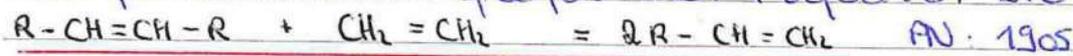


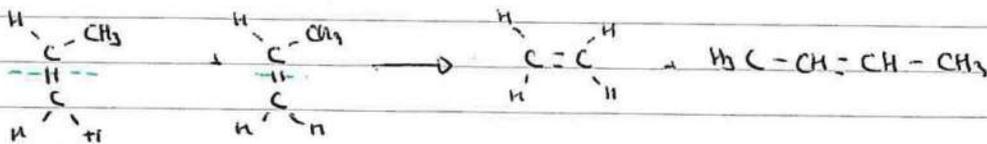
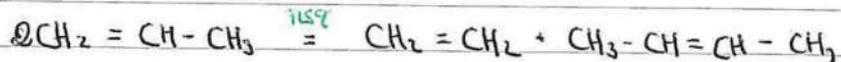
# Réaction de métathèse

## Présentation de la réaction

En linguistique, la métathèse (permutation on proc) est une classe de réactions chimiques se produisant sur les alcènes (et les alynes), catalysées par des composés organométalliques à base de molybdène, de tungstène, de rhénium ou de ruthénium et dont le résultat est une permutation de groupes selon l'équation bilan suivante:



Découverte: 1931



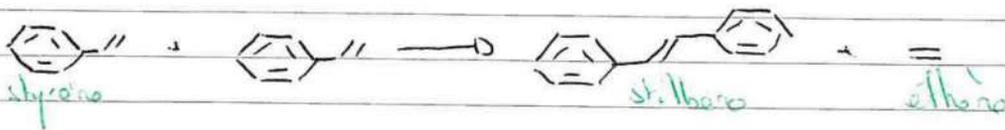
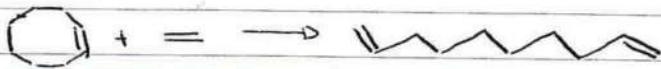
→ Utilisée pour la pétrochimie

## Utilisation de la réaction de métathèse

Cette réaction est utilisée selon 5 modalités différentes qui utilisent le même mécanisme.

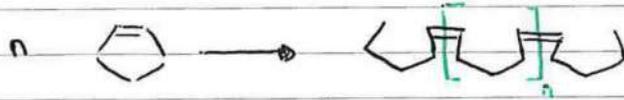
### Réaction de métathèse croisée (1)

Cette réaction trouve utilisation dans l'industrie pour la production de gros volumes de but-2-ène ou d'autres alcènes à partir de propène.

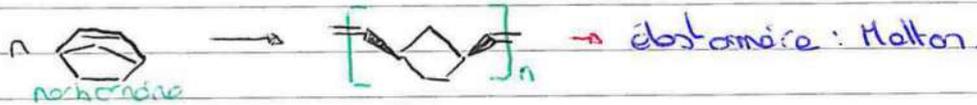


## Polymérisation par ouverture de cycle (2)

Réaction permettant la formation de polymères à partir d'alcènes cycliques.

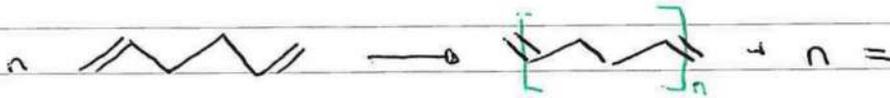


Utilisée indistinctement avec des cycles avec contraintes. Un large éventail de catalyseurs est disponible.



## Polymérisation de diènes acycliques (3)

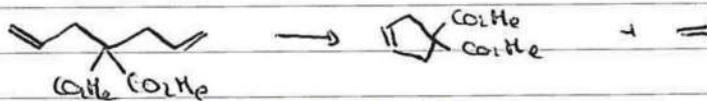
on forme des polymères à partir de diènes dans lesquels les deux doubles liaisons sont aux extrémités de la chaîne carbonée.



on a deux doubles liaisons par molécule utilisée : d'autre part elle provient de l'éthène.

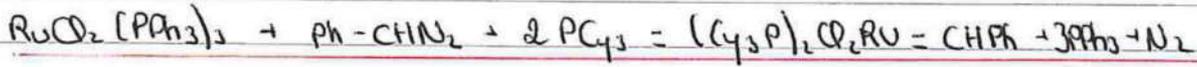
## Fermeture de cycle par métathèse (4)

aussi appelée métathèse cyclisante Réaction de métathèse la plus employée en synthèse organique.



cette réaction a fait l'objet de très nombreux travaux depuis une trentaine d'années pour trouver des catalyseurs compatibles.

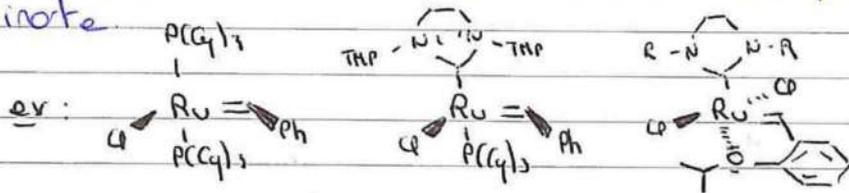
## Catalyseurs de Grubbs de première génération



intérêt: robuste donc facile d'utilisation. Bonne compatibilité avec les groupes fonctionnels des molécules rencontrées en synthèse

## Catalyseurs de Grubbs de seconde génération

Aus réactifs et sont employés dans le même but, ils sont sensibles à l'air et à l'humidité et sont manipulés sous atmosphère inerte.



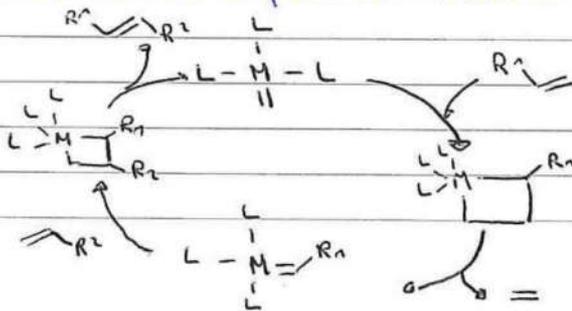
## Ouverture de cycles (s)

Réaction inverse de la réaction de fermeture



## isomérisme

- la réaction met en jeu une espèce de type alkylidène-métal (double liaison métal-carbone aussi sous l'appellation métalcarbone)
- le cycle catalytique est une succession d'étapes de formation de cycles à 4 atomes à partir d'un alkylidène-métal et d'un alcène et d'ouverture de cycles à 4 atomes pour donner un alkylidène-métal et un alcène
- réaction conduit à un équilibre (contrôle thermodynamique).

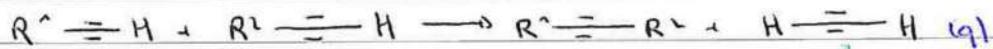


## développements récents

### métathèse énantiosélective

- l'alcoène contient un (ou plusieurs) centre(s) stéréogène(s) et est ajoutée sous forme d'un mélange racémique. En ce cas, la réaction est une **réaction racémique**.
- l'alcoène ne possède aucun centre stéréogène mais un plan de symétrie et il peut lors de la réaction en métathèse, se trouver dissymétrisé par perte de ce plan de symétrie.

### métathèse des alcynes



si échappe des métaux et réplacé l'équilibre.

### réactions mixtes

