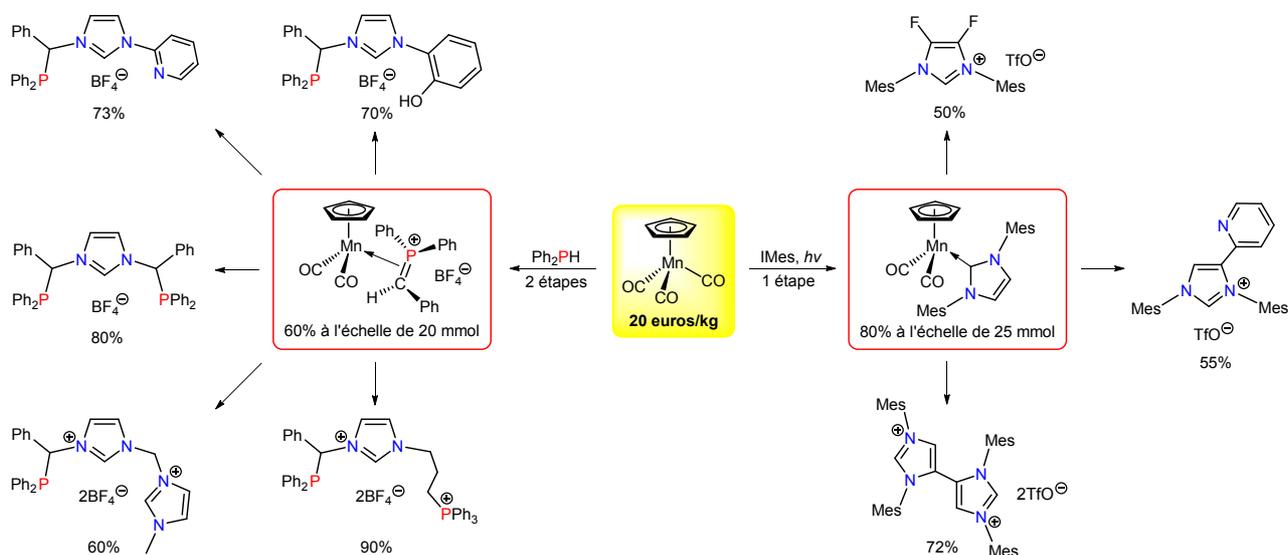


# Approche organométallique pour la conception de nouveaux carbènes N-hétérocycliques

Dmitry A. Valyaev, CRCN CNRS, E-mail : [dmitry.valyaev@lcc-toulouse.fr](mailto:dmitry.valyaev@lcc-toulouse.fr)

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

Au cours des vingt dernières années, les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont devenus des outils indispensables en chimie organométallique et dans le domaine de l'organocatalyse. Alors que les dérivés NHCs classiques sont facilement accessibles, la conception d'analogues plus élaborés nécessite le développement de nouvelles voies de préparation de leurs précurseurs sels d'azolium représentant souvent un défi en synthèse organique. En complément des méthodes traditionnelles de la chimie hétérocyclique,<sup>[1]</sup> nous proposons ici une approche "organométallique" pour la synthèse de systèmes NHCs inédits basée sur la réactivité originale des complexes du manganèse provenant du cymantène [CpMn(CO)<sub>3</sub>], un dérivé industriel abondant et peu coûteux (voir Schéma ci-dessous).



La première stratégie met en jeu l'umpolung formel des sels de méthylènéphosphonium, analogues phosphorés des sels d'iminium, dans leurs complexes stables  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{R}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]$ . Cette spécificité permet ainsi de synthétiser une nouvelle famille de pré-ligands pinces à cœur NHC *via* une séquence one-pot de quaternisation d'imidazoles diversément substitués (Im) facilement accessibles et d'une étape de démétallation par irradiation dans le visible des complexes phosphines  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{R}_2\text{P}-\text{C}(\text{H})\text{Ph}-\text{Im}^+)]$  résultants.<sup>[2]</sup>

La deuxième approche est basée sur la modification directe de l'architecture carbénique emblématique IMes dans la sphère de coordination du manganèse après déprotonation du squelette arrière dans le complexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})]$ . L'exploitation de diverse réactivité du fragment carbénique anormale (fluorination électrophile, couplage croisée, couplage oxydant) conduit ainsi à une série de sels d'imidazolium originaux après enlèvement par simple protonation du fragment métallique.<sup>[3]</sup>

## Références bibliographiques :

- [1] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.  
[2] a) D. A. Valyaev, O. A. Filippov, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6315, [http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/lugan.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/lugan.htm); b) D. A. Valyaev, J. Willot, L. P. Mangin, D. Zargarian, N. Lugan, *Dalton. Trans.* **2017**, *46*, 10193 ; c) J. Willot, thèse UPS, **2017**.  
[3] a) A. A. Grineva, D. A. Valyaev, V. César, O. A. Filippov, V. N. Khrustalev, S. E. Nefedov, N. Lugan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7986, [http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct\\_labos/lugan2.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_labos/lugan2.htm) ; b) A. A. Grineva, thèse en cours.