

Synthèse et catalyse à l'aide de carbènes N-hétérocycliques N-fusionnés à fonctionnalisation latérale

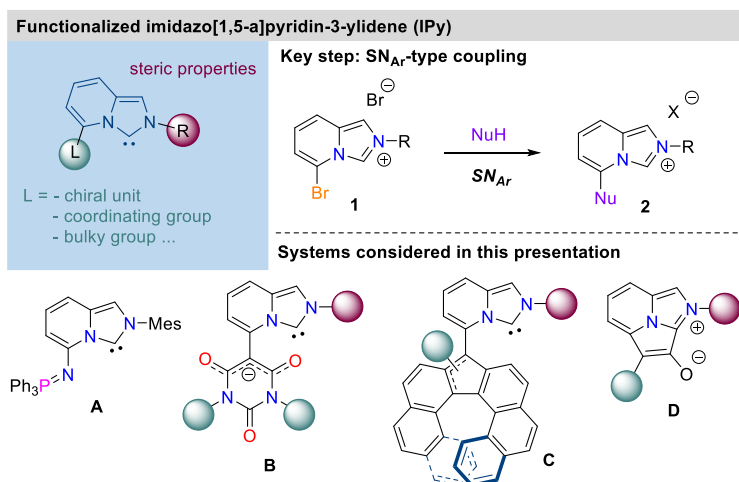
Vincent César

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (LCC-CNRS)

205 Route de Narbonne, BP44099, 31077 Toulouse cedex 4.

Dans une continuation logique de nos travaux sur la fonctionnalisation du squelette hétérocyclique des carbènes N-hétérocycliques (NHCs),¹ nous avons initié il y a quelques années un nouvel axe de recherche portant sur la fonctionnalisation latérale des carbènes bicycliques de type imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidene (IPy).² Cette dernière famille de NHCs n'avait été que peu étudiée jusqu'alors. Comme sa géométrie spécifique induit un rapprochement entre le groupe L et le centre métallique, notre idée de départ a été de fonctionnaliser cette position par des groupes coordinants, stériquement encombrants, et/ou chiraux, afin d'introduire des propriétés originales aux NHCs.

Je présenterai ici les résultats obtenus sur le ligand iminophosphorane-IPy bidentate **A**,³ le NHC **B** portant un hétérocycle latéral de type barbiturique (chiral),⁴ et le NHC hélicénique **C**.⁵ La clé de voute de notre stratégie repose sur le développement d'une réaction de couplage de type S_NAr entre un nucléophile et le sel de 5-bromoimidazo[1,5-a]pyridinium **1**, donnant accès aux précurseurs d'imidazopyridinium **2**. En outre, le couplage entre ce dernier et les esters d'acétate 2-substitués conduit à un accès facile et direct au nouveau système mésoionique tricyclique fusionné imidazo[2,1,5-cd]indolizinium-3-olate **D**.⁶



References:

- 1 M. Ruamps, S. Bastin, L. Rechinat, A. Sournia-Saquet, D. A. Valyaev, J.-M. Mousca, N. Lugan, V. Maurel, V. César, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 7653 et références citées.
- 2 J. Iglesias-Siguenza, C. Izquierdo, E. Diez, R. Fernandez, J. M. Lassaletta, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 10113.
- 3 K. Azouzi, C. Duhayon, I. Benaissa, N. Lugan, Y. Canac, S. Bastin, V. César, *Organometallics* **2018**, 37, 4726.
- 4 (a) Y. Tang, I. Benaissa, M. Huynh, L. Vendier, N. Lugan, S. Bastin, P. Belmont, V. César, V. Michelet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7977 ; (b) I. Benaissa, K. Gajda, L. Vendier, N. Lugan, A. Kajetanowicz, K. Grela, V. Michelet, V. César, S. Bastin, publication soumise.
- 5 L. Pallova, thèse de doctorat, Université Toulouse III, Paul Sabatier, **2020**.
- 6 I. Benaissa, L. Pallova, M.-E. Morantin, T. Lafitte, M. Huynh, C. Barthes, L. Vendier, N. Lugan, S. Bastin, V. César, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 13030.