl

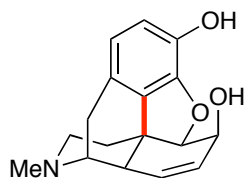
X = halogénure, triflate

R' = alkyl, alcényl, aryl, CO₂R, OR, SiR₃

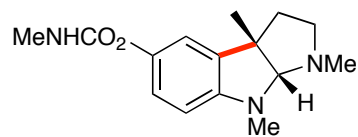
Revue

Cabri 95ACR2
de Meijere 94ACIEE2379
Shibasaki 97T7371

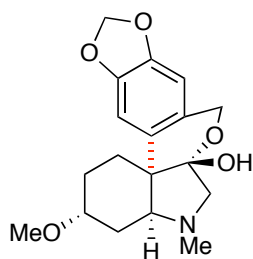
Exemples



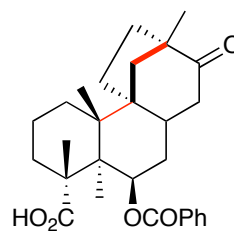
(-) et (+)- morphine



(-) et (+)-physostigmine



(±)-tazettine



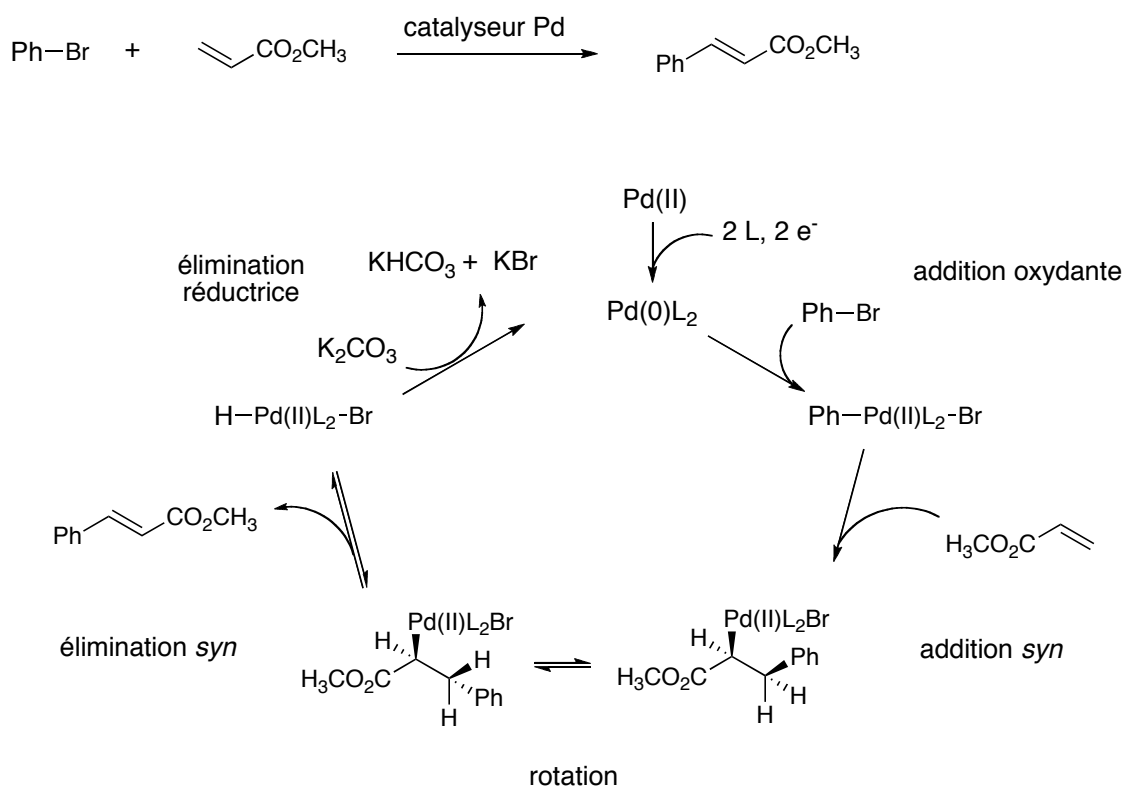
acide (±)-scopadulcique B

Overman 94PAC1423

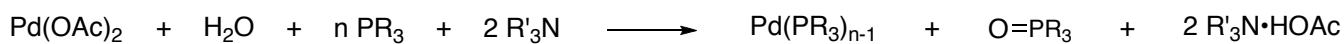
Mécanisme

Addition oxydante suivie de la réaction d'insertion d'alcène

- Mécanisme impliquant un complexe neutre de Pd

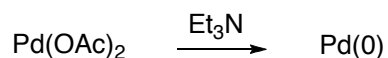


- Pd(II) réduit in situ en Pd(0) actif, typiquement via l'oxydation d'un ligand phosphine



[Hayashi 92CL2177](#)

- Pd(OAc)₂ est aussi réduit in situ en Pd(0) actif par Et₃N



[McCrimble 84JCRCsynop360](#)

- Sels de Ag⁺ et Tl⁺ : arrachent un halogénure du complexe de Pd formé par addition oxydante
Rend élimination réductrice au départ du complexe cationique probablement irréversible.

Pour ArX :

Pd : Pd(PPh₃)₄ : X = N₂⁺ > I > Br > OTf >> Cl

Ni : X = I > Br > Cl > CN >> F Cl le plus utile synthétiquement
avec Ni, mécanisme beaucoup plus compliqué

Pour Vinyl X :

Pd : X les plus courants = I, OTf (Br fonctionne aussi)

Ni : X les plus étudiés = Cl et Br (I fonctionne aussi)

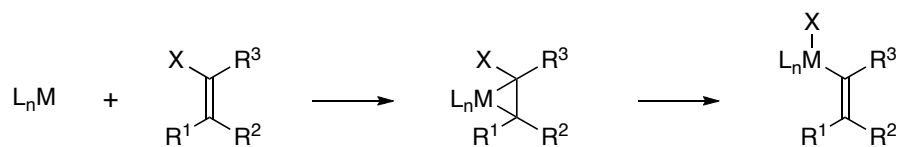
Aspects mécanistiques :

1) Les réactions se passent avec rétention de la stéréochimie de la double liaison

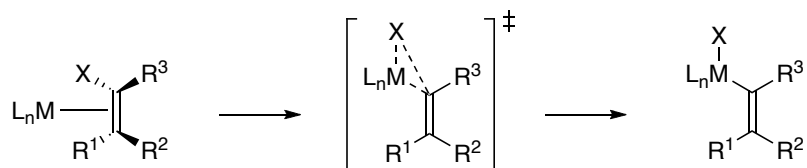
2) Ni(0) > Pd(0) > Pt(0) mais Pd(0) le plus utile en synthèse

3) Mécanismes postulés :

• Intermédiaire métallacyclopropane :



• Précomplexation :

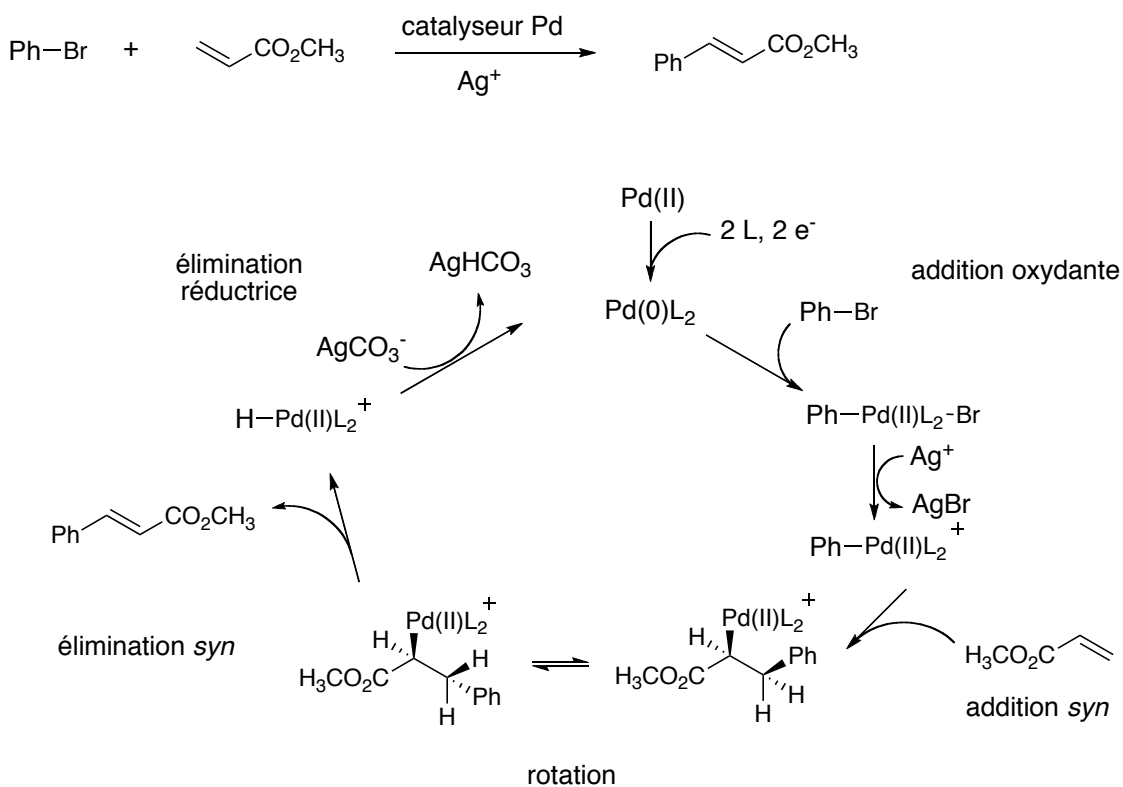


Stille 86ACIEE508

Élimination réductrice - Caractéristiques

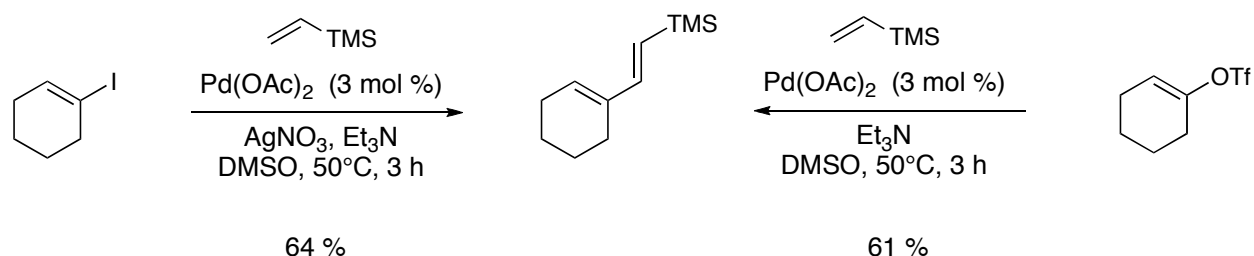
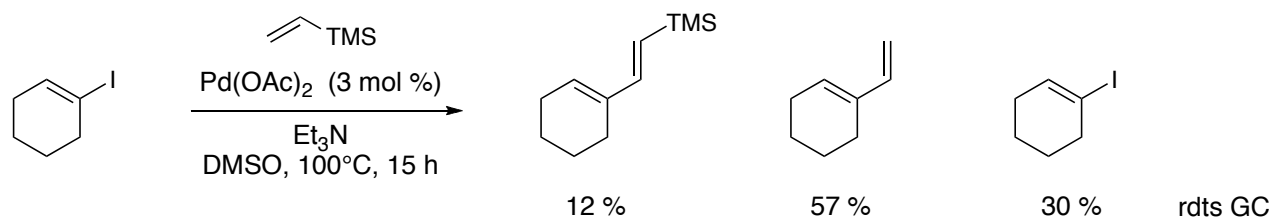
- Diminution du niveau d'oxydation formel de M
- Réaction favorisée dans complexes pauvres en e^- (par exemple complexes avec M à degré d'oxydation élevé)
- Vitesse augmentée avec ligands encombrés
- Réactions en principe réversibles via le chemin inverse de l'addition oxydante

- Mécanisme impliquant un complexe cationique de Pd



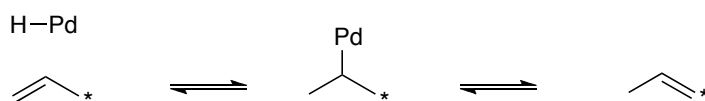
Overman 87JOC4133

- Réactions des vinyl ou aryl triflates souvent comparables à celles avec les halogénures correspondants en présence de sels d'Ag⁺

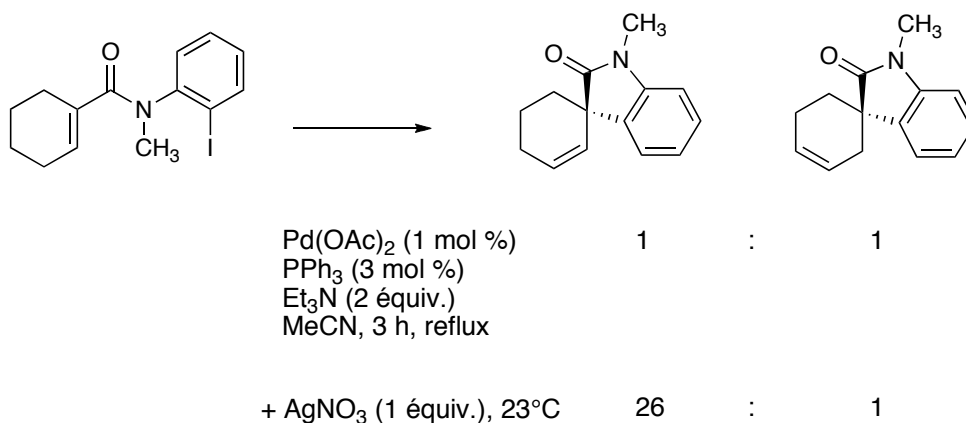


Hallberg 88JOC4909

- Elimination de β-hydrure réversible peut conduire à l'isomérisation de l'alcène



- Utilisation de sels d'Ag⁺ peut minimiser isomérisation d'alcène

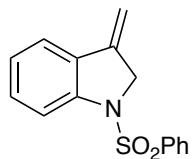
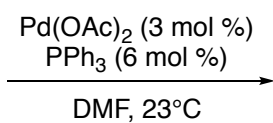
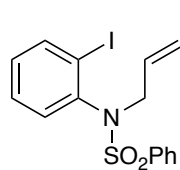


Overman 87JOC4133

AgNO₃ ou Ag₂CO₃ agissent comme capteurs efficaces de HI (HBr), en poussant l'équilibre vers la droite.

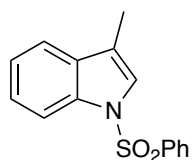


car L_nPd(H)X serait la cause de l'isomérisation d'oléfines



Ag_2CO_3	temps (h)	rdt (%)
1	24	50
1	48	35
2	5	80

produit secondaire :



[Sakamoto 93JCSPT11941](#)

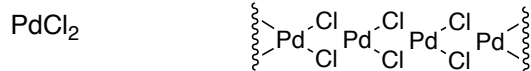
- Avec certains ligands, preuves expérimentales de cycle catalytique Pd(II)/Pd(IV)

[Milstein97JACS11687](#)

- Conditions classiques

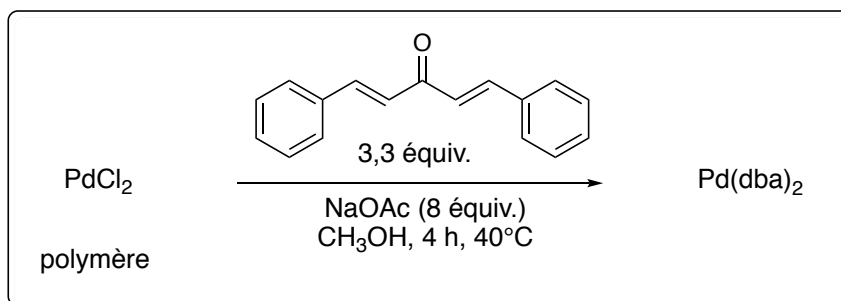
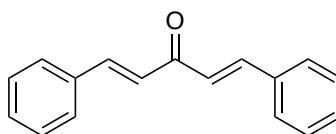
Catalyseurs

Pd(OAc)_2 Pd(II) le plus courant

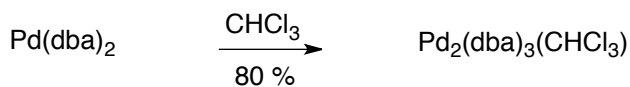


$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ Pd(0) source stable de Pd(0)

dba =



CH_3OH est oxydé en HCHO



74JOM253

Ligands

Phosphines (PR_3) utilisées pour éviter formation de miroir de Pd(0)
Avec ArI, PR_3 pas nécessaire, Pd(C) est utilisé dans certains cas.

Solvants

Typiquement aprotiques, gamme de polarités

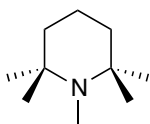
Solvant	PhMe	THF	MeCN	DMF	H ₂ O
ϵ	2,4	7,6	36,6	38,3	80

Températures

20°C à 100°C (parfois 140°C)

Bases

Bases solubles :



PMP

Et₃N

et insolubles :

K₂CO₃

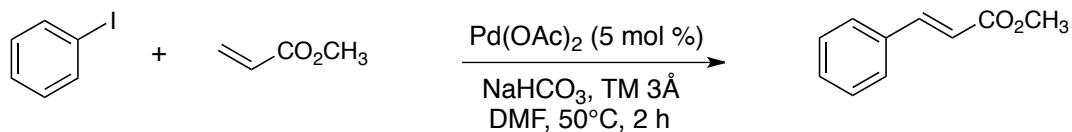
Ag₂CO₃

• Conditions de Jeffery :

- combinaison de sels d'ammonium (PTC) et de bases insolubles accélère la vitesse (typiquement 1 équiv. *n*Bu₄NCl, 2,5 équiv. K₂CO₃, DMF)
*n*Bu₄NCl permettrait de garder Pd en solution
- Stéréosélectivités améliorées
- Alcènes thermiquement sensibles (acroléine, MVK) peuvent être utilisés. Ils sont polymérisés dans les conditions normales.

Jeffery 85TL2667

• Conditions de Jeffery (suite)

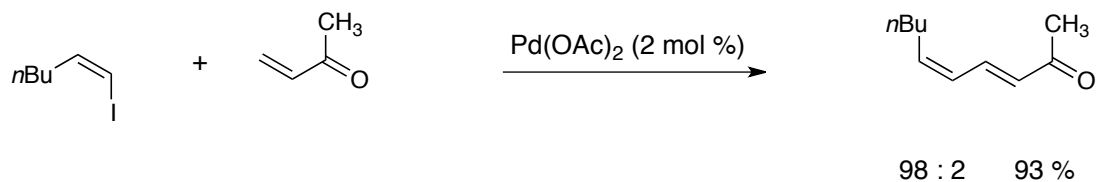
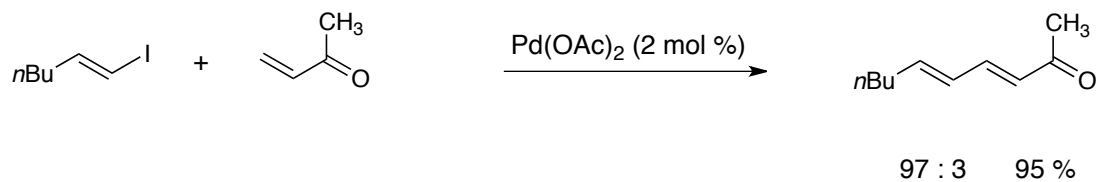


Equiv. <i>n</i> -Bu ₄ NCl	Rdt GC (%)
0	2
1	99

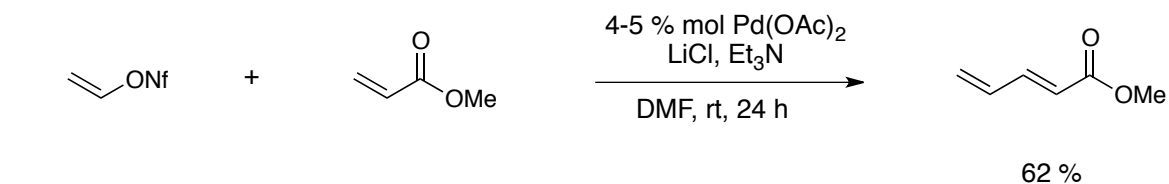
Jeffery 96T10113

Explication possible : complexes de Pd stabilisés par coordination avec halogénure (Cl⁻ si *n*-Bu₄NCl)
 - > complexes + stables dans les conditions réactionnelles

Amatore 91JACS8375

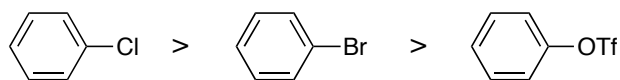


• Variantes de Tf

Nf = C₄F₉SO₂-

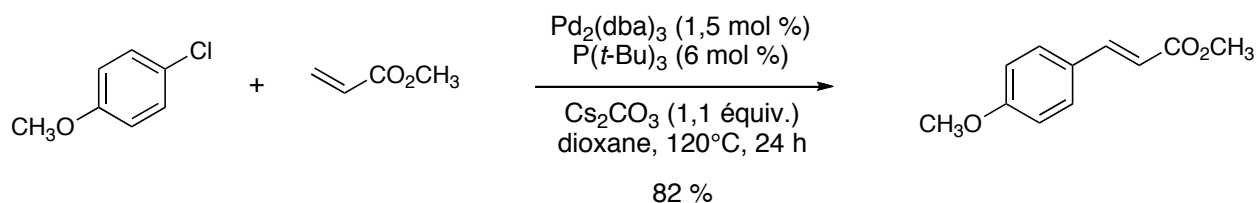
Reissig 2001EJOC4189

- Substrats de départs, préférence :

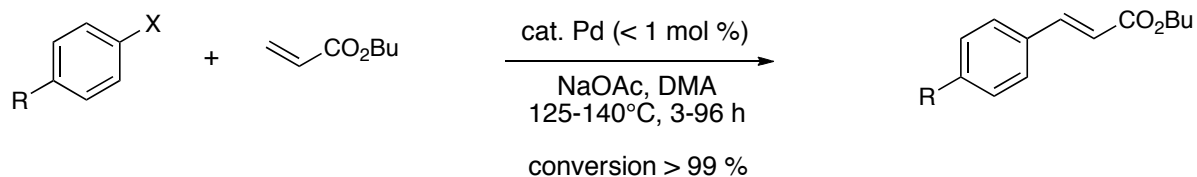


pour des motifs de coût et de produits secondaires (chlorure idéal)

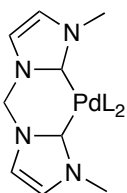
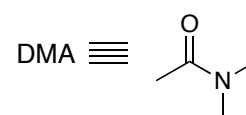
- Conditions pour Heck sur chlorures d'aryle ont été développées



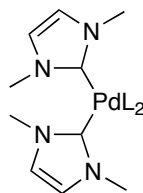
Fu 99JOC10



X	R	Cat	mol %	Temps (h)
Br	COCH ₃	B	4 x 10 ⁻⁴	43
Cl	NO ₂	B	0,1	36



A



B

- catalyseurs plus stables thermiquement que Pd(PAr₃)_n
- turn-overs élevés

Hermann 95ACIEE2371