

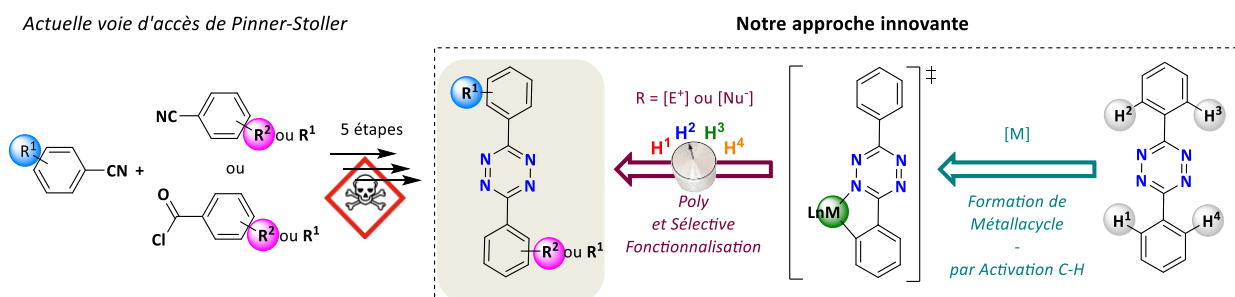
# Nouvelle voie d'accès aux s-tétrazines *ortho*-fonctionnalisées par activations sélectives de liaisons C–H

Julien Roger

Institut de Chimie Moléculaire, UMR 6302 CNRS – Université de Bourgogne, "Organométallique, Catalyse et Stéréochimie", 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 DIJON Cedex;  
e-mail : [julien.roger@u-bourgogne.fr](mailto:julien.roger@u-bourgogne.fr)

L'intérêt pour la chimie des s-tétrazines (1,2,4,5-tétrazines) a très fortement augmenté ces dernières années, dû à leurs utilisations dans divers domaines comme la biologie, les matériaux ou bien encore les explosifs, en relations avec leurs propriétés physicochimiques.<sup>1</sup> Malgré cette explosion en terme d'applications, les voies de synthèse vers ces molécules restent encore très limitées. Elles reposent principalement sur la synthèse initialement développée par Pinner<sup>2</sup> pour former le cœur tétrazine, ce qui implique une condensation d'hydrazines avec des réactifs à base nitrile pour former la 1,2- ou 1,4-dihydrotétrazine suivie par son oxydation. Cette synthèse nécessite l'utilisation en large excès de réactifs toxiques (**Fig. 1, à gauche**). Elle permet l'obtention d'aryltétrazines mais avec de fortes limitations en termes d'encombrements stériques ou de propriétés électroniques lorsque des aryltétrazines (non)symétriques *ortho*-, *méta*-, ou *para*-fonctionnalisées sont visées.

Nous avons récemment démontré la compatibilité de la chimie oxydante du palladium pour l'activation de liaisons C–H en position *ortho*- du cœur tétrazine, permettant ainsi leurs fonctionnalisations sur les groupements aryles (**Fig. 1, à droite**). Ces résultats pionniers dans le domaine des tétrazines ouvrent la voie à de nouvelles molécules non accessibles jusque-là et à de nouvelles applications.<sup>3,4</sup>



**Figure 1.** Synthèse de s-aryltétrazines fonctionnalisées par la méthode de Pinner-Stoller (à gauche); notre nouvelle voie d'accès (à droite)

1) Clavier, G.; Audebert, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3299.

2) Pinner, A. *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2126.

3) (a) C. Testa, E. Gigot, S. Genc, R. Decreau, J. Roger, J.-C. Hierso *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5555; (b) C. D. Mboyi, C. Testa, S. Reeb, S. Genc, H. Cattet, P. Fleurat-Lessard, J. Roger, J.-C. Hierso *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8493; (c) PCT Int. Appl. (2017), WO 2017093263 A1 20170608.

4) Mboyi, D. C.; Testa, C.; Reeb, S.; Genc, S.; Cattet, H.; Fleurat-Lessard, P.; Roger, J.; Hierso, J.-C. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8493.