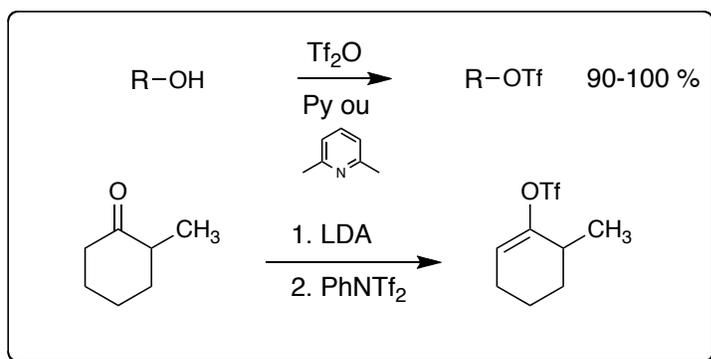
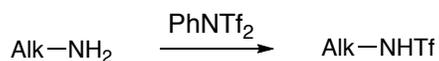
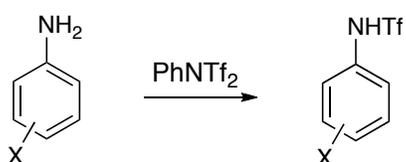
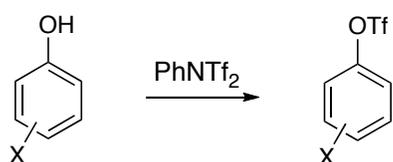


## • Préparation des triflates

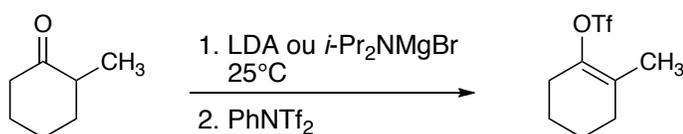


McMurry 83TL979

triflate d'énol



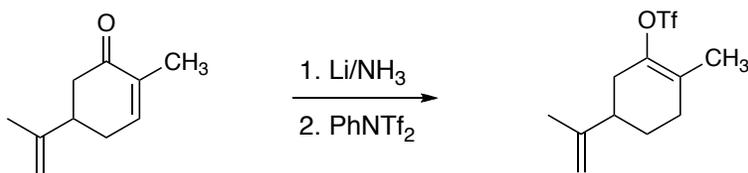
Hendrikson 73TL3839



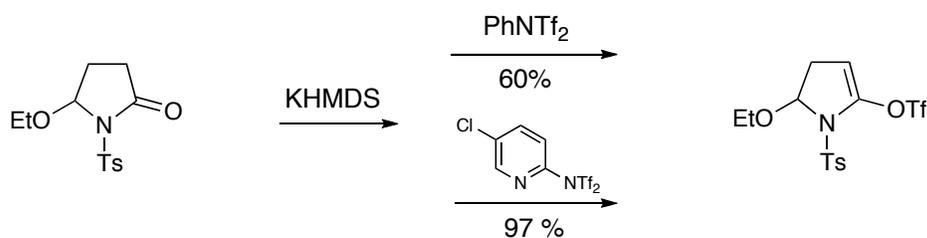
régio &gt; 30 : 1



régio &gt; 30 : 1

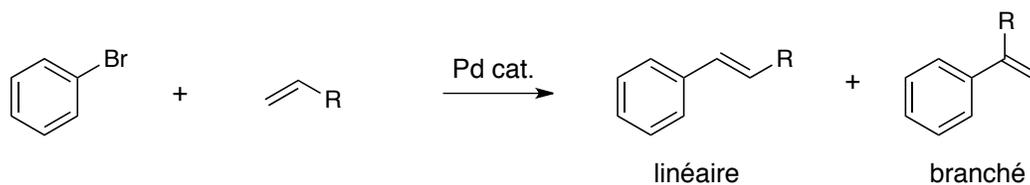


80 %, seul régioisomère

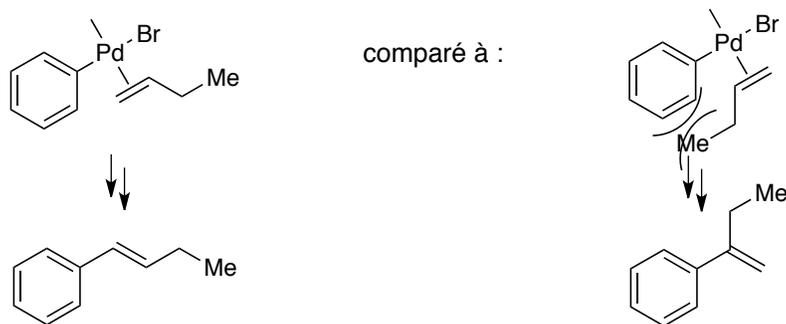


## • Régiochimie d'addition

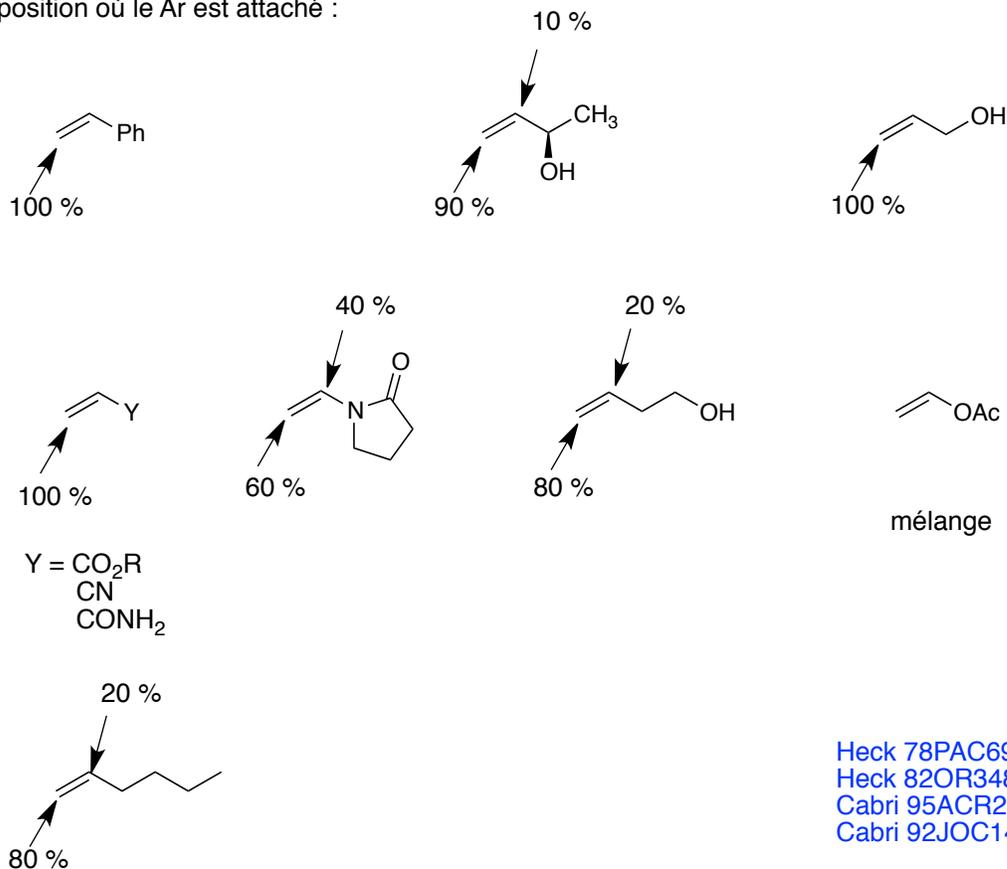
complexes neutres du Pd : régiochimie gouvernée par les facteurs stériques



- Facteurs stériques prédominent. Ar transféré sur le C le moins encombré
- Ethylène, oléfines mono- ou di-substituées sont ok, trisubstituées requièrent généralement activation ou réaction intramoléculaire.

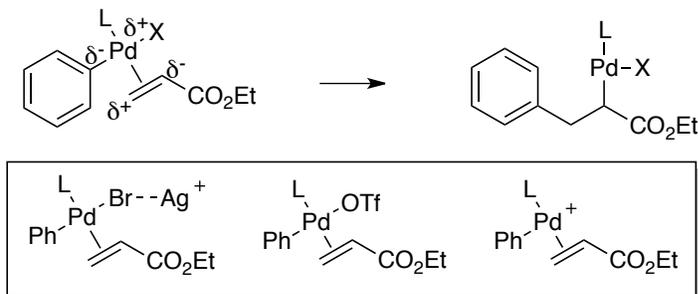


position où le Ar est attaché :



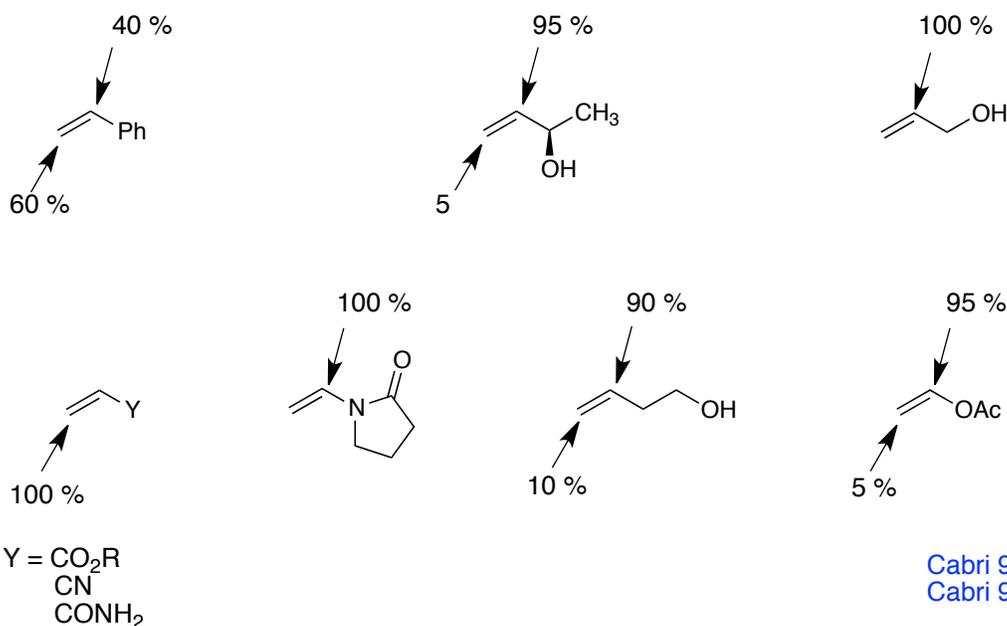
complexes cationiques du Pd : régiochimie gouvernée par les facteurs électroniques

complexes augmentent polarisation de l'alcène et favorisent transfert du groupe vinyl ou aryl sur le site où densité électronique est la plus faible (complexe avec Pd-X plus ionique ou complexe cationique) :  $\delta^+$  sur Pd  $\nearrow$



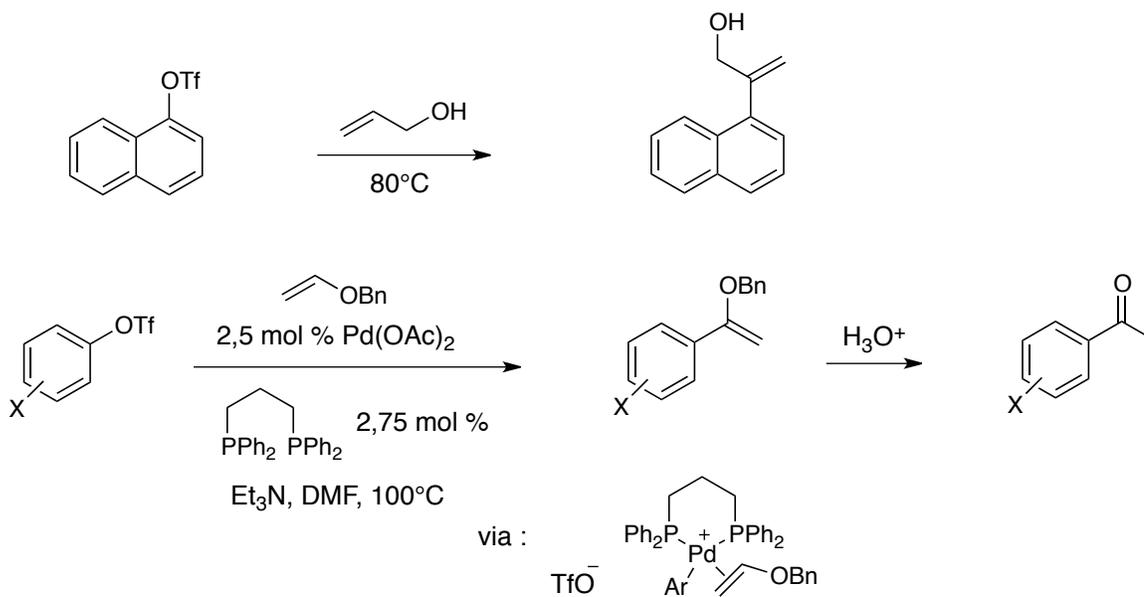
Heck Comp. Org. Syn.

position où le Ar est attaché :



Cabri 95ACR2  
Cabri 92JOC1481

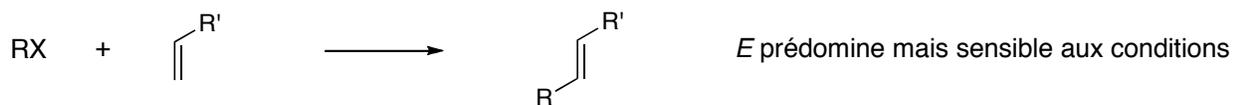
Exemples :



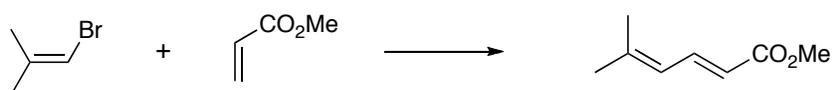
## Stéréosélectivité

En général :

- Oléfines terminales :

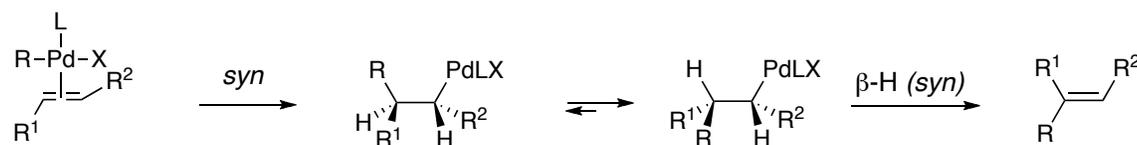
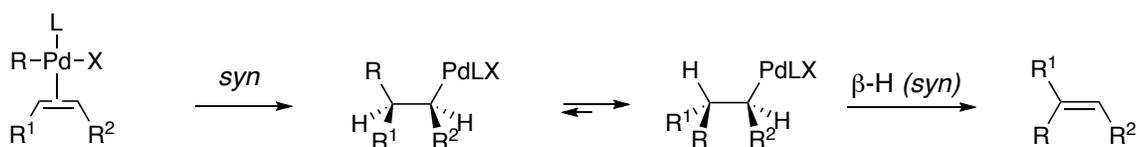


Exemple :

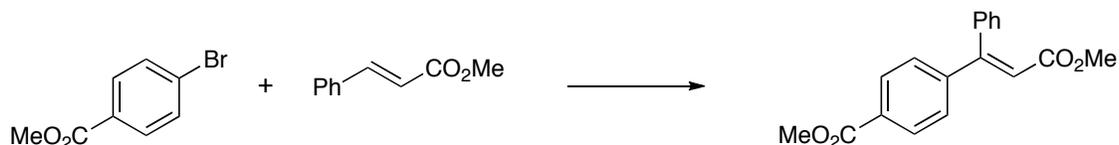
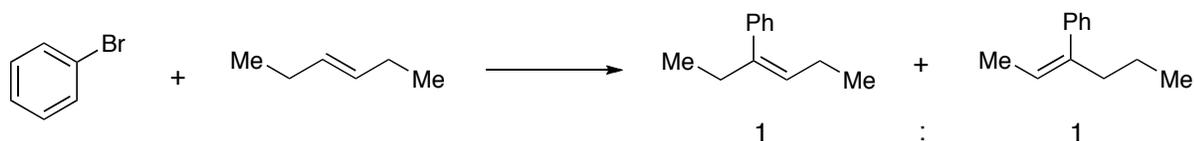


Heck 79ACR146

- Oléfines disubstituées :

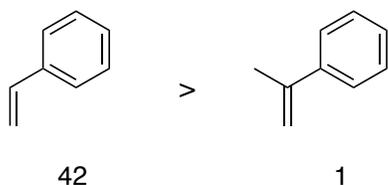
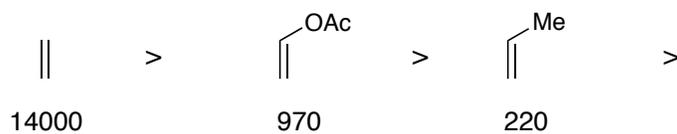


Exemple :

Si R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> a des H-α, formation de mélangesHeck Comp. Org. Syn.  
Heck 78JOC2952

• Réaction de Heck : vitesses relatives

Oléfine :



Heck 68JACS5518

• Compatibilité de groupes fonctionnels

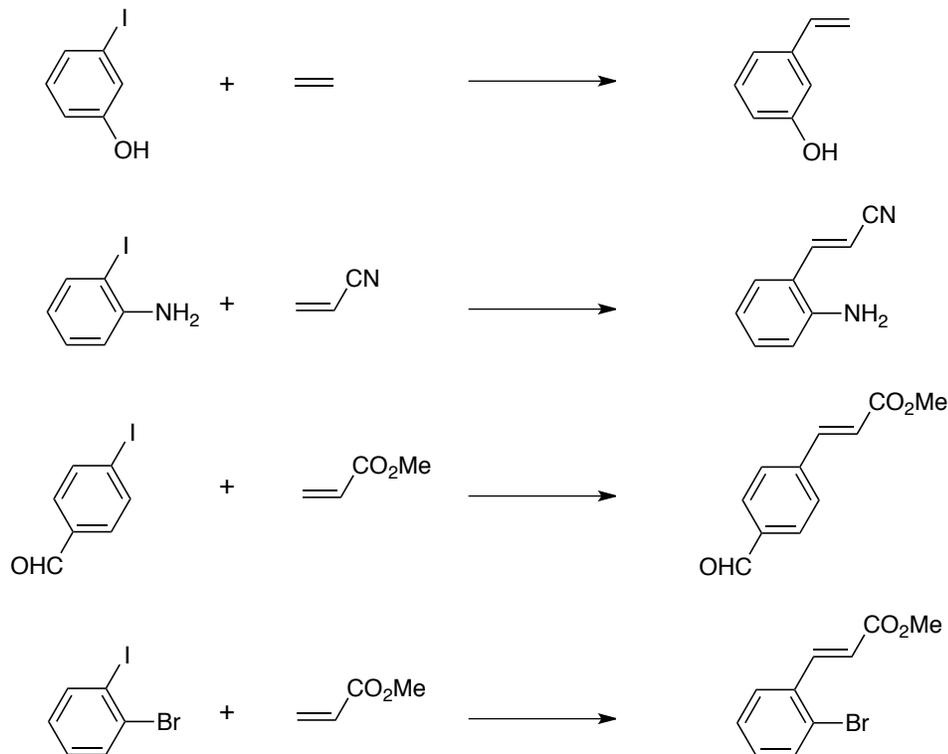
- Sur l'halogénure (d'aryle, de vinyle, ...) :

\* tolérés : CO<sub>2</sub>R, CO<sub>2</sub>H (Et<sub>3</sub>N additionnelle requise), CHO, CN, NO<sub>2</sub>, OH, OR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, Cl, CF<sub>2</sub>, COR

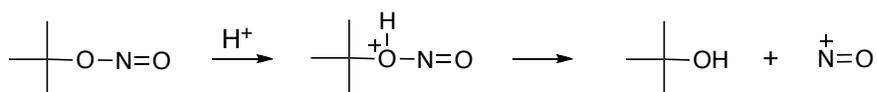
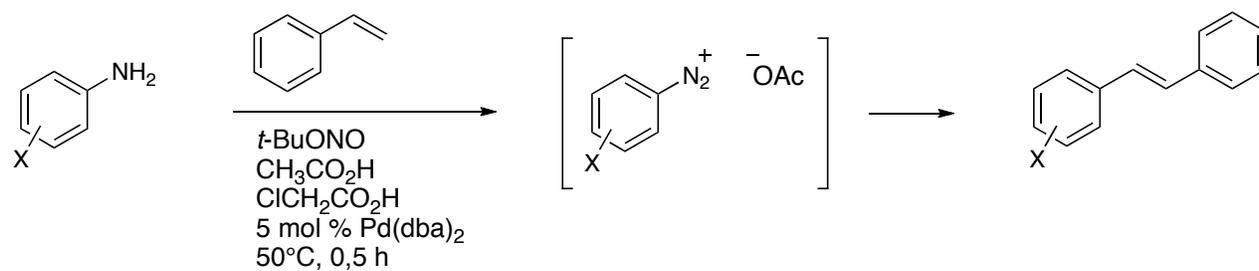
\* non toléré : *o*-CO<sub>2</sub>H (se lie au Pd)

- Sur l'alcène : similaire sauf -Cl, OAc parfois perdus via élimination de β-Cl ou β-OAc

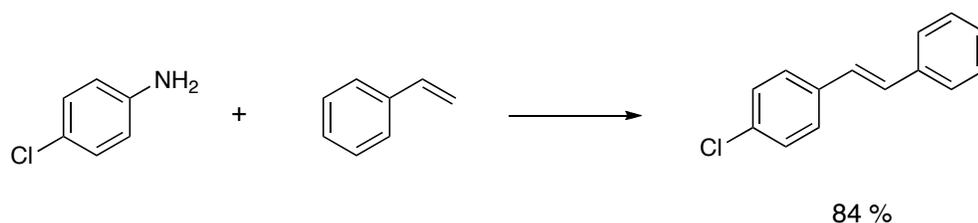
Exemples :



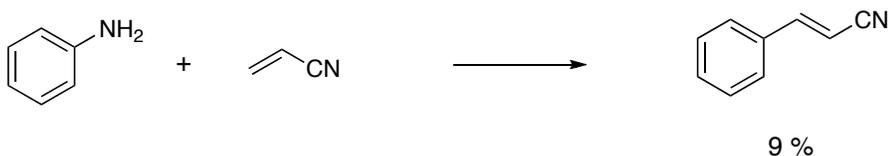
## • Réaction de Matsuda-Heck



Rappel : Réaction de Staudinger :  $\text{ArN}_2\text{Y} \xrightarrow{\text{CuX}} \text{ArX} + \text{CuY}$  X = Cl, Br, CN

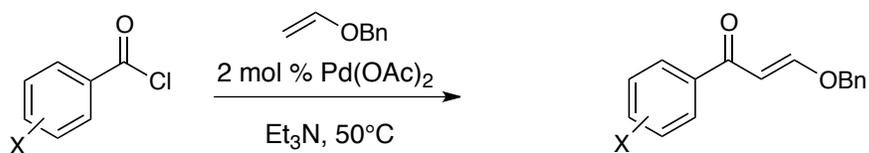
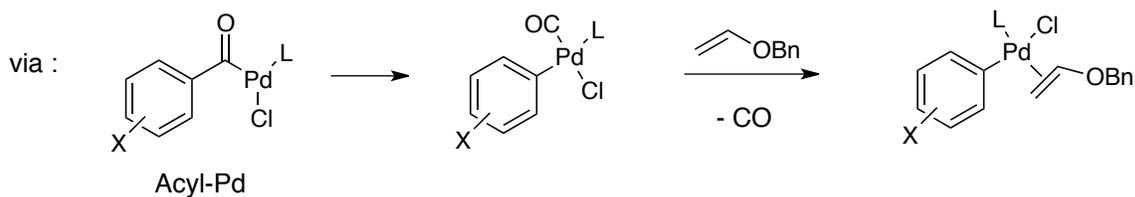
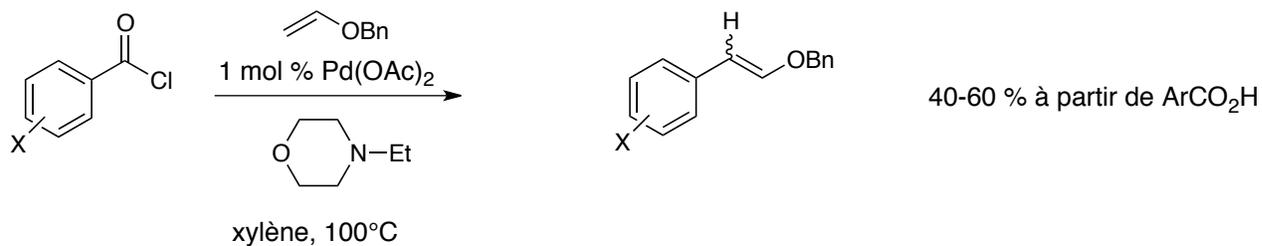


- Rendements modestes à excellents
- Possibilité de partir des sels de diazoniums isolés (souvent précurseurs des halogénures)
- Rendements variables avec d'autres oléfines



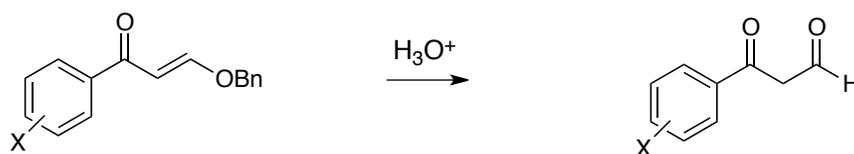
Heck Comp. Org. Syn.  
Matsuda 81JOC4885

## • Chlorures d'acide

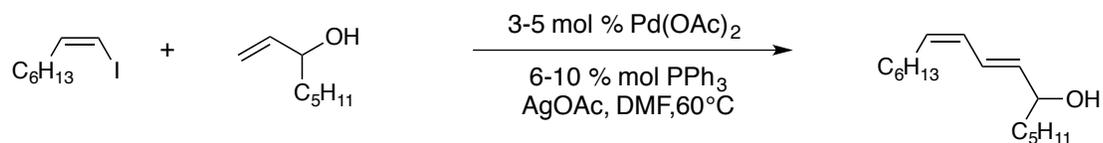
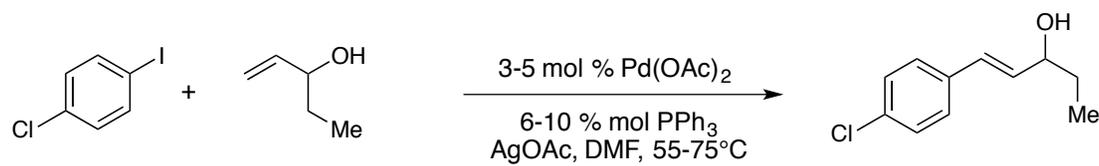
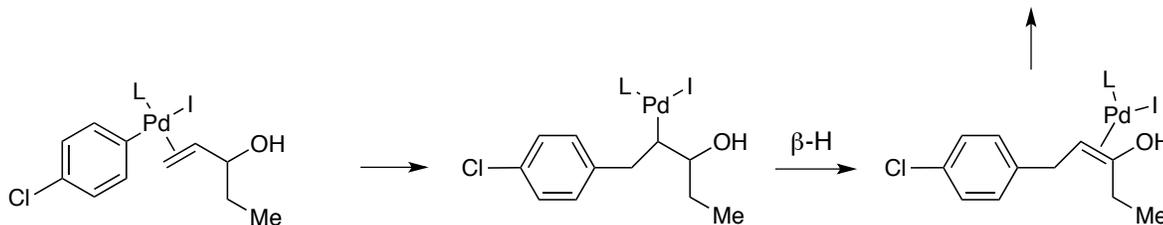
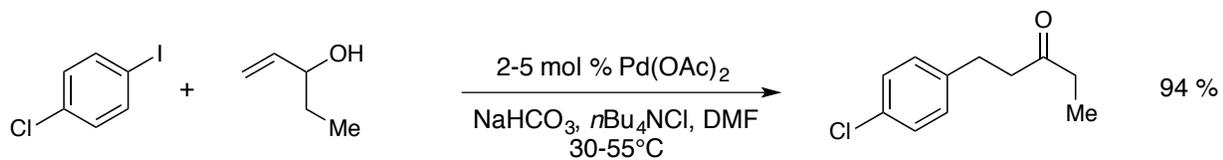


Davis, Hallberg CR  
Hallberg 88JOC235  
Hallberg 88JOC4257

Décarbonylation favorisée à plus haute température



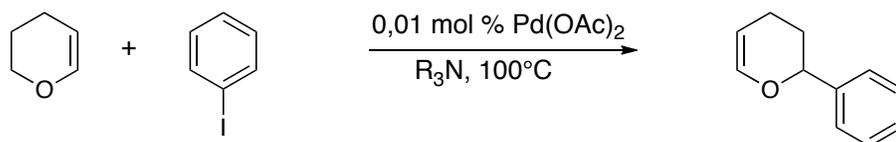
## Alcools allyliques



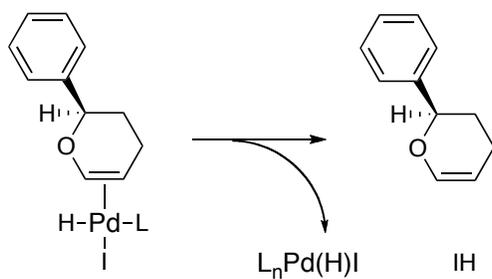
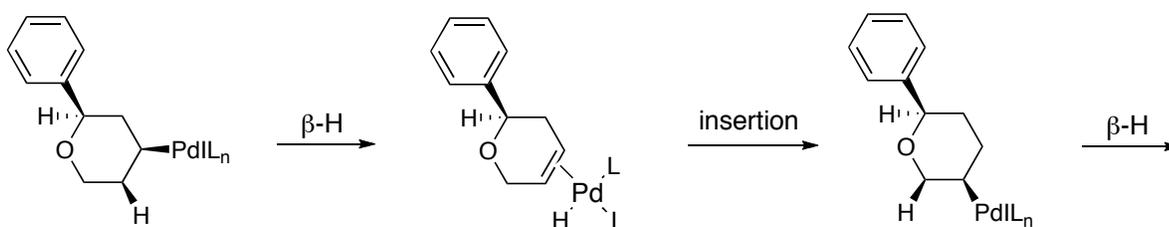
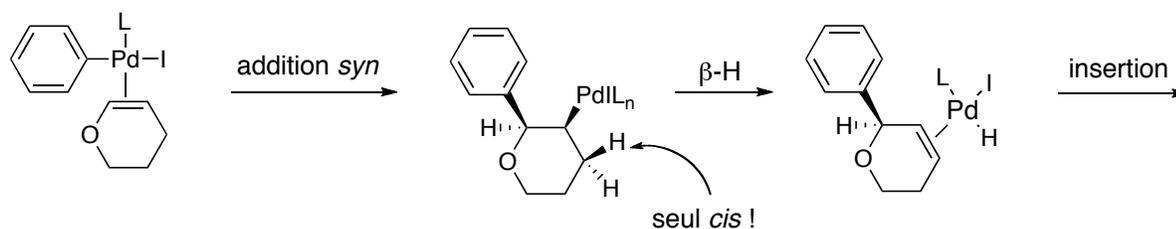
- Sans  $\text{Ag}^+$ , addition réversible de  $\text{LPd(H)X}$  se passe et le produit thermodynamique est obtenu
- Avec  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{HX}$  est piégé par  $\text{Ag}^+$ , la réaddition est empêchée

Jeffery 91TL2121  
Jeffery 91CC324

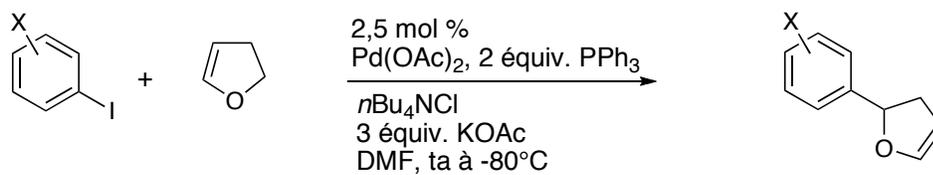
## Réaction de Heck intermoléculaire - Ethers cycliques



Via :

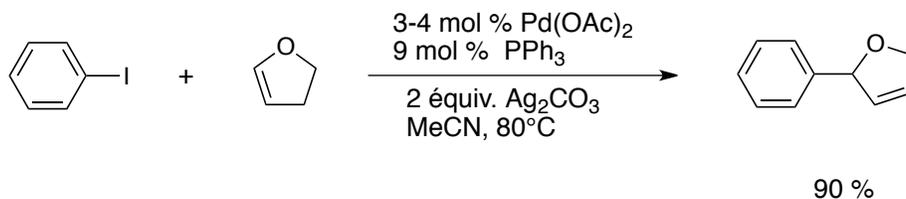


Daves, Hallberg CR

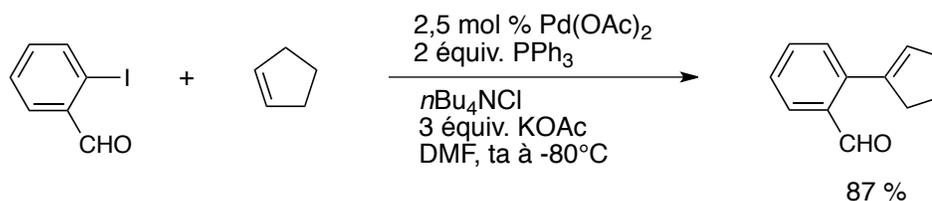
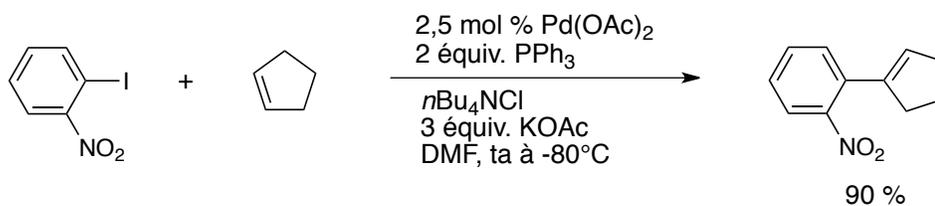


## Réaction de Heck intermoléculaire (suite)

Conditions modifiées pour éviter l'isomérisation de la double liaison :

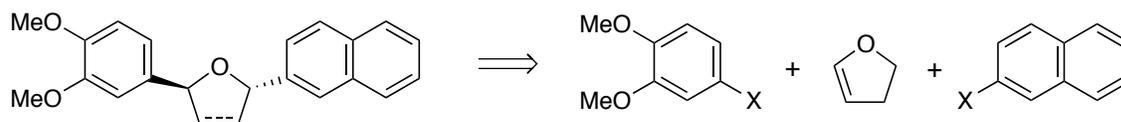
Larock 90PAC653  
Larock 89TL2063

- Tolérance de groupes fonctionnels X = OH, NH<sub>2</sub>, CHO, NO<sub>2</sub>
- Souvent excès de l'oléfine de départ



## Applications

## 1. Synthèse d'un antagoniste

2. Synthèse de la prostaglandine E<sub>2</sub>