

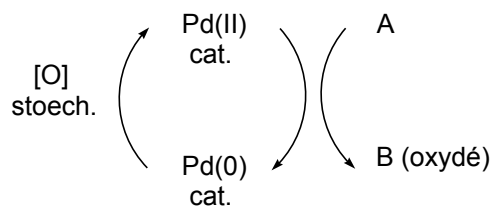
Réactions mettant en jeu le Pd(II)

La chimie du Pd(II) est beaucoup moins utilisée d'un point de vue synthétique que le Pd(0).

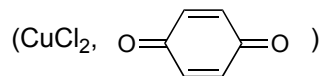
Il existe deux principales propriétés des complexes de Pd(II) :

1) Propriété oxydante des complexes de Pd(II)

→ Oxydation de nombreux substrats → Pd(II) réduit en Pd(0)



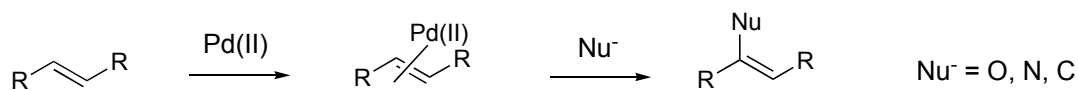
Le Pd est réoxydé in situ par un oxydant stœchiométrique



2) Capacité à se coordonner à des oléfines (comparables aux sels de Hg(II))

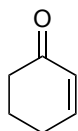
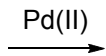
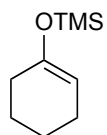
⇒ Combinaison de ces deux propriétés (majorité des réactions)

Grandes réactions



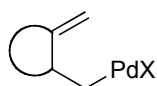
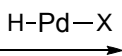
Réactions de type Wacker



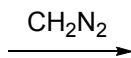


formation d'étones
oxydation de Saegusa

[95TL2423](#)

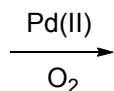


hydropalladation
cyclisation ène-yne



cyclopropanation

[97JOC3375](#)



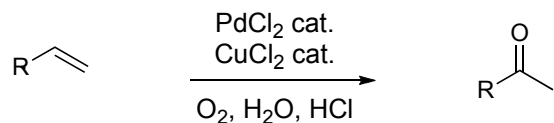
oxydation d'alcool

[99JOC6750](#)

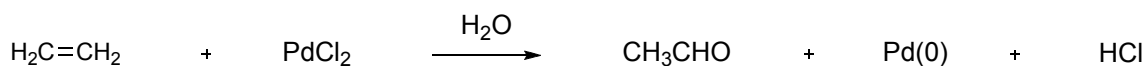
Réaction Wacker

= Réaction d'oléfines, activées par des complexes de Pd(II), en présence de nucléophiles (de type C,O,N)

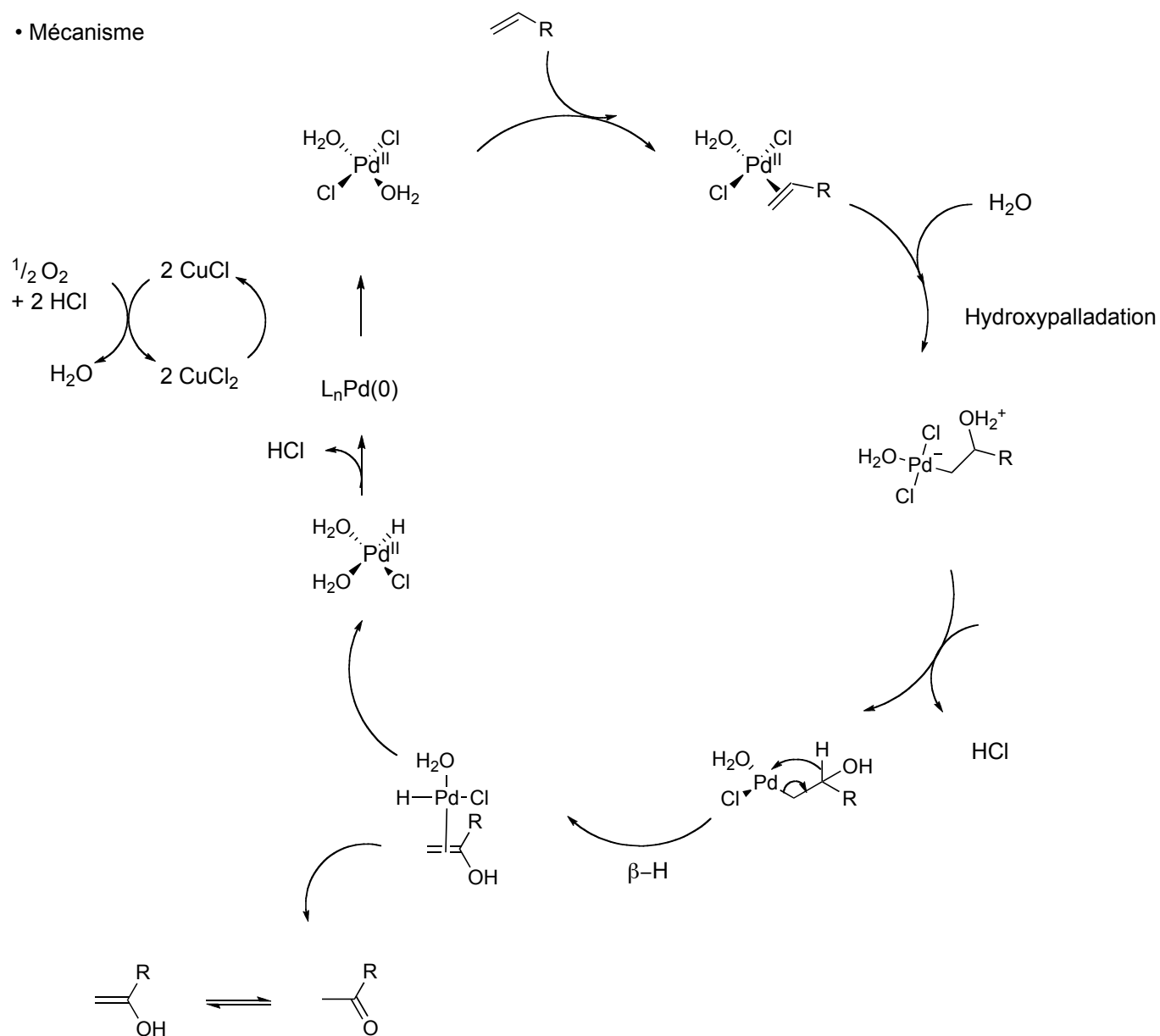
Avec Nu = H₂O, " procédé Wacker "



Production industrielle de 4 millions de tonnes de $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ / an



• Mécanisme

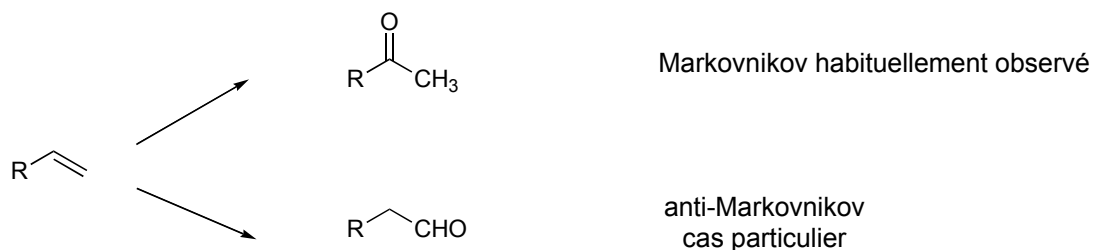


si β -H impossible ou lente, possibilité de réaction tandem avec complexes σ RPd(II)X

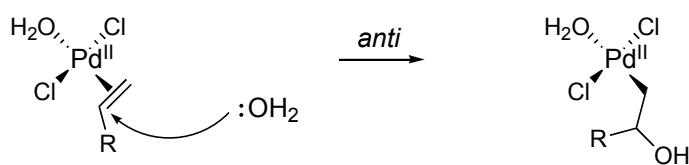
Procédé Wacker

Synthèse de méthyl cétones

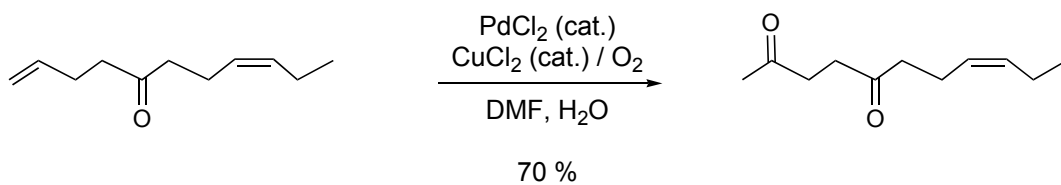
- Régiosélectivité



- Anti hydroxypalladation

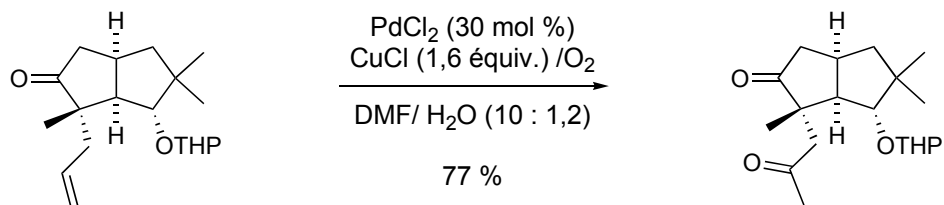


■ Conditions de Wacker standards

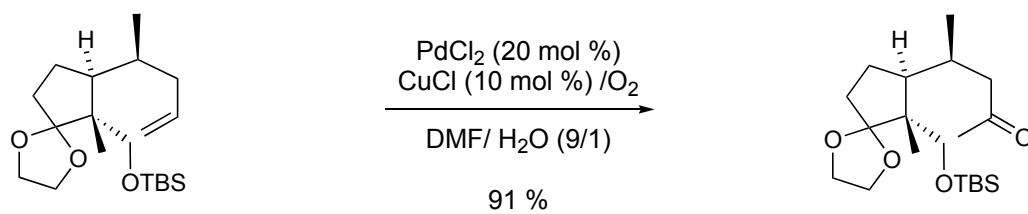


Chadha 79JCSPT12346

- CuCl / O_2 pour éviter les produits secondaires obtenus avec CuCl_2 (chloration de cétones)

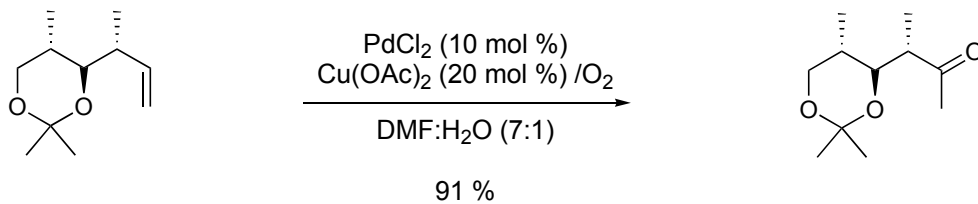


Ikegami 81T4411



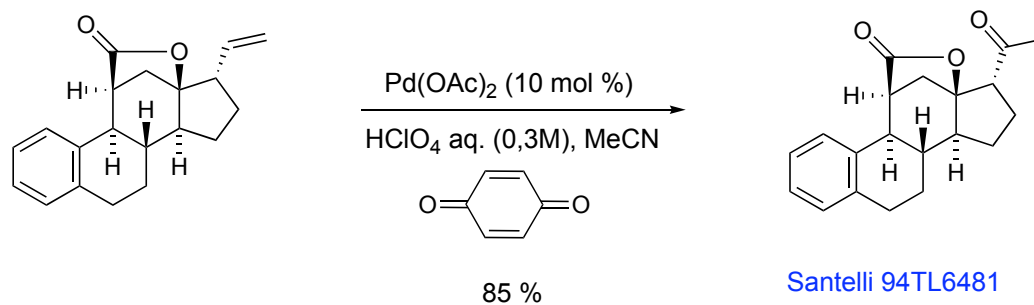
Money 96T6307

- $\text{Cu}(\text{OAc})_2 / \text{O}_2$ comme système oxydant



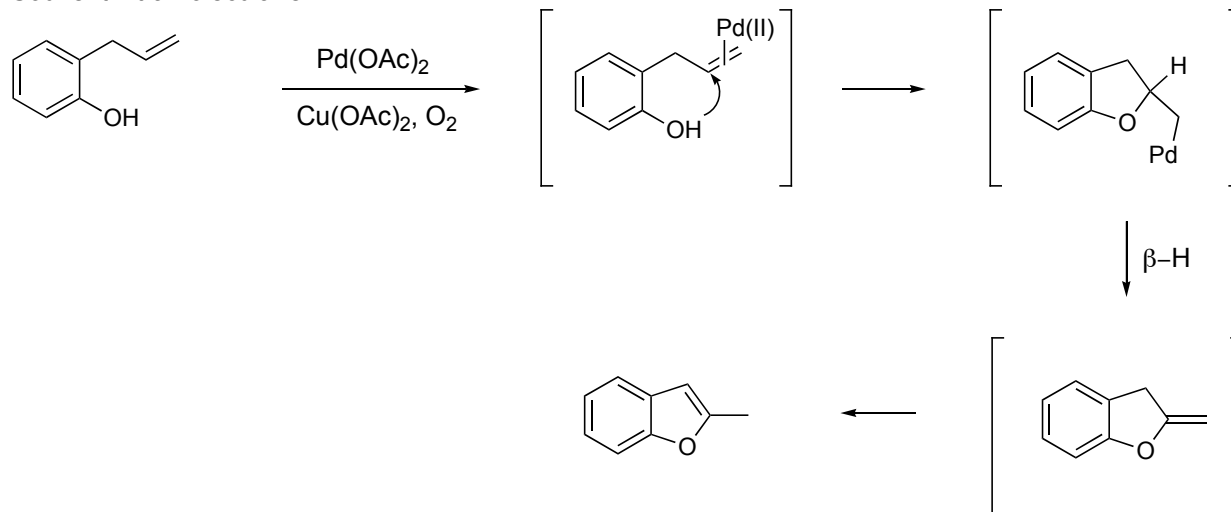
Smith 99JACS10468

- Benzoquinone utilisée comme oxydant stœchiométrique

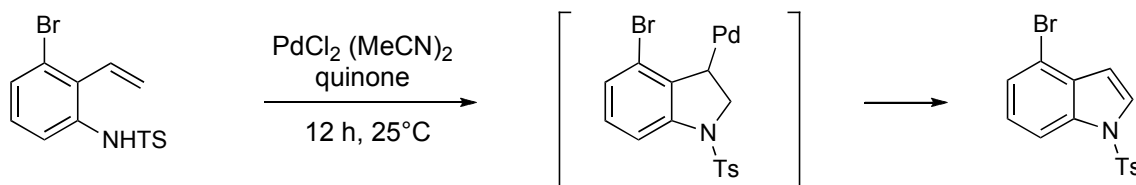


- Nu oxygéné

Souvent intramoléculaire



- Nu aminé



Ts aminé ou ArNH_2 , pas des amines I ou II ! (cycle catalytique stoppé)

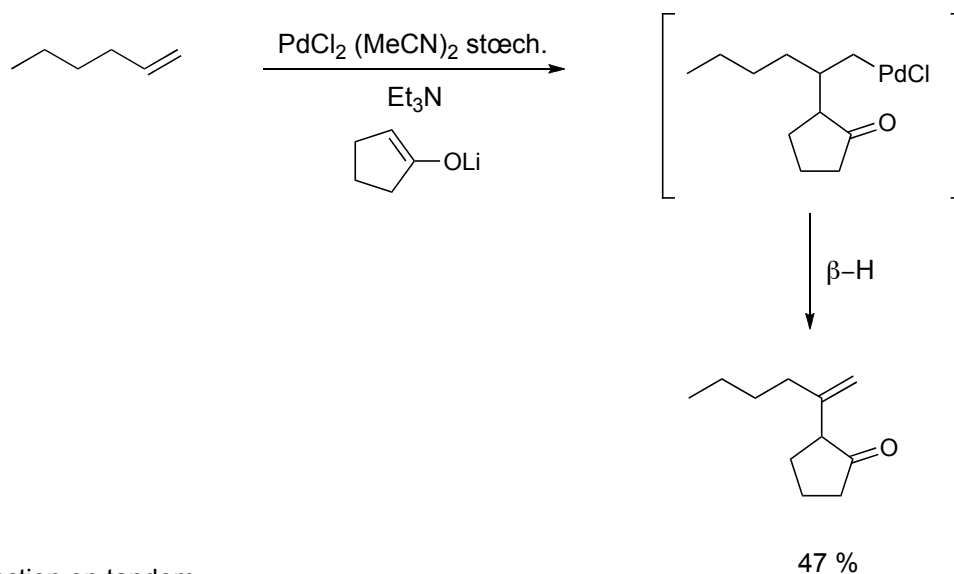
- Nu carbonés

a) Carbanions bons ligands de Pd \longrightarrow Pd^{II} réduit

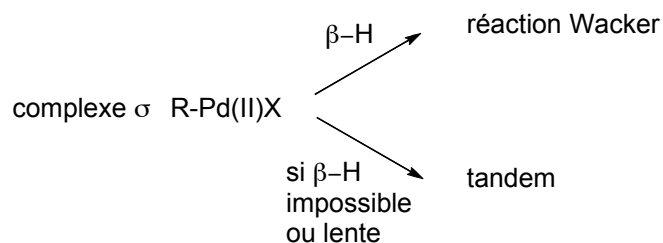
\longrightarrow ajout de Et_3N comme ligand préférentiel de Pd^{II}

b) Carbanions généralement pas stables en présence de l'oxydant stœchiométrique

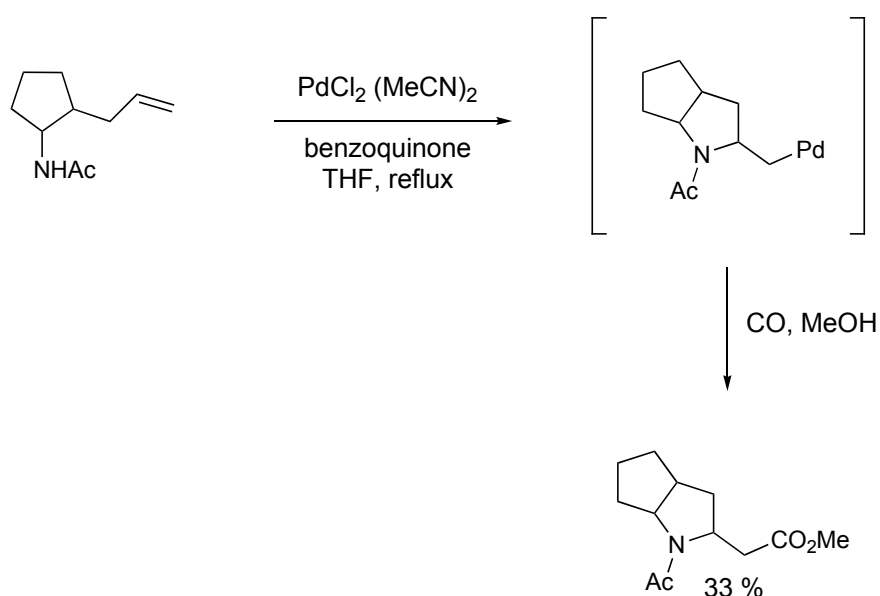
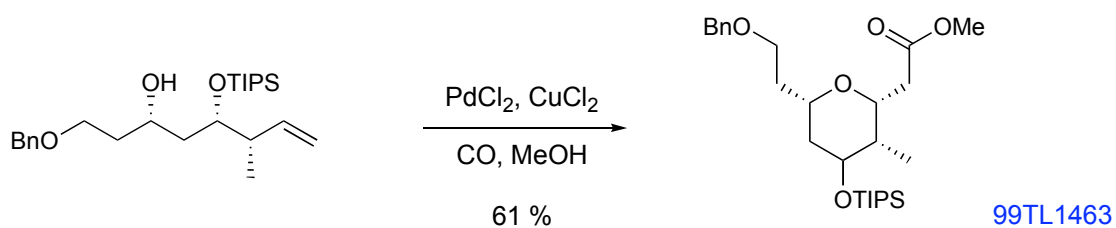
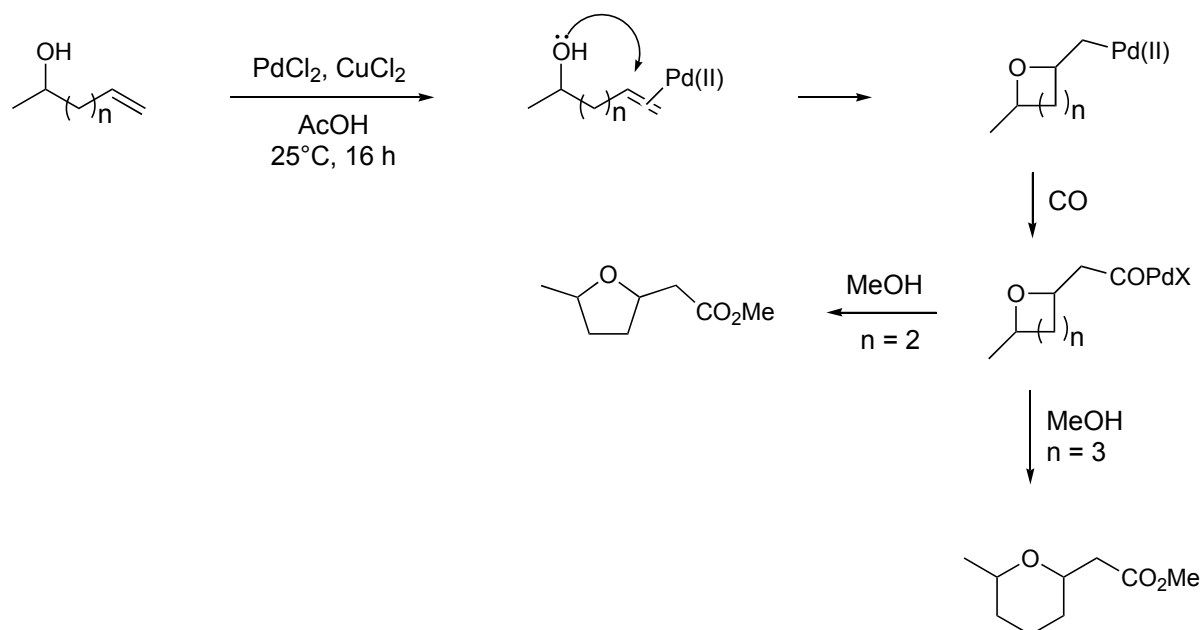
\longleftarrow nécessité d'utiliser le Pd(II) stœchiométrique, d'où méthode peu utilisée



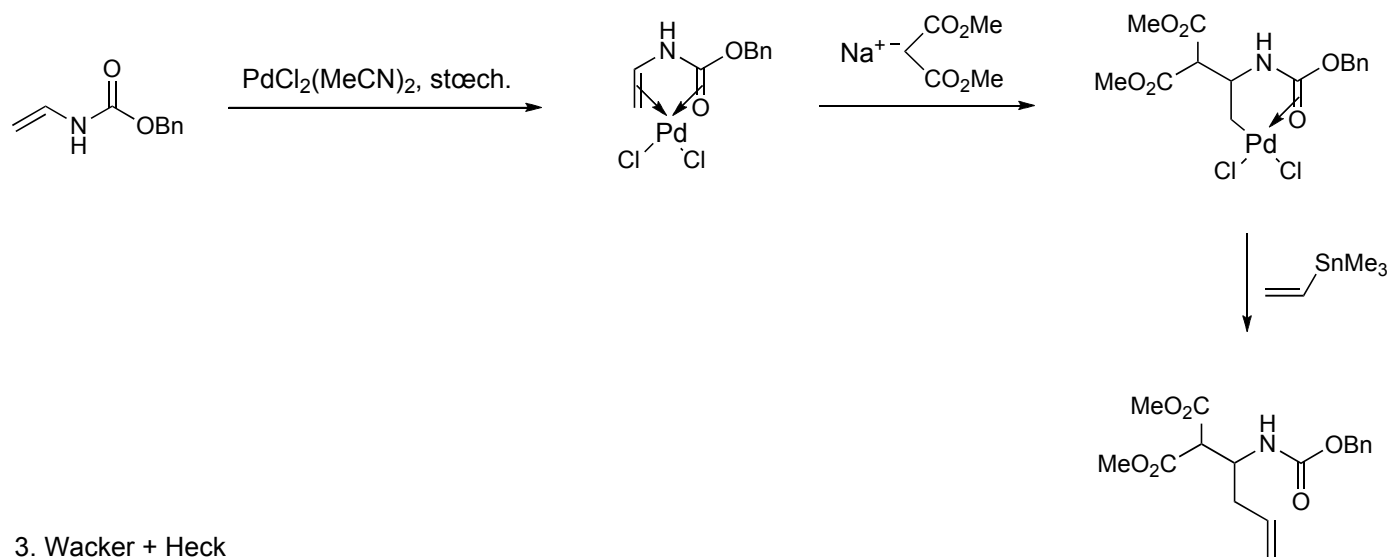
- Réaction en tandem



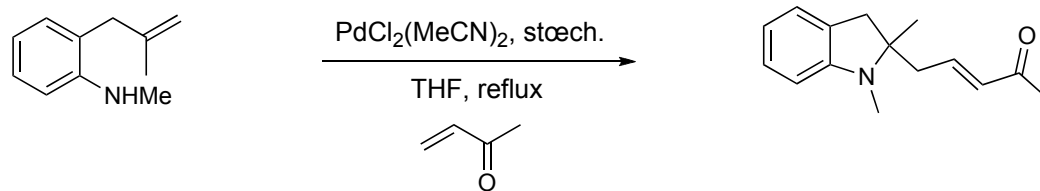
1. Wacker + carbonylation



2. Wacker + Stille



3. Wacker + Heck



Wacker + Heck + Heck

91%

