

Table des matières

Abréviations	9
Introduction générale	11
Liste de publications	15
Chapitre 1 : Etude bibliographique : synthèse d'alcynes hétérosubstitués	17
1 Synthèse d'alcynes substitués par un atome d'azote	19
1.1 Synthèse d'ynamides par élimination : des prémices au développement de méthodes efficaces	24
1.2 Réactions d'alcynylation directe de dérivés azotés : une approche polyvalente pour la synthèse d'ynamides.....	26
1.2.1 Utilisation des sels d'iode hypervalent pour l'alcynylation directe de nucléophiles azotés	26
1.2.2 Les acétylures de cuivre : partenaires idéaux pour l'alcynylation de nucléophiles azotés en conditions douces	27
1.2.3 Synthèse d'ynhydrazides par alcynylation de dérivés azotés électrophiles	29
1.3 Alcynylation cupro-catalysée de nucléophiles azotés : vers le développement de voies de synthèse générales d'ynamides	29
1.3.1 Alcynylation de nucléophiles azotés avec des bromoalcynes	30
1.3.2 Alcynylation de nucléophiles azotés avec des 1,1-dibromo-1-alcènes	31
1.3.3 Alcynylation de nucléophiles azotés avec des alcynes vrais	33
1.3.4 Alcynylation de nucléophiles azotés avec d'autres agents d'alcynylation	34
2 Synthèse d'alcynes substitués par un atome de phosphore	37
2.1 Synthèses d'alcynylphosphonates par élimination : stratégie historique et développements	40
2.2 Réactions d'alcynylation directe de dérivés phosphorés : vers le développement de procédures robustes et efficaces.....	42
2.2.1 Alcynylation de nucléophiles phosphorés par réaction de Michaelis -Arbuzov	43
2.2.2 Alcynylation de nucléophiles phosphorés avec des acétylures d'iode hypervalent.....	44
2.2.3 Alcynylation de nucléophiles phosphorés avec des acétylures de cuivre	46
2.2.4 Piégeage d'anions acétyléniques par des dérivés électrophiles du phosphore	47
2.3 Réactions métallo-catalysées pour la synthèse d'alcynes substitués par un atome de phosphore.....	49
2.3.1 Utilisation de bromoalcynes et de 1,1-dibromo-1-alcènes.....	49
2.3.2 Les alcynes terminaux : réactifs idéaux pour l'alcynylation de dérivés phosphorés	51
2.3.3 Utilisation d'acides propioliques pour l'alcynylation de dérivés phosphorés	56

Chapitre 2 : Etude de la chimiosélectivité de l'alcynylation de nucléophiles azotés et phosphorés par des acétylures de cuivre par RMN du ^{13}C quantitative 59

1	Alcynylation sélective d'hétéronucléophiles	61
1.1	Objectif	61
1.2	RMN du ^{13}C quantitative	63
1.2.1	Paramètres d'acquisition	63
1.2.2	Traitement du FID	66
1.2.3	Exemples d'application de la RMN du ^{13}C quantitative.....	68
1.3	Stratégie.....	70
2	Résultats et discussion.....	71
2.1	Utilisation de sels de cuivre comme agent de relaxation.....	71
2.2	Utilisation d'acétylacétonate de chrome (III) comme agent de relaxation.....	76
2.2.1	Mise au point d'une méthode d'analyse quantitative par RMN ^{13}C	76
2.2.2	Etude de la chimiosélectivité des réactions d'alcynylation de nucléophiles avec les acétylures de cuivre	80
3	Conclusion et perspectives	89

Chapitre 3 : Utilisation d'acétylures de cuivre en milieu oxydant pour la formation de liaisons carbone-carbone 91

1	Synthèse et réactivité des acétylures de cuivre.....	93
2	Synthèse d'alcynes aromatiques par couplage oxydant d'acétylures de cuivre avec des acides boroniques	95
2.1	Stratégie.....	95
2.2	Optimisation	96
2.3	Etude du champ d'application	98
3	Alcynes trifluorométhylés : intérêt et préparation	100
3.1	Importance des composés trifluorométhylés.....	100
3.2	Voies de synthèse des alcynes trifluorométhylés.....	102
4	Synthèse d'alcynes trifluorométhylés par couplage oxydant d'acétylures de cuivre	107
4.1	Optimisation	107
4.1.1	Considérations pratiques	107
4.1.2	Influence du ligand	108
4.1.3	Influence du solvant.....	109
4.2	Etude du champ d'application	110
4.3	Les allénamides en synthèse organique.....	114
4.4	Synthèse d'allénamides γ -trifluorométhylés.....	117
4.4.1	Stratégie et optimisation.....	117
4.4.2	Synthèse des substrats	118
4.4.3	Etude du champ d'application de la réaction d'isomérisation	120

4.4.4	Applications synthétiques des allénamides γ -trifluorométhylés	122
5	Utilisation d'autres nucléophiles pour la formation de liaisons carbone-carbone au départ d'acétylures de cuivre	123
6	Conclusion et perspectives	125
Chapitre 4 : Estérification, hydrolyse et amidation d'imides catalysées à l'ytterbium		127
1	Les imides en synthèse organique	129
2	Méthodes de clivage des imides	130
3	Développement d'une nouvelle méthode pour le clivage d'imides	133
3.1	Stratégie.....	133
3.2	Estérification	133
3.2.1	Optimisation	133
3.2.2	Synthèse des substrats	136
3.2.3	Etude du champ d'application	138
3.3	Hydrolyse	140
3.4	Amidation.....	142
3.4.1	Synthèse d'amides primaires et secondaires cycliques	142
3.4.2	Synthèse d'amides de Weinreb.....	146
4	Conclusions et perspectives.....	147
Conclusion générale.....		149
Bibliographie		153
Partie expérimentale		161
1	General information	163
2	Supporting information for chapter 2	164
2.1	^{13}C NMR parameters and processing.....	164
2.2	General procedure for the oxidative alkynylations and sample preparation for quantitative ^{13}C NMR analysis.....	164
2.3	Quantitative ^{13}C NMR data	165
3	Supporting information for chapter 3	203
3.1	General procedures for the synthesis of alkynylcopper reagents	203
3.2	General procedures and characterization data for the synthesis of aromatic alkynes	203
3.3	General procedure and characterization data for the copper-mediated oxidative trifluoromethylation of copper acetylides.....	206
3.4	Synthesis of γ -trifluoromethylated allénamides	210
3.4.1	Experimental procedures and characterization data for the synthesis of terminal alkynes	210
3.4.2	General procedure and characterization data for the synthesis of trifluoromethylated alkynes	220
3.4.3	General procedures and characterization data for the synthesis of γ -trifluoromethylated allenamides.....	226

3.4.4	Experimental procedures and characterization data for the cyclization of γ -trifluoromethylated allenamides	233
4	Supporting information for chapter 4	234
4.1	Experimental procedures and characterization data for the synthesis of unreported imides	234
4.2	General procedure and characterization data for the ytterbium-catalyzed esterification of imides	238
4.3	General procedure and characterization data for the ytterbium-catalyzed hydrolysis of imides	245
4.4	General procedure and characterization data for the ytterbium-catalyzed amidation of imides	248
4.5	General procedure and characterization data for the ytterbium-catalyzed amidation of imides to Weinreb amides	260
5	References	263