

Discipline : Chimie Organique
et Macromoléculaire

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : WAHL BENOIT

N° d'ordre : 40718

JURY :

Directeur de Thèse : André Mortreux

Rapporteurs : Gérard Bueno, Christophe Thomas

Membres : Giovanni Poli, Yves Castanet, Mathieu Sauthier

TITRE DE LA THESE :

Nouvelle réaction domino pallado-catalysée : alcoxycarbonylation/allylation pour la synthèse d'esters alpha-allylés.

RESUME :

Une nouvelle voie d'accès pour la synthèse d'esters alpha-allylés, à partir d'halogénures, a été mise au point par réaction domino alcoxycarbonylation/allylation, catalysée par des complexes de palladium.

Dans un premier temps, l'étude individuelle de chaque réaction mise en jeu dans la réaction domino a permis de mettre en avant l'incompatibilité des conditions réactionnelles lorsque le substrat de départ est un halogénure de benzyle alors que l'alkylation allylique de β -cétoesters s'est avérée être compatible avec l'alcoxycarbonylation d' α -halocétones. L'optimisation de la réaction d'alcoxycarbonylation d' α -chlorocétones et l'utilisation de Xantphos comme ligand phosphoré, a permis d'obtenir les β -cétoesters avec de très bons rendements en utilisant des charges catalytiques très faibles.

Dans un deuxième temps, l'alcoxycarbonylation d' α -chlorocétones et la réaction d'alkylation allylique ont pu être combinées de façon efficace dans une nouvelle réaction *pseudo*-domino de type I, impliquant un seul catalyseur au palladium capable de promouvoir les deux étapes, à des charges catalytiques tout à fait modérées. L'utilisation de phénate d'allyle, substrat allylique à la réactivité limitée, s'est avérée être le paramètre clé, avec l'utilisation de Xantphos, pour obtenir les β -cétoesters allylés avec de bons rendements et une bonne sélectivité.

Ces résultats laissent entrevoir des perspectives intéressantes d'application de la réaction domino en version intramoléculaire pour la synthèse d'hétérocycles hautement fonctionnalisés.

Soutenance le 09 décembre à 10 Heures
Lieu Amphithéâtre 1A06 IUTA (cité scientifique)