

Stage de recherche (non crédité)

Professeur : **Thierry Ollevier**
Nombre maximal d'étudiants : **3**

Année : **2004**
Trimestre(s) : **H, E, A**

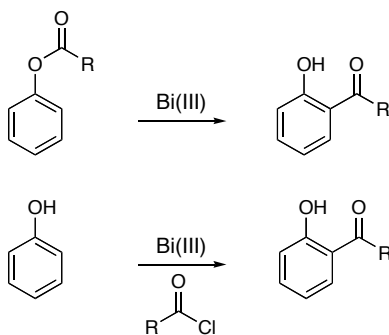
Titres et descriptions des projets :

Les intérêts de notre groupe se situent au niveau de la chimie organique de synthèse. Nous sommes intéressés au développement de nouvelles méthodologies synthétiques. L'application de ces méthodes à des problèmes de synthèses de produits naturels constitue la motivation sous-jacente à ces recherches. Nos projets ont pour objet tant la mise au point de nouvelles méthodes efficaces de synthèse de produits que le développement de nouvelles approches en méthodologie de synthèse et l'utilisation de nouveaux métaux en synthèse organique. L'objectif de notre groupe est de développer des nouvelles méthodes qui soient utilisables de manière pratique en chimie organique de synthèse. Une fois ces méthodes mises au point, elles doivent en effet pouvoir être utilisées dans des synthèses totales de produits naturels ou de molécules biologiquement actives. Les méthodes que nous aurons développées permettront la construction plus facile et plus rapide de molécules complexes. En effet, l'accès plus aisé, par le biais de nouvelles méthodes plus efficaces, de molécules potentiellement intéressantes reste un défi majeur à l'heure actuelle. La mise au point de voies de synthèses plus rapides, moins onéreuses et plus respectueuses de l'environnement reste un but à atteindre dans la préparation de molécules biologiquement actives. Les compagnies pharmaceutiques sont d'ailleurs toujours à la recherche de nouvelles méthodes plus performantes.

Nos projets de recherche sont centrés sur le développement de la chimie du bismuth. Le domaine de la catalyse par des sels de bismuth est particulièrement attrayant vu ses potentiels en matière de non-toxicité et d'application en solvant aqueux. La mise au point de nouvelles réactions et la mise au point de nouveaux réactifs constitueront un point central dans le développement de ces recherches. L'utilisation de ligands chiraux avec le bismuth(III) sera examinée. Nous projetons d'étudier ces systèmes catalytiques dans des réactions connues pour être catalysées par des acides de Lewis, comme la réaction de Diels-Alder, la condensation aldolique ou l'ouverture nucléophile des époxydes (Ollevier, T.; Lavie-Compin, G., "Bismuth Triflate-catalyzed Mild and Efficient Epoxide Opening by Aromatic Amines under Aqueous Conditions", *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 49-52; Ollevier, T.; Ba, T., "Highly Efficient Three-Component Synthesis of Protected Homoallylic Amines by Bismuth Triflate-Catalyzed Allylation of Aldimines", *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 9003-9005; Ollevier, T.; Lavie-Compin, G. "An Efficient Method for the Ring Opening of Epoxides with Aromatic Amines Catalyzed by Bismuth Trichloride", *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 7891-7893). À ce niveau, le développement de nouveaux catalyseurs basés sur le bismuth(III), moins chers, plus faciles à manipuler et suffisamment acides de Lewis constitue en effet un grand défi synthétique. C'est dans ce cadre que notre programme de recherche se situe. Il s'articule en trois projets de recherche différents qui peuvent être choisis par plusieurs étudiants. Ils s'inscrivent dans une perspective à beaucoup plus long terme qui est l'apport de méthodes innovatrices pour la synthèse de molécules complexes.

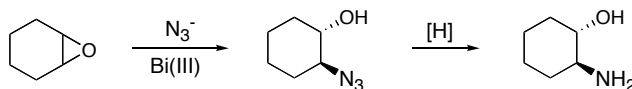
Projet n°1 : Étude du réarrangement de Fries catalysé par des sels de bismuth(III)

Ce projet consiste en l'étude du réarrangement de phénols acylés (acétate de phényle, benzoate de phényle, ...) en présence de sels de bismuths(III). Les produits de départ peuvent être préparés et mis en réaction ou préparés in situ au départ du phénol.



Projet n°2 : Étude de la réaction d'ouverture d'époxydes par l'azoture catalysée par des sels de bismuth(III)

L'ouverture d'époxydes *méso* en présence de sels de bismuth(III) sera étudiée. L'utilisation d'azoture comme nucléophile possède un grand intérêt puisque ce groupe fonctionnel peut ensuite être réduit en groupe amine.



Projet n°3 : Étude du réarrangement de Claisen catalysé par des sels de bismuth(III)

Le réarrangement de Claisen est très attrayant puisqu'il constitue une excellente façon de créer une nouvelle liaison C-C. La réaction catalysée par des sels de bismuth n'a jamais été étudiée et constituerait un grand intérêt.

