

Conférence - CEISAM - UMR CNRS 6230

16 juin 2016
10h30 - Amphi Marie Curie

Dr. Muriel Durandetti

COBRA - CNRS UMR 6014; Université de Rouen; 76130 Mt St Aignan (France)

"Lithium ou Nickel en carbométallation: Au choix"

Au laboratoire, nous nous intéressons à la synthèse d'hétérocycles par réaction de carbométallation (lithium ou nickel), le choix du métal permettant d'obtenir des hétérocycles de différentes tailles. Il permet également d'obtenir stéréosélectivement l'un ou l'autre des isomères souhaité. La réaction de carbolithiation intramoléculaire a permis la formation stéréosélective de benzofuranes par addition 5-*exo-dig* sur des composés propargyliques, porteur d'un acétal terminal^[1]. L'*anti*-sélectivité de cette réaction, induite par chélation du lithium par l'oxygène de l'acétal, nous a conduit à explorer l'influence du substituant terminal de la triple liaison^[2]. Lorsque l'alcyne est porteur d'un atome de chlore, l'*anti*-carbolithiation conduit efficacement à un intermédiaire carbenoïde gem-chlorolithium dont nous avons exploité les propriétés électrophiles et nucléophiles. Ces intermédiaires métalliques ont ensuite été impliqués dans des réactions de Suzuki ou Stille. De même, le chlore a été engagé dans des réactions pallado-catalysées, générant des dihydrovinylbenzofuranes exocyclique disubstitués. Une étude théorique par calcul DFT, menée en parallèle nous a permis de comprendre la stéréosélectivité. Parallèlement, nous avons développé une nouvelle voie organométallique qui repose sur la carbonickelation de la triple liaison, impliquant la formation de Ni(0) par réduction *in situ* de NiBr₂bipy, par du manganèse métal. Après addition oxydante, l'arylnickel induit la cyclisation 5-, 6- ou 7-*exo-dig*, et ce quel que soit le groupe porté par l'alcyne. Les (hétéro)cycles sont obtenus, après *syn*-addition cette fois, avec de bons rendements et un bon contrôle de la configuration de la double liaison latérale^[3]. Nous avons alors pu développer un processus tandem carbonickelation-condensation utilisant divers électrophiles introduits dès le départ dans le milieu réactionnel (conditions de Barbier).

<http://www.lab-cobra.fr>

references

- [1] a) Fressigné, C.; Girard, A.-L.; Durandetti, M.; Maddaluno, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 891-893. b) Fressigné, C.; Girard, A.-L.; Durandetti, M.; Maddaluno, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5159-5167.
[2] a) Lhermet, R.; Ahmad, M.; Fressigné, C.; Silvi, B.; Durandetti, M.; Maddaluno, J. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 10249-10254. b) Lhermet, R.; Ahmad, M.; Hauduc, C.; Fressigné, C.; Durandetti, M.; Maddaluno, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8105-8111.
[3] a) Durandetti, M.; Hardou, L.; Clément, M.; Maddaluno, J. *Chem. Commun.*, **2009**, 4753-4755. (b) Durandetti, M.; Hardou, L.; Lhermet, R.; Rouen, M.; Maddaluno, J. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 12773-12783.