
Étude des processus de transmétallation Cu/Si en catalyse organométallique

Samira Bouaouli*¹ and Hélène Gérard¹

¹Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Résumé

Dans le cadre de processus catalytiques organométalliques, il est nécessaire de transférer la chaîne organique intervenant dans la réaction du centre métallique qui la fournit à celui qui catalyse la réaction. Ce transfert concerne non seulement l'étape d'initiation, mais également les étapes de régénération du catalyseur, et est donc essentiel dans la maîtrise de l'efficacité du processus catalytique. Nous nous intéressons plus particulièrement à une réaction de transmétallation (Figure 1) entre un anion organique (R1) et un ligand inorganique (R2, fluorure ou alcoolate selon les cas) entre le Si (fournisseur de R1) et le Cu (cation métallique impliqué dans le cycle catalytique). Une étude théorique a été menée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), après validation méthodologique, et nous a permis d'identifier un chemin réactionnel à trois états de transitions, correspondants à un cycle à quatre atomes. Ce chemin est ensuite examiné pour différents systèmes, avec R2=F ou OMe et pour différents R1, en partant de R1=OMe et en se rapprochant du système expérimental réel, qui est un ester d'énol insaturé, afin de comprendre l'influence des ligands R1 et R2 sur le profil énergétique de la réaction. Dans tous les cas, la réaction est spontanée, caractérisée par une pseudorotation de Berry sur le Si. Le système incluant le R1 expérimental est ensuite comparé aux résultats obtenus expérimentalement. Dans ce cadre, un autre mécanisme correspondant à un état de transition cyclique à huit chaînons a été identifié. Enfin, afin d'examiner la généralité des propriétés observées, l'influence du nombre de phosphines liées au cuivre a été également analysée.

Mots-Clés: DFT, organométallique, transmétallation, réactivité

*Intervenant