
Étude théorique de l'ouverture palladocatalysée d'hétérocycles riches en électrons

Raymond Grüber*¹ and Paul Fleurat-Lessard^{1,2}

¹Laboratoire de Chimie (LC) – CNRS : UMR5182, École Normale Supérieure (ENS) - Lyon – Ens de Lyon, Site Jacques Monod - 46 allée d'Italie - 69364 Lyon cedex 07, France

²Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) – Université de Bourgogne, CNRS : UMR6302 – 9 Avenue Alain Savary - BP 47870 - 21078 Dijon Cedex, France

Résumé

L'équipe de l' " unité de chimie et procédés " de l'ENSTA a récemment proposé l'ouverture de dérivés du furane catalysée par le palladium [1]. Ce type de réactivité du palladium n'a jamais été observé auparavant et rentre en compétition avec l'activation CH classique déjà étudiée d'un point de vue théorique [2] et expérimental. D'un point de vue synthétique, ce produit d'ouverture ouvre de nouvelles voies pour la synthèse d'aldéhyde et de molécules d'intérêt pharmaceutique.

Partant des deux mécanismes suggérés par l'équipe de l'ENSTA pour l'ouverture du furane : SEAr et élimination, nous avons proposé une troisième voie possible passant par la migration du palladium.

Nous nous sommes ensuite intéressé à l'ouverture d'un autre hétérocycle : le benzofurane. Dans le cas de cette ouverture, le produit final est un phénol alors qu'un mécanisme similaire à celui obtenu pour le furane conduirait à la méthylène quinone. Le passage de cette quinone au phénol est une réduction couplée à l'oxydation du palladium. Contrairement au furane, l'ouverture conduit donc à Pd(II) : une étape supplémentaire de réduction est alors nécessaire pour régénérer le catalyseur Pd(0).

Palladium catalysed ring opening of a route to α,β unsaturated aldehydes. L. El Ka'im, L. Grimaud, S. Wagschal, Chem. Commun., 2011, vol 47, 18871889.

Density Functional Study of Indole Formation by an Intramolecular Heck Reaction. R. Grüber, P. Fleurat-Lessard, Organometallics, 2014, vol 33, 1996–2003.

Mots-Clés: palladium, Heck, catalyse

*Intervenant