

«ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE QUELQUES ALLYLPHOSPHONATES - ÉTHOXYCARBONYLÉS» PAR ABDERRAHMEN ABDELLI

Présentée par : Abderrahmen ABDELLI Discipline : chimie Laboratoire : ILV

Résumé :

La présence conjointe de plusieurs fonctions confère aux allylphosphonates α -éthoxycarbonylés une réactivité particulière. Ces derniers sont considérés comme d'excellents précurseurs pour l'accès à de nouveaux composés organophosphorés. Dans le présent travail, nous avons décrit, dans un premier temps, l'utilisation de ces adduits en tant qu'accepteurs de Michael. En effet, nous avons effectué des additions conjuguées de thiols, d'amines et d'anions énolates dans des conditions réactionnelles douces. Ces allylphosphonates ont été également utilisés pour la préparation d'une nouvelle famille de β -lactames α,β -insaturés phosphono-méthylés. L'étape clé de cette synthèse est une addition conjuguée de nitroalcènes sur les allylphosphonates suivie d'une réaction de Neff. Les cétoesters ainsi obtenus sont convertis en lactames par action d'amines primaires. Des réactions d'arylations pallado-catalysées sur les allylphosphonates ont permis l'accès à des hétérocycles phosphonatéés dérivant de la coumarine, de la quinoléine et de la benzoxépinone. La synthèse de P-hétérocycles de

différentes tailles à partir des allylphosphonates a été aussi possible par la conversion du groupe phosphonate en phosphorochloridate. La réactivité de ce dernier vis-à-vis de différentes amines, a permis d'isoler une nouvelle famille de N,P-hétérocycles à 5, 7, 8 et 9 chaînons. La synthèse de P-hétérocycles à 6 chaînons a été également décrite en réalisant des cyclisations dans les conditions de métathèse cyclisante (RCM) à partir d'un bisallylphosphonate et d'un bisallylphosphoramidate issus des mêmes précurseurs.

Abstract :

Due to the joint presence of several functional groups, α -ethoxycarbonylated allylphosphonates are considered as excellent precursors for the preparation of new organophosphorus compounds. In the present work, we first described the use of such phosphonates as Michael acceptors. Indeed, we performed conjugated additions of thiols, amines and enolate-anion under mild reaction conditions. Allylphosphonates were also used for the preparation of a new family of phosphonomethyl α,β -unsaturated β -lactams. The key step of this sequence is a conjugate addition of nitroalkanes on allylphosphonates followed by a Neff reaction. Ketoester intermediates were then converted into lactams by reaction with primary amines. Pd-catalyzed arylations on allylphosphonates allowed preparing phosphonated heterocycles derived from coumarin, quinolinone and benzoxepinone skeletons. The synthesis of P-heterocycles of various sizes from allylphosphonates was explored by the conversion of phosphonate in phosphorochloridate. The reactivity of the latter with amines, allowed isolation of a new family of 5-,7-, 8- and 9-membered N,P-heterocycles. The synthesis of 6-membered P-heterocycles has also been described by performing cyclization under the conditions of a ring closing metathesis (RCM) starting from bisallylphosphonates and bisallylphosphoramidates.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Jean-Marc CAMPAGNE, Professeur, à l'ENSCM/Laboratoire Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés (AM2N) - UMR 5253 - Montpellier - Rapporteur

Moncef MSADDEK, Professeur des Universités, à l'Université de Monastir/Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et réactivité (CHPNR) - LR11ES39 - Monastir (Tunisie) - Rapporteur

Damien PRIM, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Directeur de thèse

Hedi M'RABET, Maître de Conférences, Habilité à Diriger des Recherches, à l'

Université de Tunis El Manar/Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique - El Manar Tunis (Tunisie) - Co-Directeur de thèse

Sabine BERTEINA-RABOIN, Professeure des Universités, à l'Université d'Orléans /Institut de Chimie Organique et Analytique - ICOA UMR7311 - Orléans - Examineur

Rym ABIDI, Professeure des Universités, à la Faculté des Sciences de Bizerte /Laboratoire de la Chimie des Applications aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE) - LR O5 ES 09) Bizerte (Tunisie) - Examineur