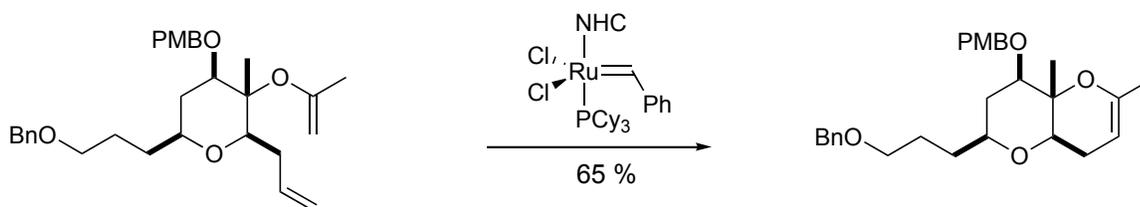


## Complexes Ruthenium NHC : oléfines riches en électrons

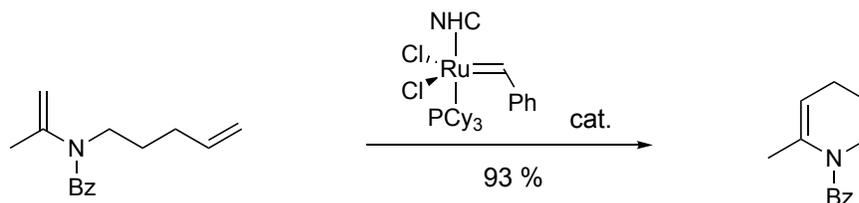


Rainieret 2001OL2919

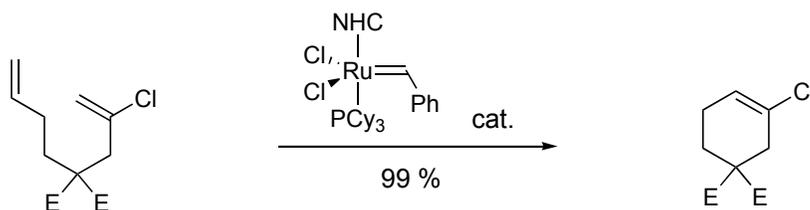
Travaux pionniers avec [Mo] : Grubbs 94JOC4029

voir aussi : Aggarval 2002CC2490; Overhand 2004S904 ; Peczuh 2003TL4057 ; Nakagawa 2001TL8029 ; Ley 2003AC6178 ; Hanson 2003TL4275 ; Van Otterlo 2003S1859 ; Posteema 2003OL1721; Roush 2002OL 3719 ; Williams 2001AC4750 ; Sturino 98TL9623 ; Shibasaki 2001TL8023 ; Diver 2003OL 3819

## Complexes Ruthenium NHC



Hiemstra, Rutjes 2001OL2045 ; voir aussi : Manzoni 2004TL2623



Weinreb 2003OL2505

voir aussi : Brown 2003OL3403 (fluorure de vinyle)

## Complexes Ruthenium NHC : métathèse croisée

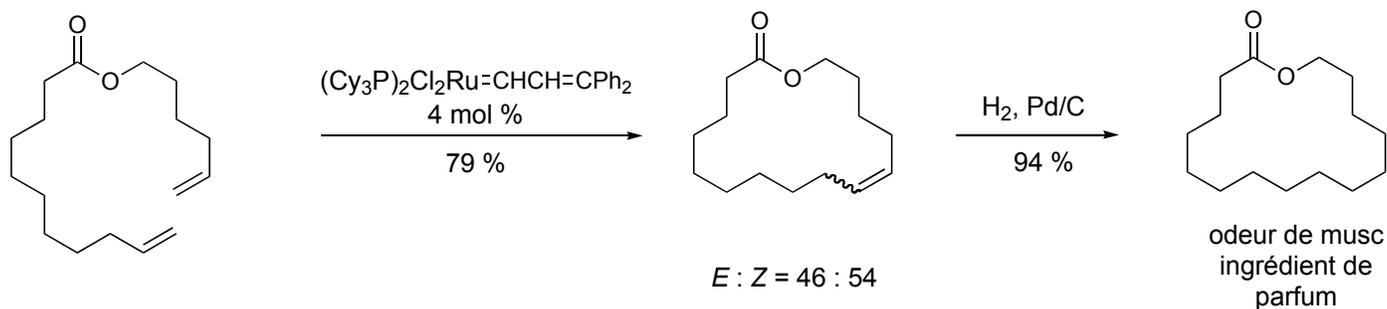


Revue récente : Blechert 2003ACIE1900

"classification" : Grubbs 2003JACS11360

<b>X = COOR, COR</b>	Grubbs 2000JACS3783
<b>X = CHO</b>	Grubbs 2000JACS3783 ; Cossy 2001OL1451
<b>X = CONR<sub>2</sub></b>	Grubbs 2001AC1317
<b>X = CF<sub>3</sub></b>	Blechert 2001CC1692
<b>X = SO<sub>2</sub>Ph</b>	Grela 2001TL6425 ; Martin 2003OL3269
<b>X = P(O)(OR)<sub>2</sub> etc</b>	Grubbs 2001S1034 ; Hayes 2001OL2765 ; Grela 2003OL3217
<b>X = SiR<sub>3</sub></b>	Marciniec 2001TL1175
<b>X = Si(OR)<sub>3</sub></b>	Grubbs 2002ACIE3172
<b>X = B(OR)<sub>2</sub></b>	Grubbs 2003JOC6031 ; Renaud 98JACS7995
<b>X = CN</b>	Crowe 95JACS5162 (avec le catalyseur Mo de Schrock )

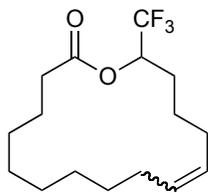
## Travaux initiaux



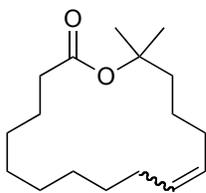
Fürstner, Langemann 96JOC3942

voir aussi : Tsuji 80TL2955 (rdt : 12-18 %) ;  
 Villemin 80TL2955 (rdt : 65 %) ; Mol 91S507 (rdt : 6-14 %)

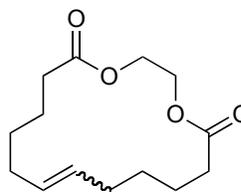
### Macrocycles par métathèse de fermeture de cycle



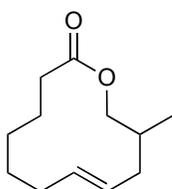
80 %



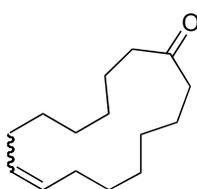
72 %



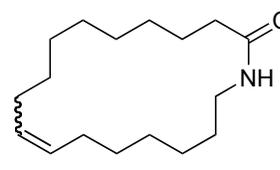
87 %



Recifeiolide (80 %)



72 %

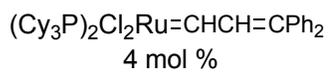
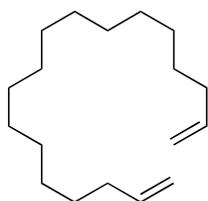
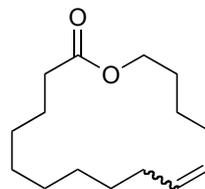
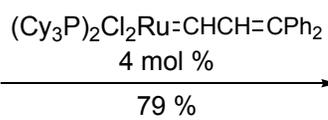
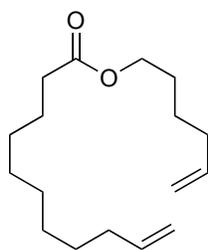


83 %

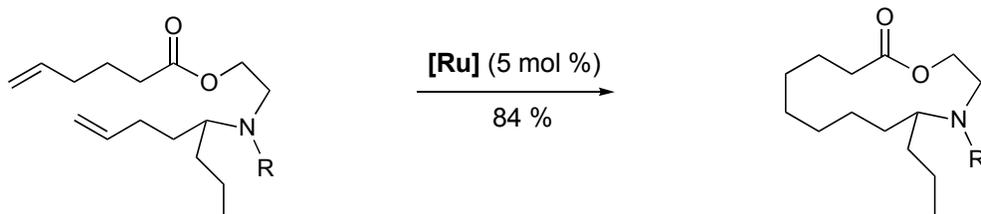
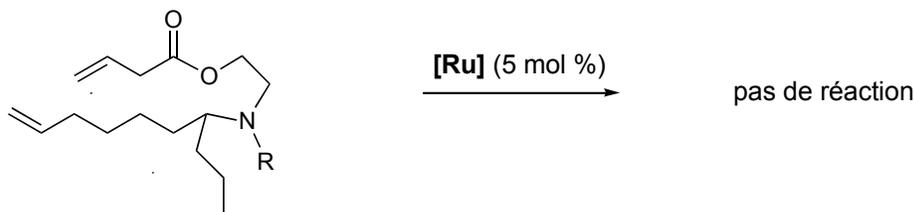
Fürstner, Langemann 97S792

macrocycles par RCM dans du CO<sub>2</sub> supercritique : Fürstner 2001JACS9000

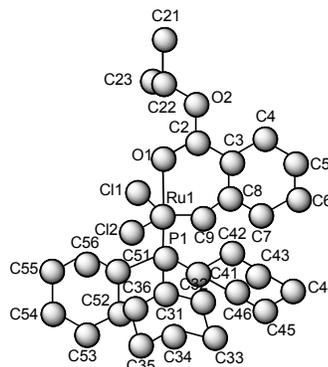
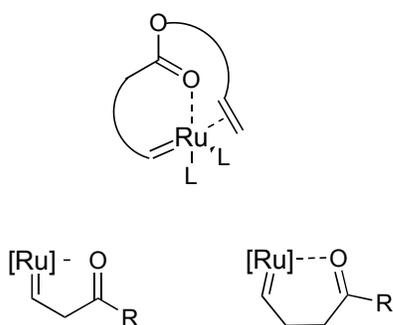
### Le groupe fonctionnel comme relais essentiel



oligomères



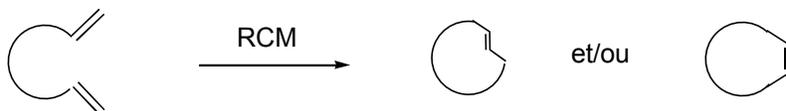
Fürstner, Langemann 97S792



Fürstner 96JOC3942, 97S792  
Investigation structurale : Fürstner 2002OM331

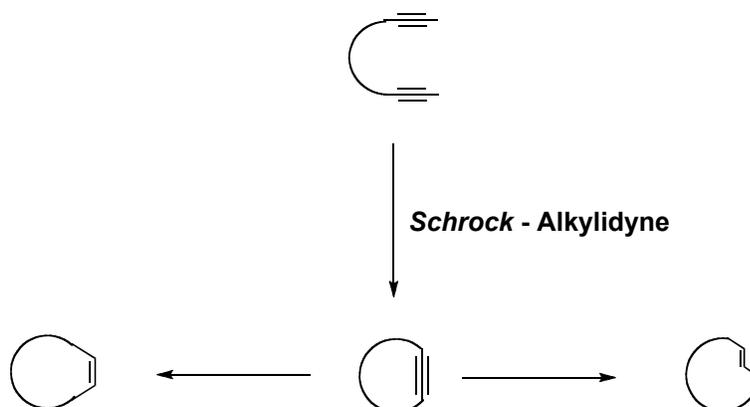
### Résumé

Le cours stéréochimique de la RCM ne peut actuellement ni être prédite précisément ni être facilement contrôlée pour des tailles de cycle de 9-8.



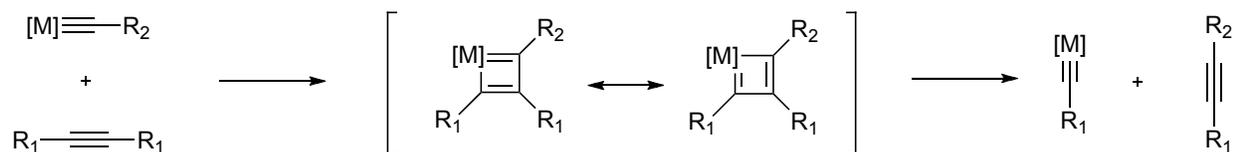
*E:Z* dépend de : la nature des substituants aux alentours / la stéréochimie des centres chiraux aux alentours / le site de la fermeture du cycle / le modèle de substitution des oléfines / le temps de réaction / la nature du catalyseur, etc.

### Métathèse d'alcyne par fermeture de cycle (RCAM "Ring Closing Alkyne Metathesis")



Fürstner, Seidel 98ACIEE1758

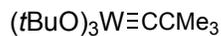
### Métathèse d'alcyne



Rapport original sur l'utilisation de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  + phénol comme catalyseur : [Mortreux 74CC786](#)

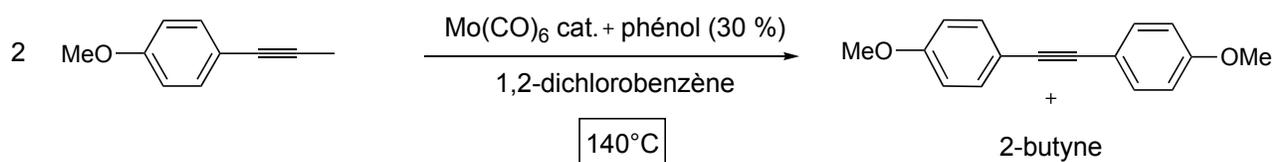
Mécanisme proposé par [Katz 75JACS1592](#)

Premier exemple de métathèse d'alcyne impliquant des complexes d'alkylidyne définis



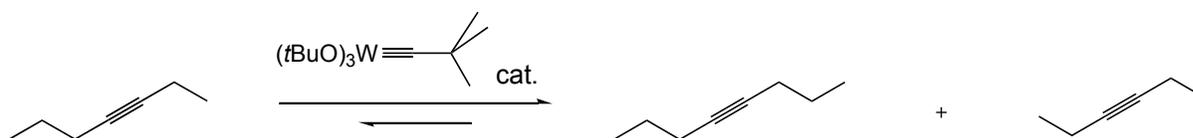
[Schrock 81JACS3932](#)

Revues : Fürstner dans "Handbook of Metathesis" (Grubbs, R.H., Ed.), Wiley-VCH, 2003, Vol. 2, p. 432



Rapport original : [Mortreux 74CC786](#)

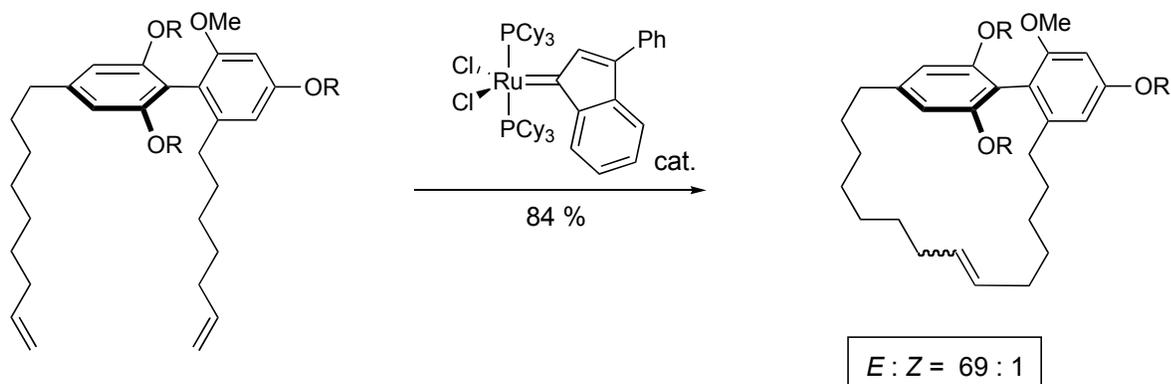
Optimisations : [Mori 95CL627](#) ; [Bunz 99TL2481](#) ; [Villemin 2001TL3701](#) ; [Grela 2002TL3747](#) ; [Chauvin 2003NJC1412](#)



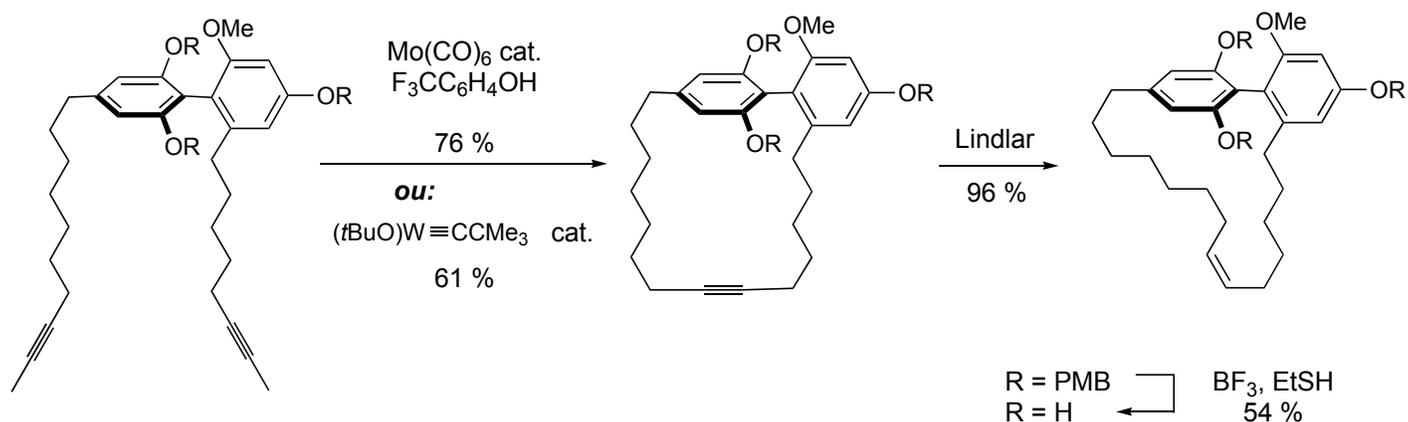
l'équilibre est atteint en moins de 5 minutes à température ambiante !

[Schrock 81JACS3932](#); [84OM563](#)

### Synthèse totale de turrianes



mais la nature du produit est de configuration Z



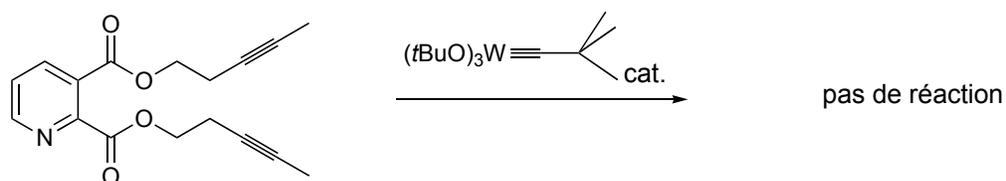
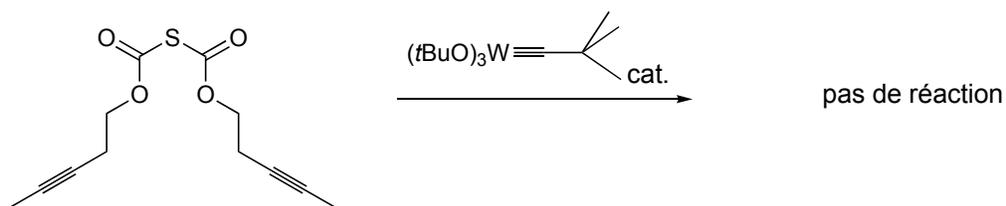
les turiannes sont des agents efficaces de clivage d'ADN dans des conditions oxydantes ;  
 pour la synthèse totale et l'évaluation biologique voir :

[Fürstner, Stelzer, Rumbo, Krause 2002CEJ1856](#)

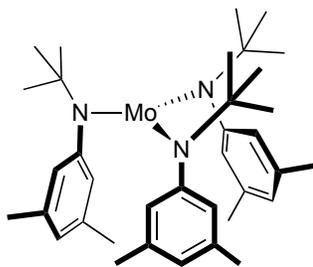
### Influences et limites

**groupes fonctionnels compatibles** : acétal, alcène, amide, carbonate, énoate, ester, furanne, cétone, éther silylé, sulfonamide, sulfone, uréthane, divers métaux

mais :



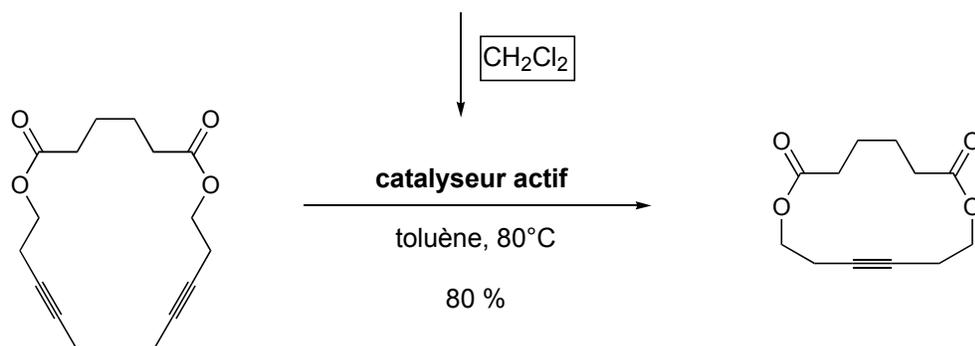
## Métathèse d'alcyne : un nouveau système catalytique



conçu pour le clivage stœchiométrique de  $N_2$   
intrinsèquement inactif envers les alcynes  
pas d'applications antérieures en catalyse

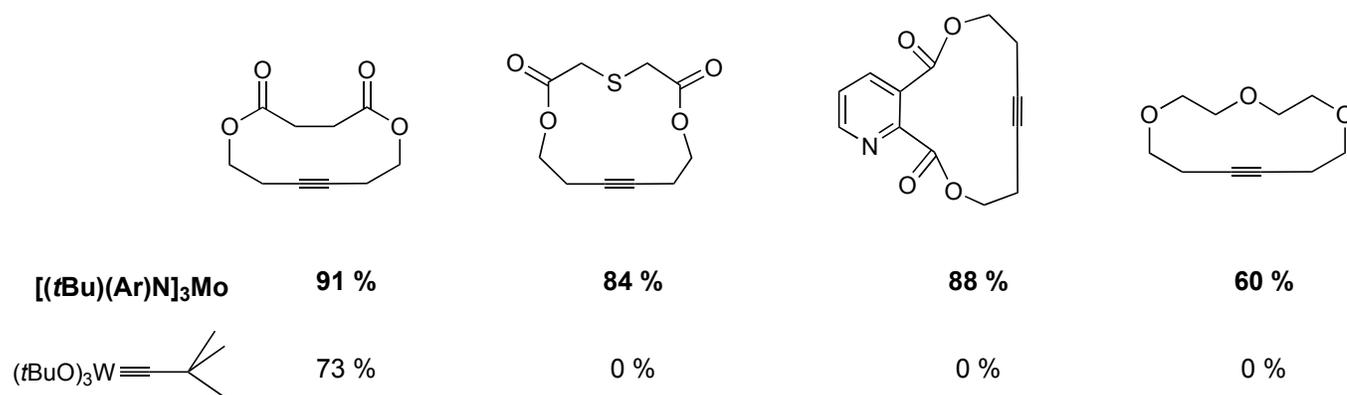
Cummins 98CC1777

précatalyseur



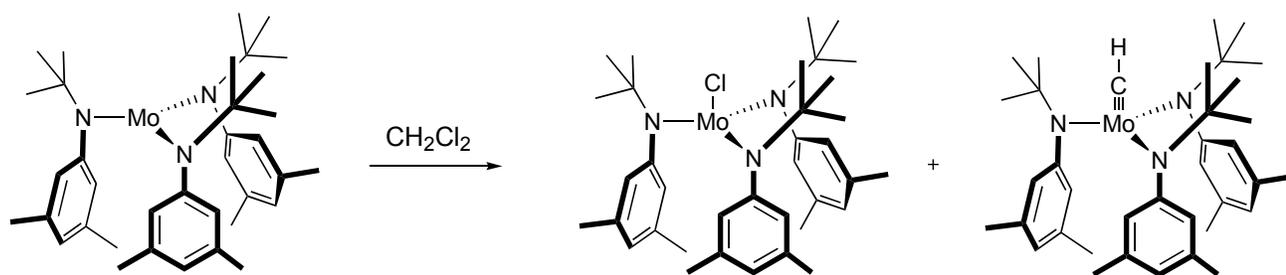
Fürstner, Mathes, Lehmann 99JACS9453

## Comparaison



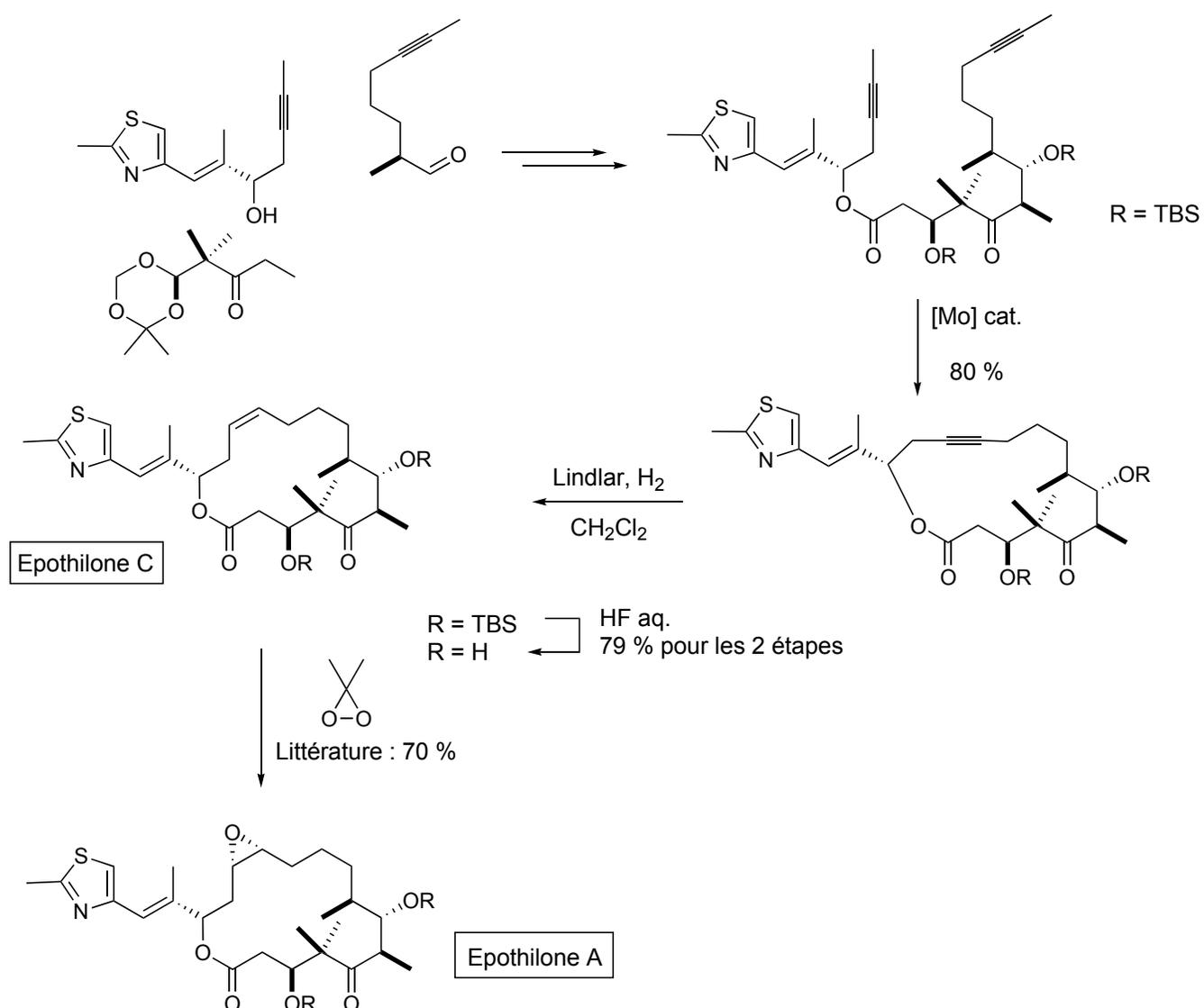
Fürstner, Mathes, Lehmann 99JACS9453 ; 2001CEJ5299

## Métathèse d'alcynes : Etudes exploratoires sur un nouveau système catalytique

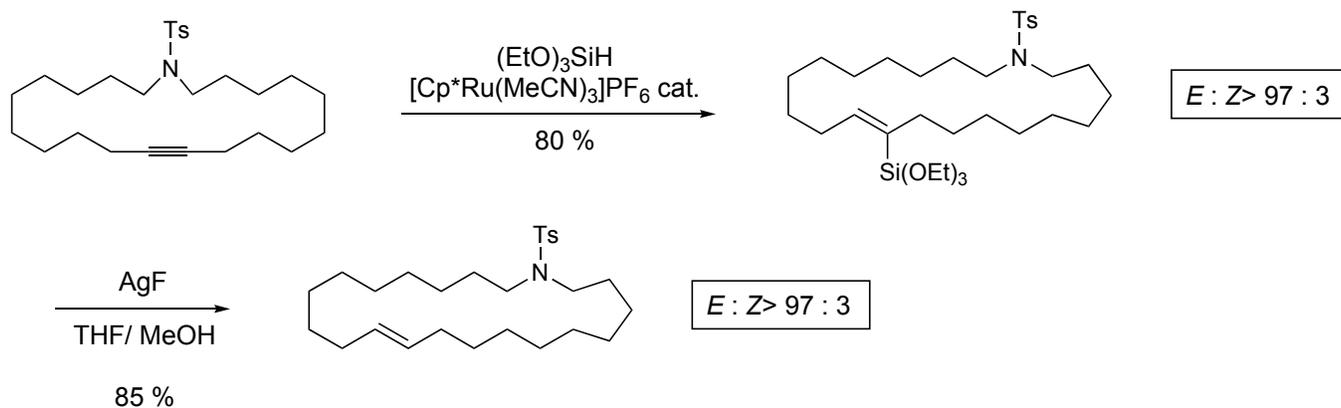


Fürstner, Mathes, Lehmann 99JACS9453; 2001CEJ5299

## Synthèse d'épothilones via RCAM



Fürstner, Mathes, Grela 2001CC1057; 2001CEJ5299

**(E)-Alcènes au départ d'alcynes**

[Fürstner, Radkovski 2002CC2182](#)

Pour un concept étroitement lié utilisant CuI / TBAF pour le clivage de la liaison C-Si voir :

[Trost, Ball, Jöge 2002JACS 7922](#)

## Alternative à Birch

