



SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS DU CYCLAM ET APPLICATIONS DE LEURS COMPLEXES MÉTALLIQUES DANS DES PROCÉDÉS CATALYTIQUES DE CHIMIE VERTE

Par Monsieur Augustin de CASTRIES Discipline : CHIMIE ORGANIQUE

Ce travail a été consacré à la synthèse de divers macrocycles dérivés du cyclam porteurs de bras pendants sulfonyles et sulfinyles et l'étude de leurs applications potentielles en catalyse.

La première partie décrit la synthèse de macrocycles perfluorés par réaction d'addition de vinylsulfoxyde et sulfone perfluorés et l'utilisation de leurs complexes comme catalyseurs d'oxydation dans des conditions biphasiques fluorées. Une seconde partie décrit la synthèse de macrocycles à partir d'arylvinylnsulfoxyde et sulfone et l'étude de la contribution des fonctions auxiliaires sulfinyle et sulfonyle dans la complexation des cations métalliques Cu^{2+} et Eu^{3+} . Les complexes cuivriques et leurs ligands ont été testés dans des réactions catalytiques d'addition de Michael et d'ouverture d'époxydes en milieu aqueux et organique. La dernière partie a été consacrée à la recherche de nouvelles méthodologies de fonctionnalisation du cyclam basées sur le principe de synthèse sur support solide.

Abstract : This work has been devoted to the synthesis of various macrocycles derived from cyclam bearing sulfinyl and sulfonyl pendant arms and to the study of their potential applications in catalysis.

The first part describes the synthesis of perfluorinated macrocycles by Michael addition on various perfluorinated acceptors. The catalytic activity of the corresponding complexes has been studied in autoxidation under fluorous biphasic conditions. The second part describes the synthesis of macrocycles from arylvinylsulfoxides and sulfones. The auxiliary role of the sulfinyl and sulfonyl moieties in the complexation of metallic cations Cu^{2+} and Eu^{3+} has been studied. The catalytic activity of the Cu (II) complexes and their ligands has been evaluated in catalytic reactions of Michael additions and ring opening of epoxides in aqueous and organic medium. The third part is devoted to the development of solid phase synthesis for the preparation of trifunctionalized cyclams.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Henri HANDEL, Professeur des Universités, à l'Université de Bretagne Occidentale - Rapporteur **Jean-Marc VINCENT**, Chargé de recherche Habilité à Diriger des recherches, à l'Université de Bordeaux I - Rapporteur **Chantal LARPENT**, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Directeur de thèse **Christine GRECK**, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Examineur **Emmanuel MAGNIER**, Chargé de recherche, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Examineur **Emmanuelle SCHULZ**, Directeur de recherche, à l'Université Paris SUD XI ORSAY - Examineur