

ACCÈS DOCTORAT UNIQUE ET MUTUALISÉ

PORTAIL INTERNET D'INFORMATIONS, DE SERVICES, DE COMMUNICATION, DES DOCTORANTS ET DOCTEURS

L'ADUM

MON COMPTE ADUM

ACTU RECHERCHE

EMPLOI

INFORMATIONS DIVERSES

Espace personnel



ADUM

SOUTENANCE DE THÈSE DE CATHERINE DEMANGEAT

VERS LE CONTRÔLE DE LA CHIRALITÉ AXIALE DES (HÉTÉRO)BIARYLES EN L'ABSENCE DE MÉTAUX DE TRANSITION VIA LE COUPLAGE ARYNE

Titre anglais :	Towards the control of (hetero)biaryl axial chirality in the absence of transition metal via the ARYNE coupling
Ecole Doctorale :	C2MP - CHIMIE MECANIQUE MATERIAUX PHYSIQUE
Spécialité :	Chimie : Chimie du solide
Etablissement :	Université de Lorraine
Unité de recherche :	UMR - L2CM - Laboratoire Lorraine de Chimie Moléculaire

Cette soutenance aura lieu Vendredi 23 Novembre 2018 à 14h30

Adresse de la soutenance : FST campus aiguillette 54500 VANDOEUVRE - salle AMPHI 7

devant le jury composé de :

Yves FORT	PREX	Université de Lorraine	Directeur de thèse
Damien BONNE	Maître de Conférences	Université d'Aix Marseille	Rapporteur
Anne-Sophie CASTANET	Professeur	Université du Maine	Rapporteur
Corinne COMOY	Maître de Conférences	Université de Lorraine	CoDirecteur de thèse
Armen PANOSSIAN	Chargé de Recherche	Université de Strasbourg	Examinateur
Frédéric LEROUX	Directeur de Recherche	Université de Strasbourg-ECPM	Examinateur

Résumé de la thèse en français :

L'objectif de ce travail de thèse est de développer une nouvelle voie d'accès aux hétérobiaryles à chiralité axiale selon une stratégie de synthèse atropoénantiosélective réalisée en l'absence de métaux de transition. Le projet combine une méthode de construction de liaison Csp²-Csp² appelée couplage Aryne, et une approche énantiosélective, le concept ICE (ionic chiral environment). Ce concept repose sur la mise en œuvre de ligands chiraux en tant que stabilisants du métal (Li) à partir d'un partenaire de couplage organolithié. L'environnement chiral résultant des agrégats chiraux générés doit permettre d'induire la chiralité lors de l'étape de couplage elle-même.

La première partie de ce travail a consisté à développer une version hétérocyclique du couplage Aryne en conditions achirales. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude ont permis de relier la nature électronique du partenaire hétérocyclique à sa réactivité dans le couplage. Le thiophène en particulier a fourni de très bons résultats ce qui nous a permis de développer davantage la méthode. La seconde partie de ce travail a pour objectif de développer le couplage étudié dans des conditions de solvants adaptées à la formation des

agrégats mixtes chiraux envisagés. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence remarquable d'une gamme de plusieurs ligands (polyéthers, polyamines, aminoalcooles,...) et sels (Li, Zn, K,...) sur le couplage développé en solvant apolaire. Par la suite, les conditions de couplages optimales ont été étendues à différents hétérocycles avec succès. En parallèle, des calculs théoriques de la densité fonctionnelle ont permis d'appuyer plusieurs de nos résultats ; ces calculs ont également fourni une analyse détaillée du mécanisme du couplage Aryne. Enfin, la dernière partie de ce manuscrit concerne le couplage d'un partenaire hétérocyclique encombré des dérivés du thiophène et du benzothiophène.

Résumé de la thèse en anglais:

The aim of this thesis work was to provide novel access to axially chiral heterobiaryls following a transition metal free atropenantioselective synthetic route. This project combines the Csp²-Csp² Aryne coupling methodology, and an enantioselective approach, the ICE concept (ionic chiral environment). This concept relies on the implementation of chiral ligands as metal (Li) stabilizers with organolithium coupling partners. The chiral environment resulting from the chiral aggregates obtained must induce chirality during the coupling step.

The first part of this work aimed to develop an heterocyclic version of the Aryne route in achiral conditions. The results of this study revealed a clear correlation between the electronic nature of the heterocyclic partner and its reactivity in the aryne coupling. Thiophene, especially, proved to furnish promising results and allowed us to further develop the method. Second part of this work aimed to develop the reaction in the appropriate solvent conditions so that chiral mixed metal aggregates could be envisioned. This study outlined the remarkable effect of external chelating ligands (polyethers, polyamines, aminoalkoxides,...) and salt additives (Li, Zn, K,...) on the aryne coupling reaction in apolar media. The best reaction conditions emerging from this work were then successfully applied to others heterocyclic coupling partners. In parallel, theoretical calculations using density functional theory showed good agreement with experimental work and allowed us to propose mechanistic scheme for the reaction. Last part of this work focused on the reaction of hindered heterocyclic coupling partners with thiophene and benzothiophene derivatives.

Mots clés en français : hétérobiaryle, couplage aryne, lithiation sélective, effet de solvant, effet de sel, chiralité axiale

Mots clés en anglais : heterobiaryl, aryne coupling, selective lithiation, solvent effect, salt effect, axial chirality

Retour



*Un outil en
développement
continu*



*Diplômés et
doctorants*



*Des milliers
de profils*