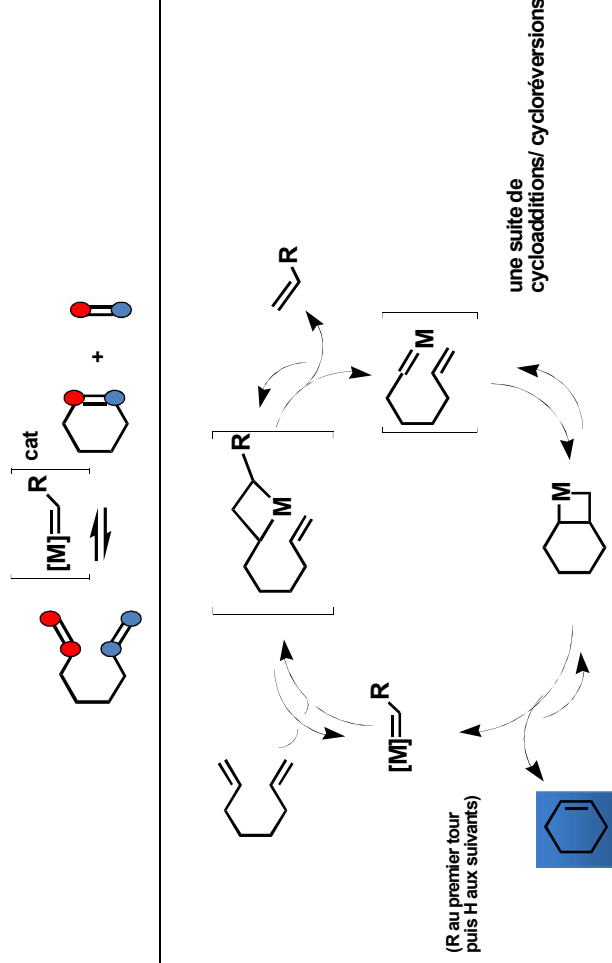


II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Mo Ru

Métathèse cyclisante de diènes (Ring Closing Metathesis RCM)

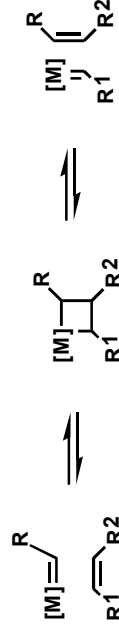


II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Mo Ru

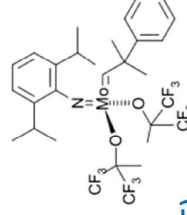
Métathèse croisée d'oléfines



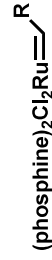
1980 – 1990 Synthèse et utilisation de catalyseurs homogènes, complexes monomoléculaires "définis" [(CO)₅W=CPh₂]....]

1990 Alkylidènes de Molybdène et Tungstène (ArN)(R'O)₂M=CHR (M=W, Mo)
Schrock *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

R. R. Schrock (Nobel Chimie 2005)

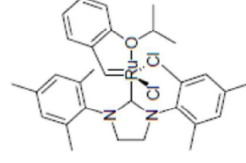


1992 Alkylidènes de Ruthénium:



Grubbs *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.

R. H. Grubbs (Nobel Chimie 2005)



II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

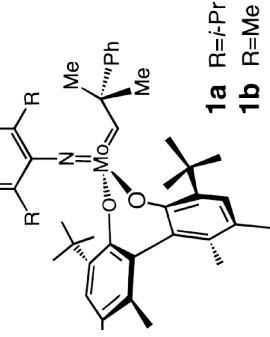
4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Mo

Métathèse cyclisante de diènes (Ring Closing Metathesis RCM)

Dédoublement cinétique de substrats chiraux racémiques

Table 1. Mo-Catalyzed Kinetic Resolution of Allylic Ethers^a



entry	substrate	temp (°C), time	conv ^b (%)	unreacted subs. ee (%) ^c	k _{rel}
1	(±)-2a, R = <i>n</i> -Pent	-25, 6 h	63	92	10
2	(±)-2b, R = <i>i</i> -Bu	-25, 10 h	56	95	23
3	(±)-2c, R = Cyhex	-25, 7 h	62	98	17
4	(±)-2d, R = Ph	22, 8 min -25, 6 h	64 56	97 75	13 8

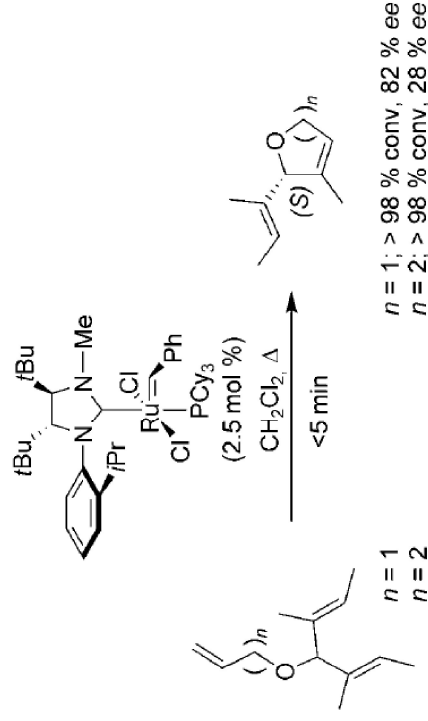
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Métathèse cyclisante de diènes (Ring Closing Metathesis RCM)

Désymétrisation énantiosélective

Ru



Collins et al. *Organometallics*, **2007**, 26, 2945 ; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8690.

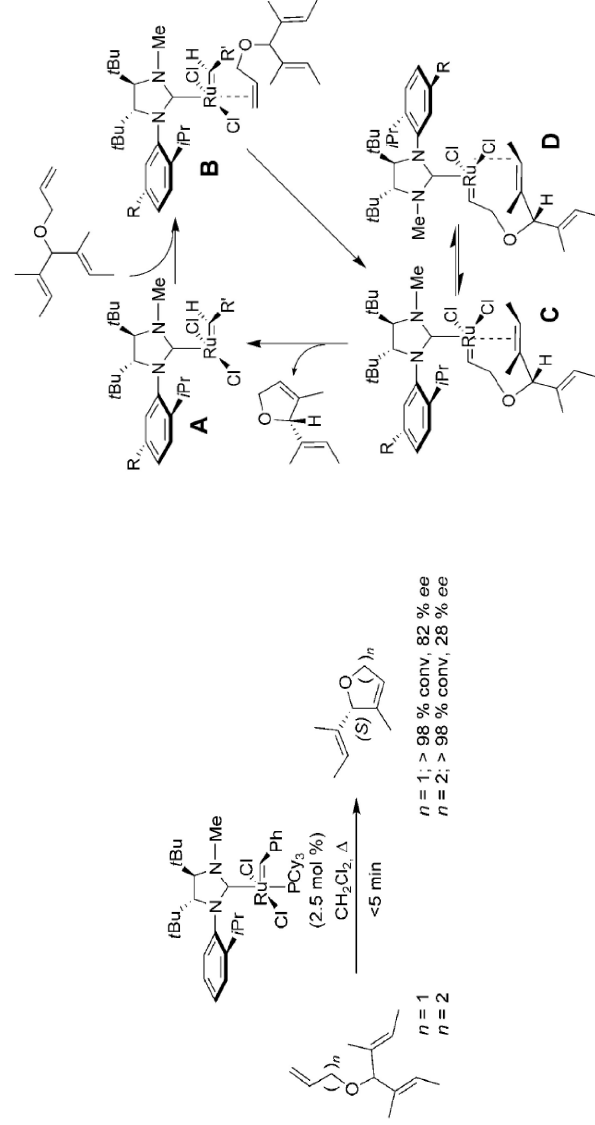
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Ru

Métathèse cyclisante de diènes (Ring Closing Metathesis RCM)

Désymétrisation énantiosélective



Collins et al. *Organometallics*, 2007, 26, 2945 ; *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 8690.

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

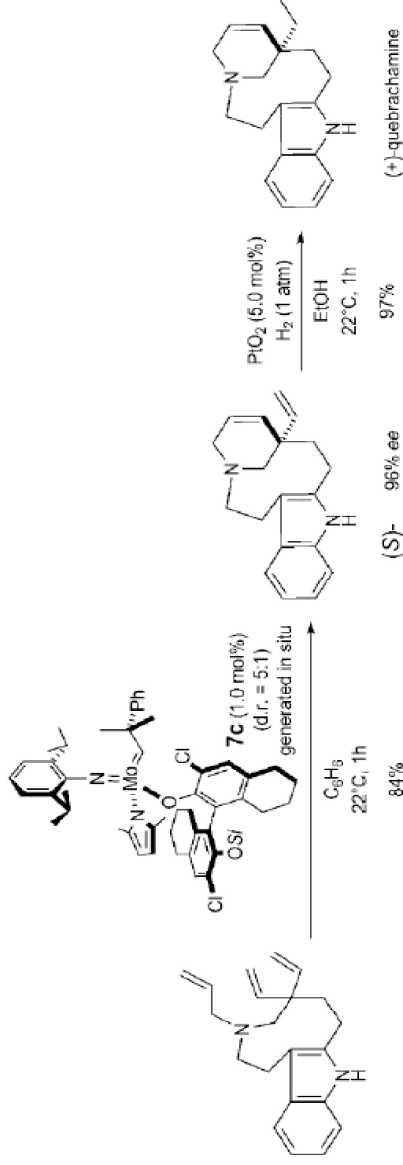
4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Mo

Métathèse cyclisante de diènes (Ring Closing Metathesis RCM)

Désymétrisation énantiosélective

Exemple d'application en synthèse



Hoveyda et al. *Nature* 2008, 456, 933 ; *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 943.

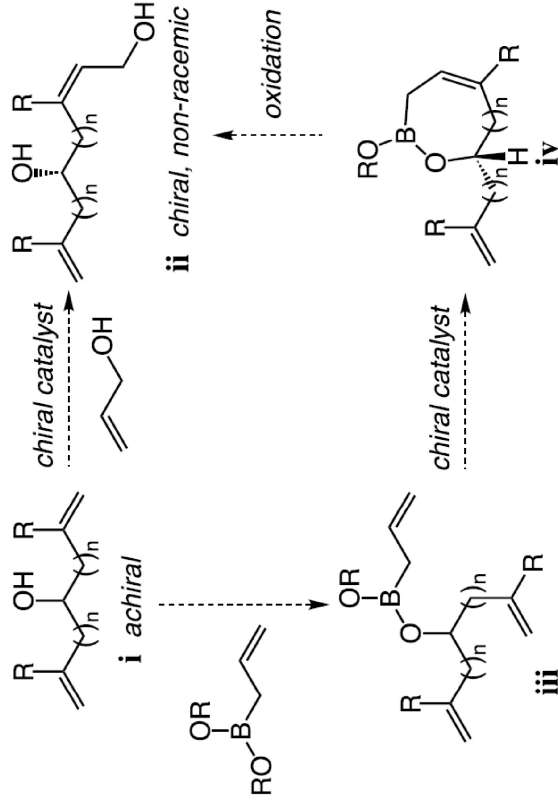
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Métathèse croisée d'oléfines

Désymétrisation énantiosélective

RCM avec allylboronate : alternative de la métathèse croisée



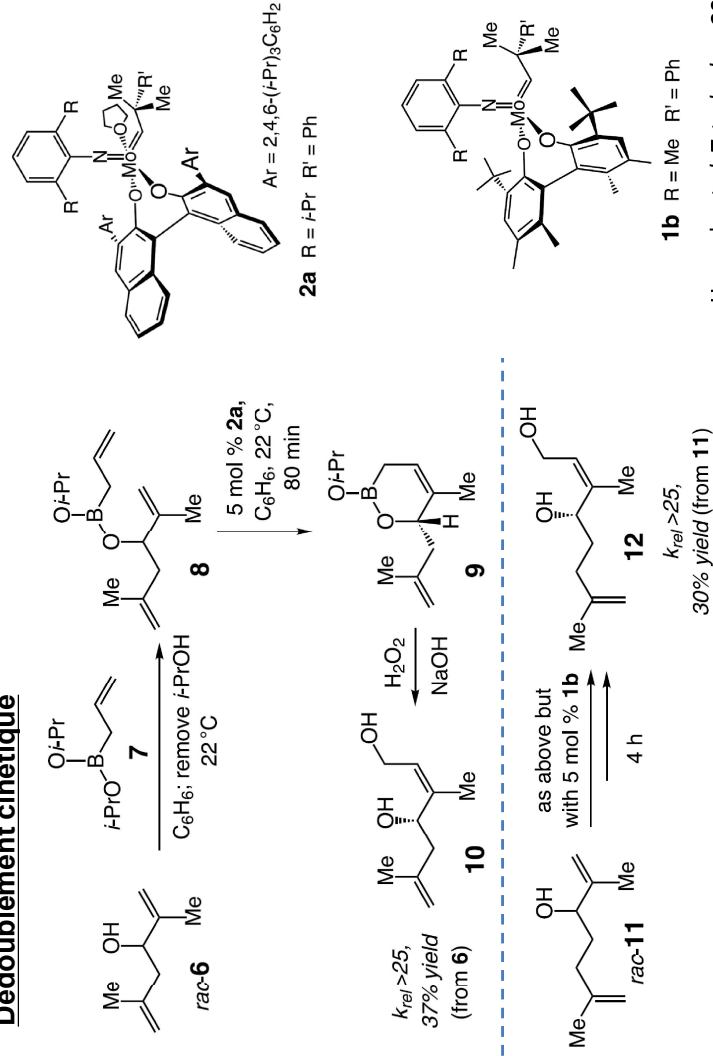
Hoveyda et al. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7345

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Métathèse croisée d'oléfines

Dédoublément cinétique



Hoveyda et al. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7345

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

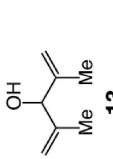
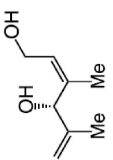
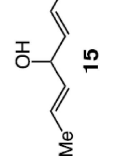
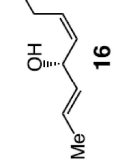
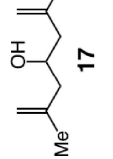
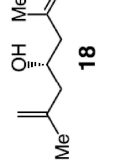
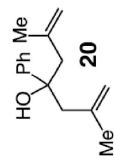
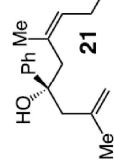
4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

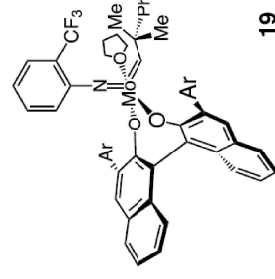
Mo

Métathèse croisée d'oléfines

Désymétrisation énantiosélective

Table 1. Mo-catalyzed one-pot net ACM reactions^a

Entry	Substrate	Product	Catalyst	Time (h)	Conv. (%) ^b	yield (%) ^c	ee (%) ^d
1			2a	12	78; 57	>98	>98
2			1c	1	90; 58	>98	>98
3			19	14	80; 64	>89	>89
4			4	24	80; 38 ^e	>98	>98



Ar = 2,4,6-(i-Pr)₃C₆H₃

^a Conditions: 5 mol% chiral catalyst, C₄H₆, 22 °C.

Hoveyda et al. *Tetrahedron* 2004, 60, 7345

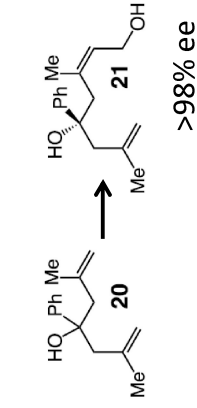
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

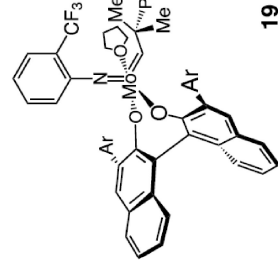
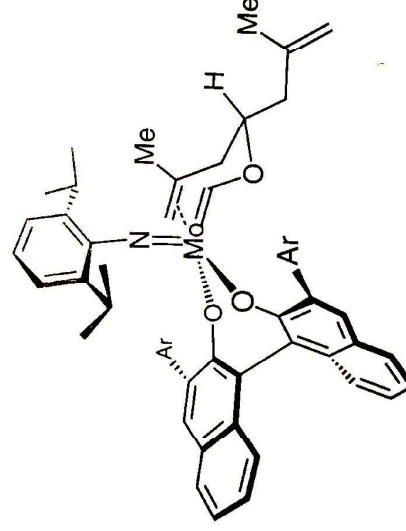
Mo

Métathèse croisée d'oléfines

Désymétrisation énantiosélective



Etat de transition proposé



19

Ar = 2,4,6-(i-Pr)₃C₆H₃

Hoveyda et al. *Tetrahedron* 2004, 60, 7345

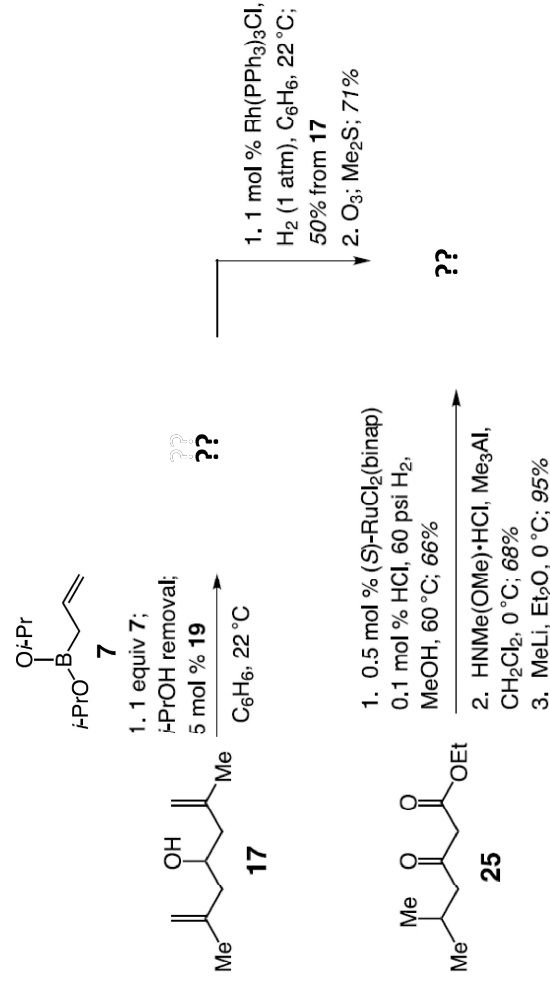
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Mo

Métathèse croisée d'oléfines

Désymétrisation énantiosélective



Hoveyda et al. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7345

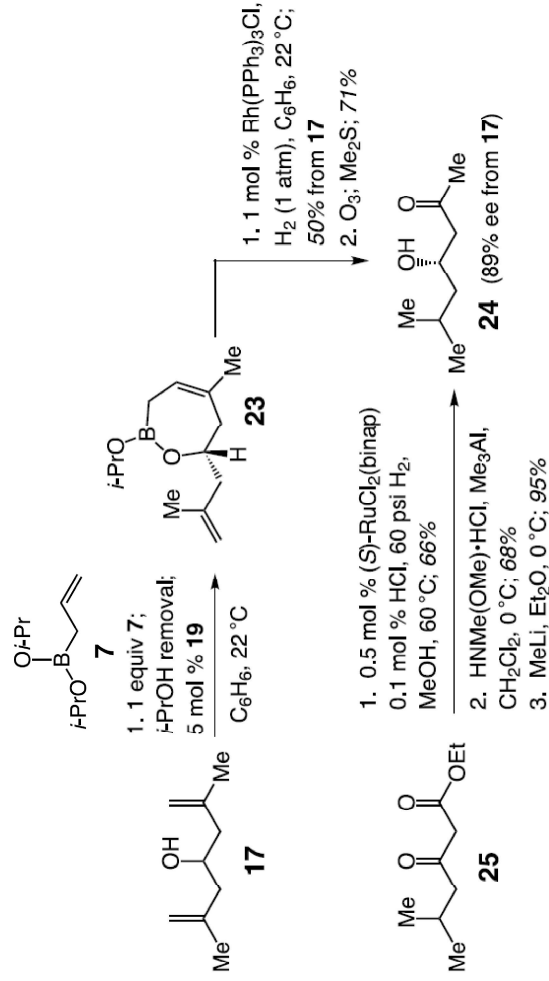
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

4 – formation de liaisons C–C énantiosélective

Mo

Métathèse croisée d'oléfines

Désymétrisation énantiosélective



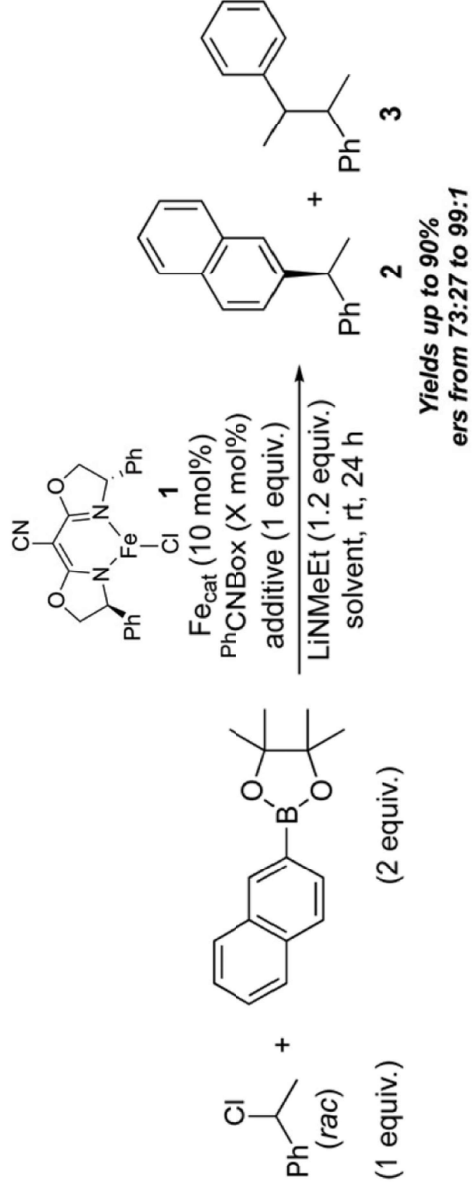
Hoveyda et al. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7345

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène 4 – formation de liaisons C–C énantiosélective Couplage croisé de Suzuki-Miyaura

Fe

Iron-catalysed enantioconvergent Suzuki–Miyaura cross-coupling to afford enantioenriched 1,1-diaryltalkanes†

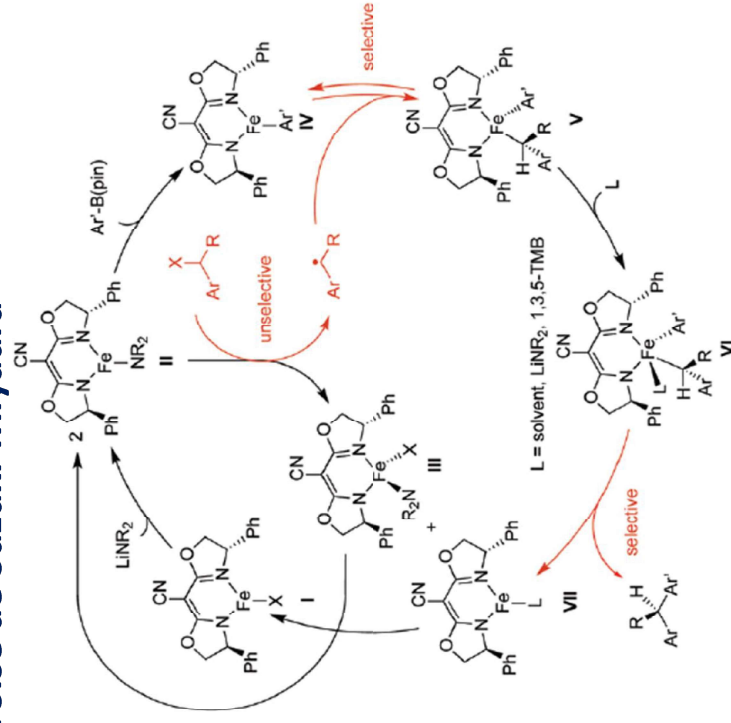
Chet C. Tyrol,* Nang S. Yone, Connor F. Gallin and Jeffery A. Byers 



Chem. Commun., 2020, **56**, 146661–146664

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène 4 – formation de liaisons C–C énantiosélective Couplage croisé de Suzuki-Miyaura

Fe



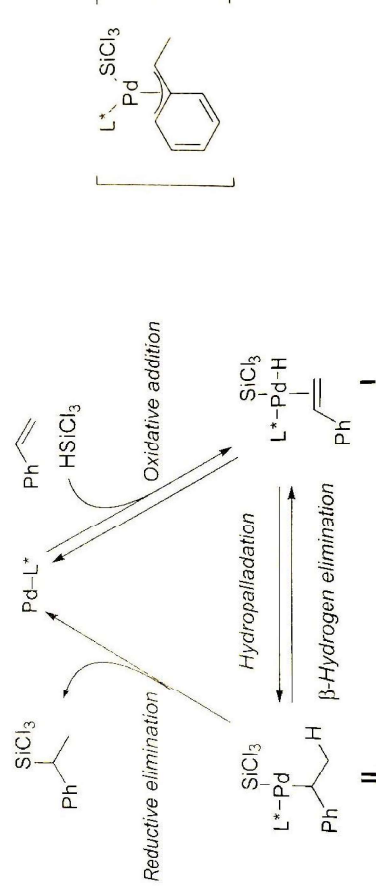
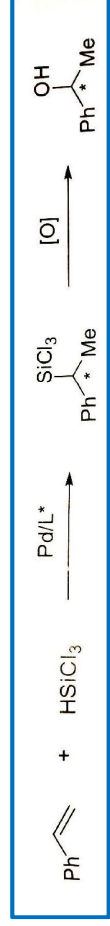
Chem. Commun., 2020, **56**, 146661–146664

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

pd

Hydrosilylation des styrènes



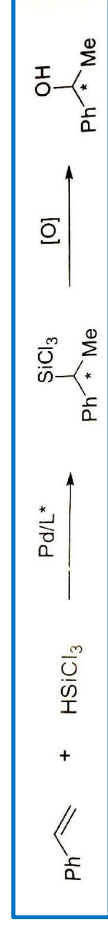
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

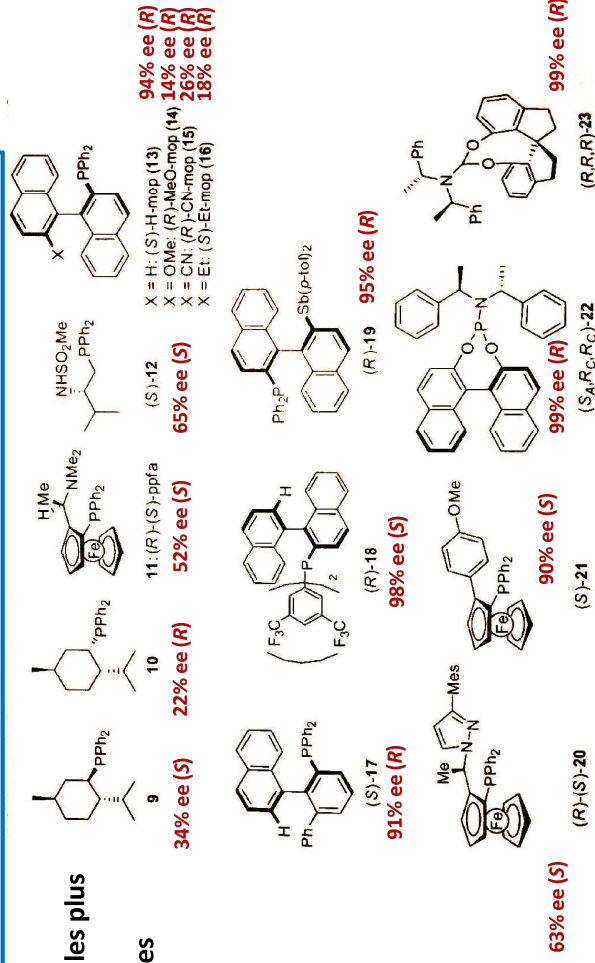
pd

Hydrosilylation des styrènes

0,1-0,25 mol% cat*



Monophosphines chirales plus réactives et plus énantiosélectives que les diphosphines

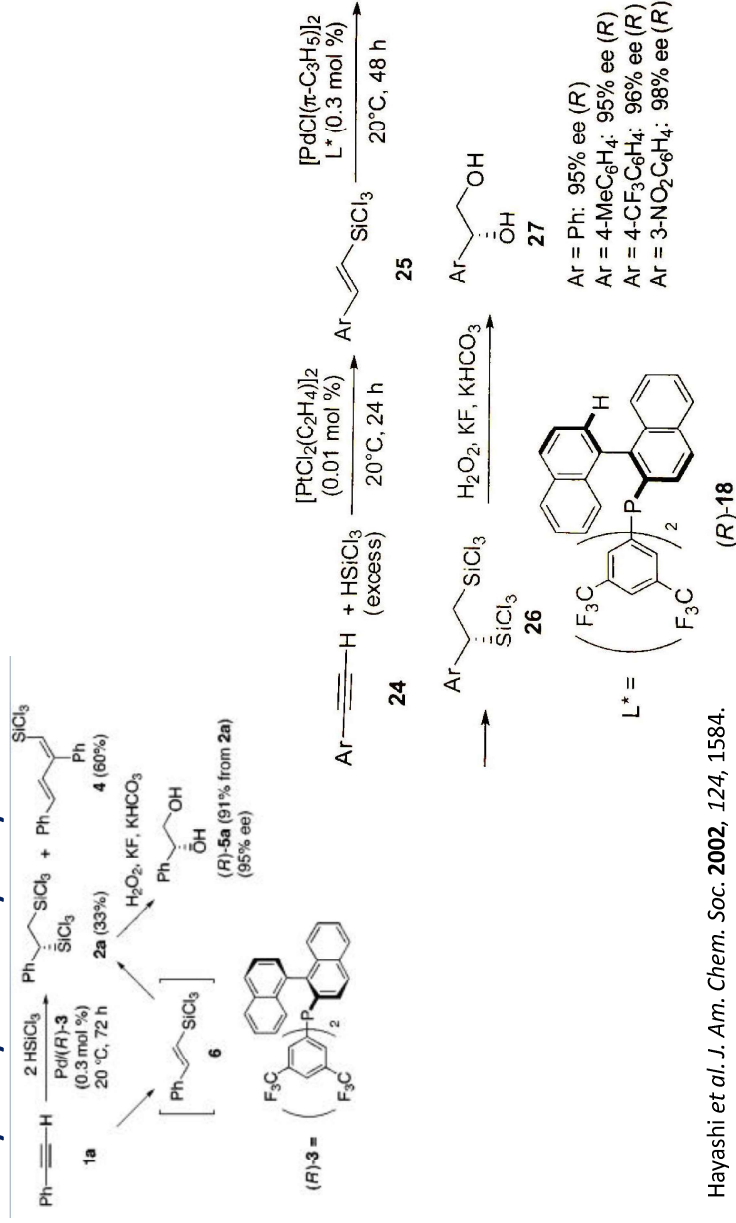


II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Pd Pt

Hydrosilylation d'arylacétylène



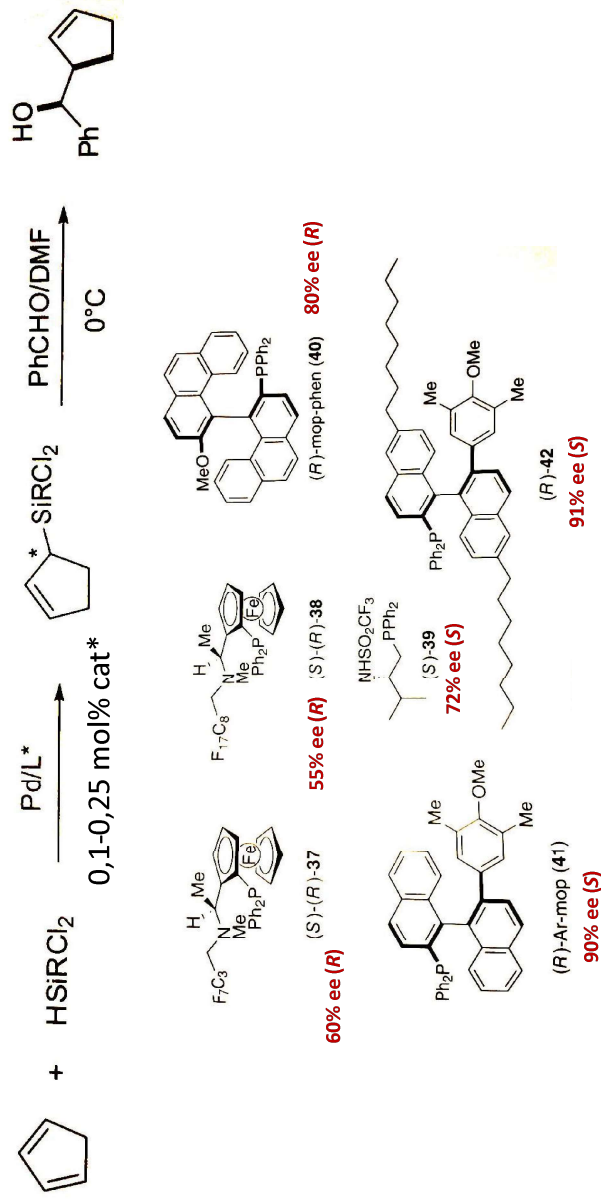
Hayashi et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 1584.

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Pd

Hydrosilylation de 1,3-diènes



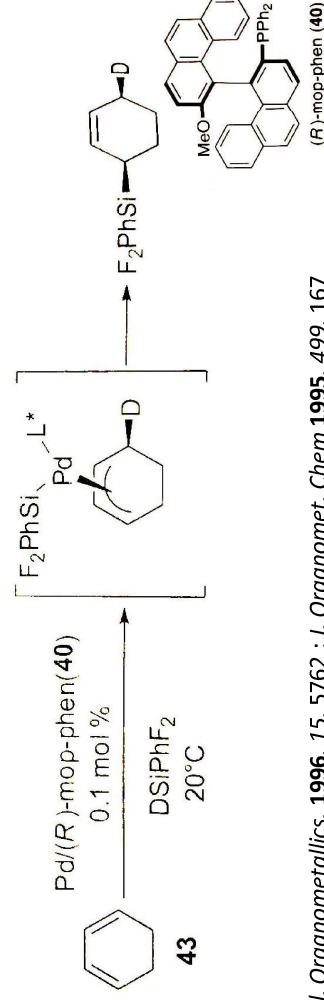
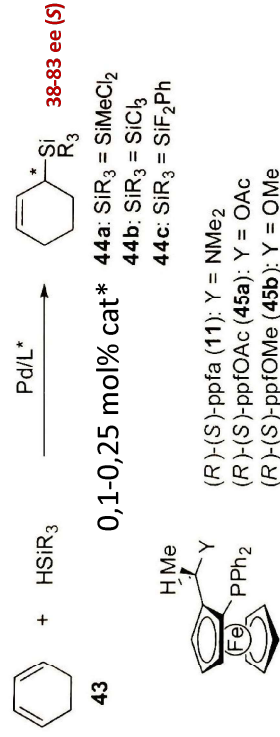
Hayashi et al. *Tl.* 1983, 24, 5661 ; *Tet Asym* 1990, 1, 151

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Pd

Hydrosilylation de 1,3-diènes



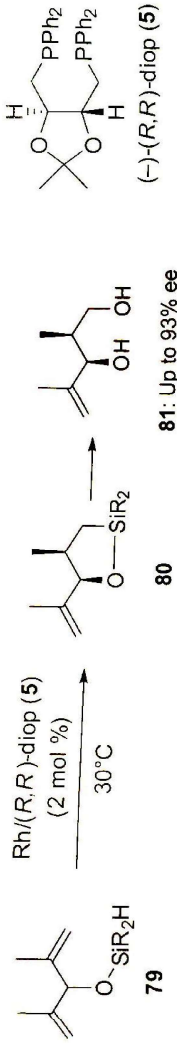
Hayashi *et al.* *Organometallics*. **1996**, 15, 5762 ; *J. Organomet. Chem* **1995**, 499, 167

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

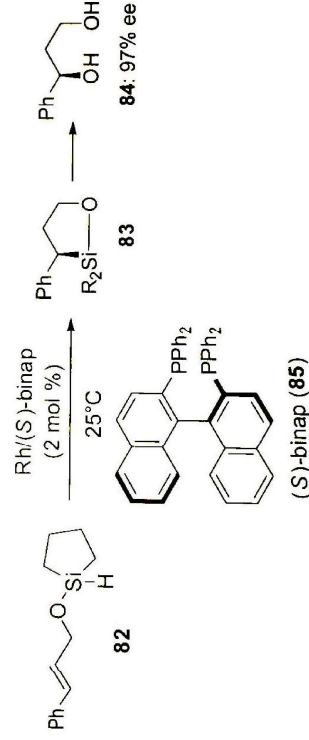
5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Rh

Hydrosilylation intramoléculaire



Nakayama *et al.* *TL* **1990**, 31, 7333



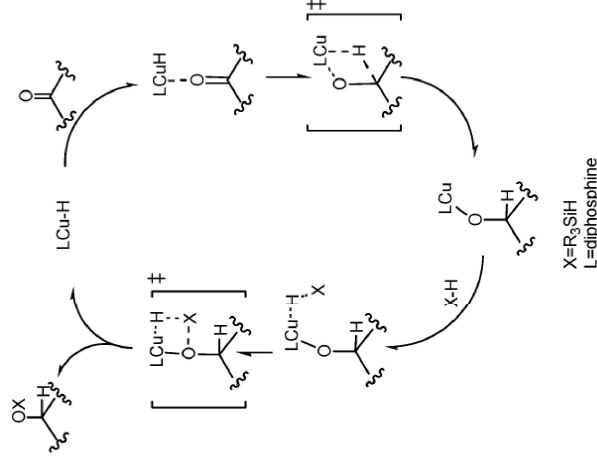
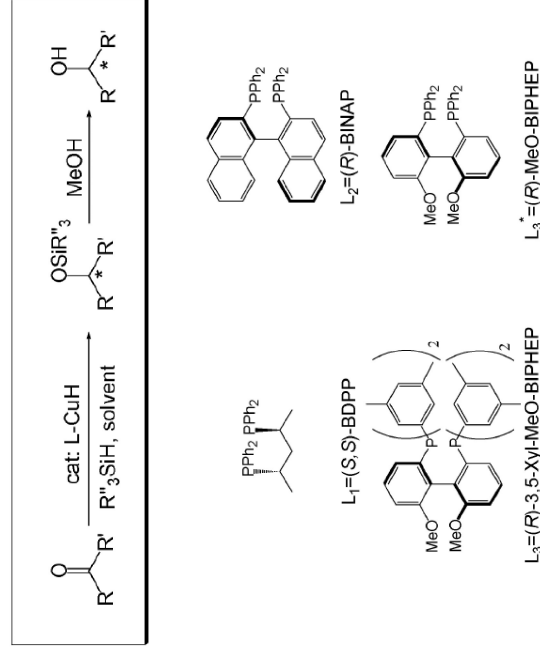
Nakayama *et al.* *TL* **1990**, 31, 7333

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Cu

Hydrosilylation de cétones



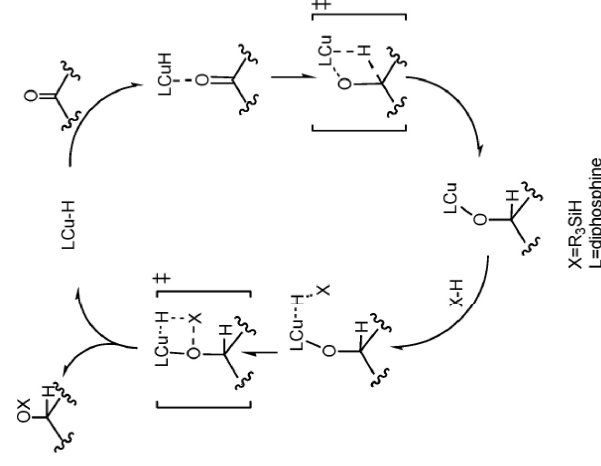
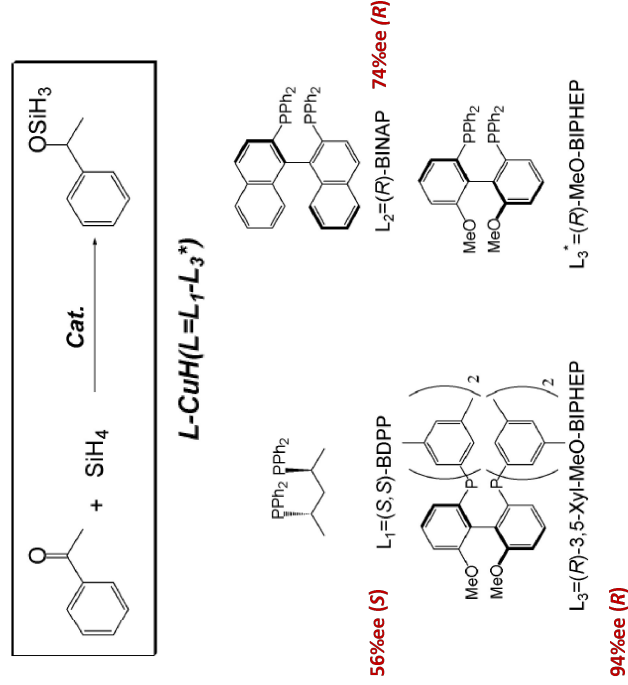
Qin et al. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 597

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Cu

Hydrosilylation de cétones



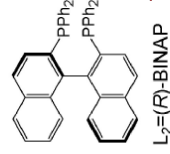
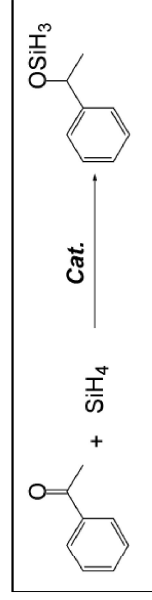
Qin et al. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 597

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

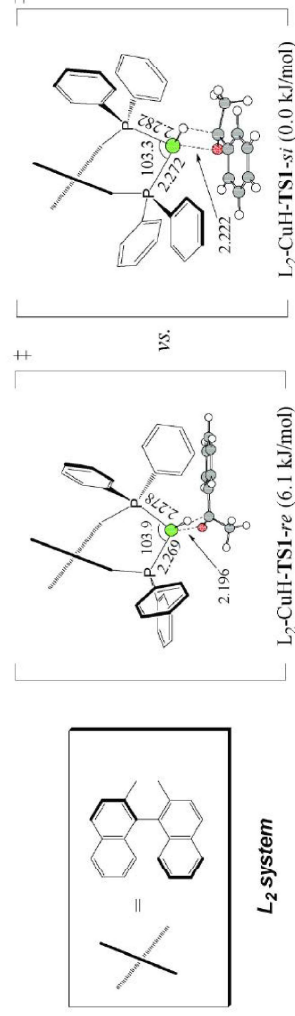
5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Cu

Hydrosilylation de cétones



$L\text{-CuH}(L=L_1\text{-}L_3^*)$



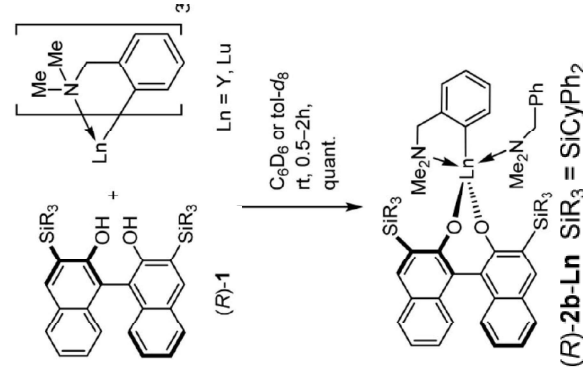
Qin et al. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 597

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Y Lu

Hydroamination d'alcènes



cat.	T (°C)	t (h) ^b	N_t (h ⁻¹)	ee (%) ^c
(R)-2b-Y	25	3.75	13	59
(R)-2b-Lu	25	5.25	10	84
(R)-2b-Lu	40	0.67	75	87
(R)-2b-Lu	60	0.17	290	89
(R)-2b-Lu	110 ^d	<0.025	>2000	90

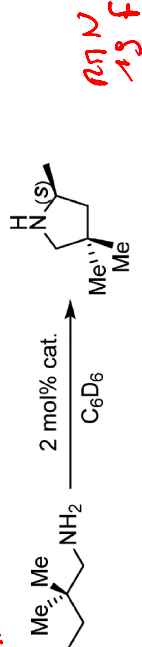
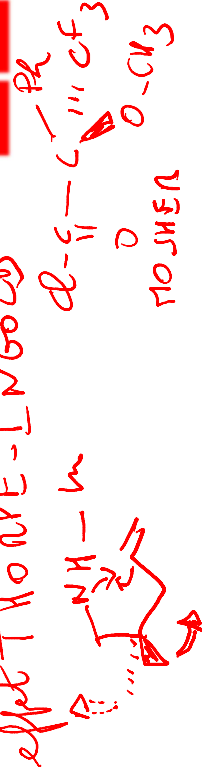
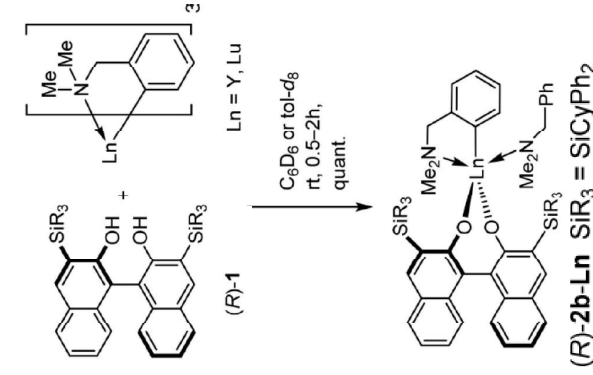
Hultzsch *Organometallics*. **2018**, *37*, 4358

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Y Lu

Hydroamination d'alcènes



cat.	T (°C)	t (h) ^b	N _t (h ⁻¹)	ee (%) ^c
(R)-2b-Y	25	3.75	13	59
(R)-2b-Lu	25	5.25	10	84
(R)-2b-Lu	40	0.67	75	87
(R)-2b-Lu	60	0.17	290	89
(R)-2b-Lu	110 ^d	<0.025	>2000	90

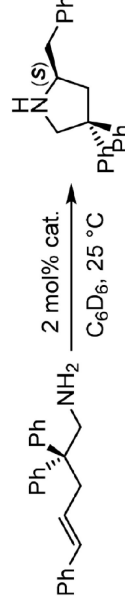
Hultzscht *Organometallics*. **2018**, *37*, 4358

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

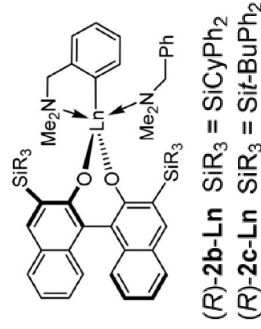
5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Y Lu

Hydroamination d'alcènes



cat.	t (h) ^b	N _t (h ⁻¹)	ee (%) ^c
(R)-2b-Y	0.3	170	83
(R)-2b-Lu	0.75	67	88
(R)-2c-Y	1.0	50	92
(R)-2c-Lu	1.75	28	96

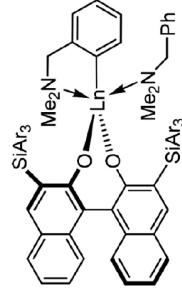
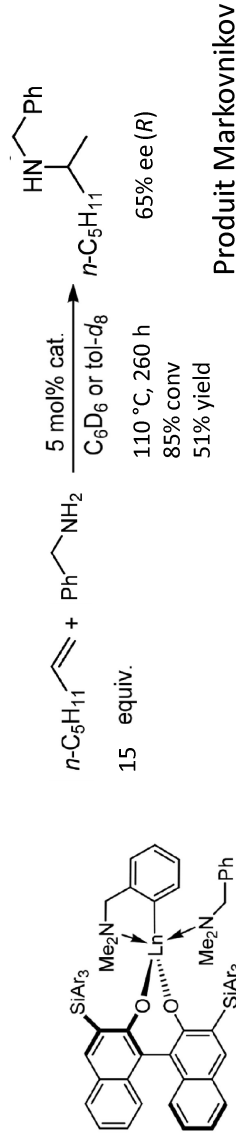


II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

γ

Hydroamination d'alcènes



(R)-IIIa-Y Ar = Ph

Hultsch *Organometallics*. **2018**, *37*, 4358

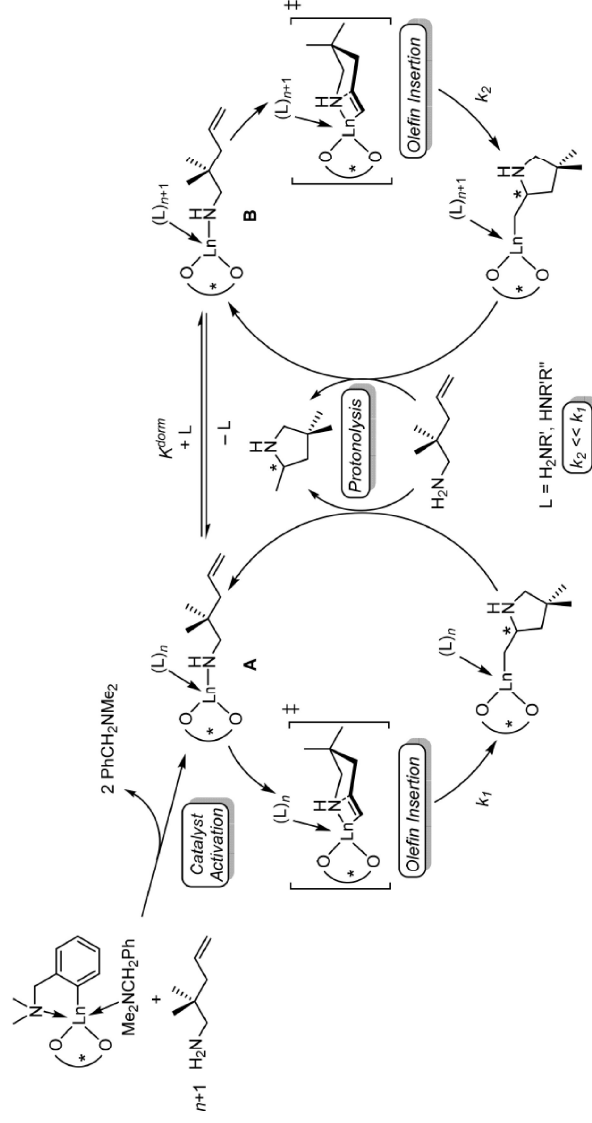
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

γ

Lu

Hydroamination d'alcènes



Les complexes **A** moins coordonnés sont plus actifs et plus sélectifs que les complexes **B**. L'équilibre est déplacé vers le complexe **A** lorsque la température augmente (facteur entropique).

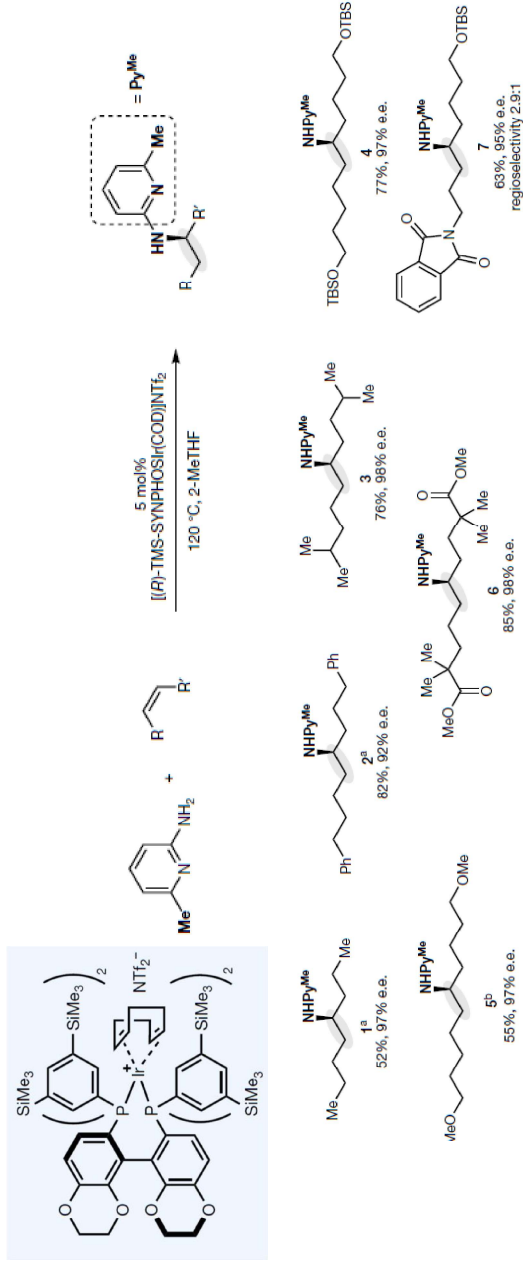
Hultsch *Organometallics*. **2018**, *37*, 4358

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Ir

Hydroamination d'alcènes



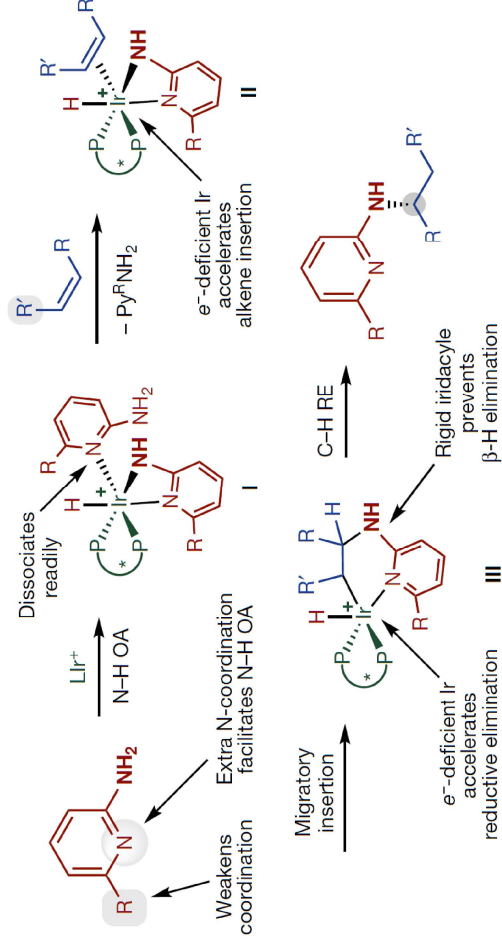
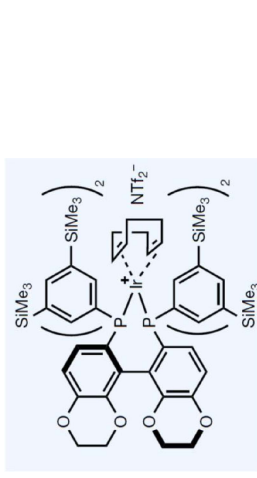
Hartwig *Nature*. 2020, 588, 254

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Ir

Hydroamination d'alcènes



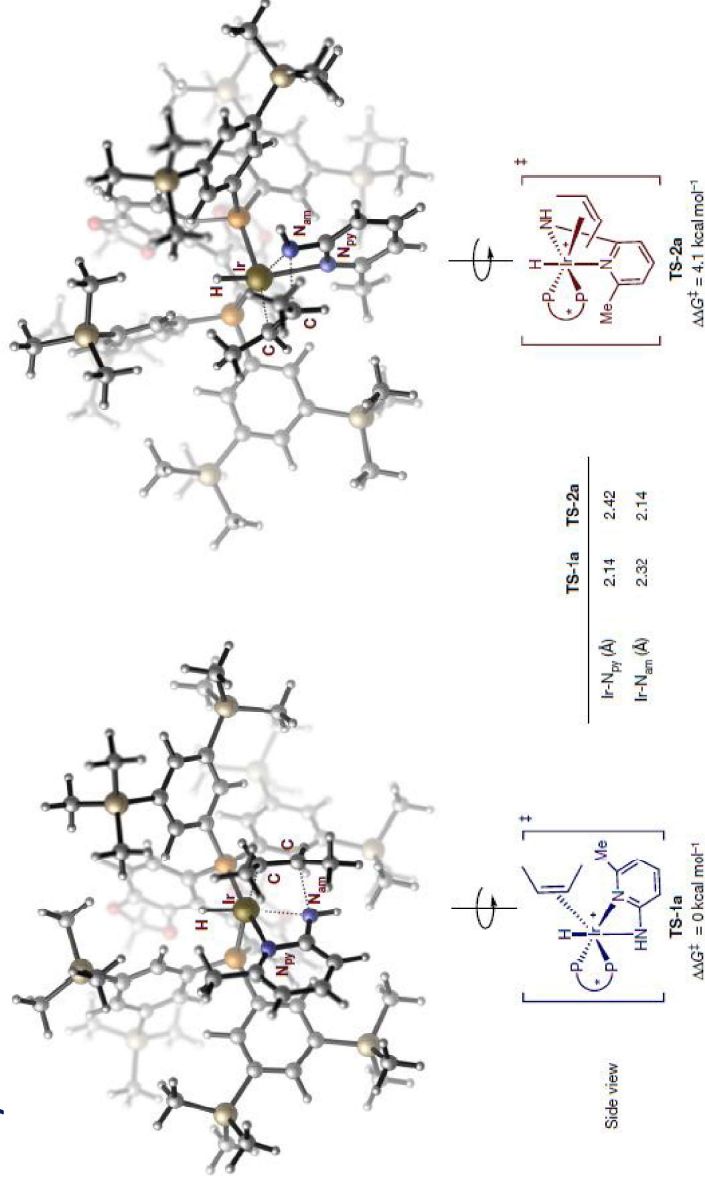
Hartwig *Nature*. 2020, 588, 254

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Ir

Hydroamination d'alcènes



Complexe le plus stable et le plus réactif : donne le produit R

Hartwig *Nature*. 2020, 588, 254

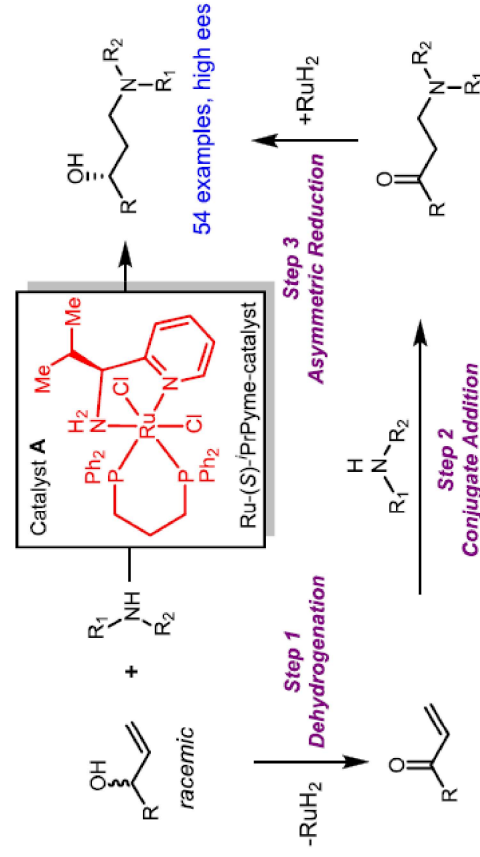
II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Ru

Hydroamination anti-Markovnikov formelle d'alcools allyliques

Borrowing-hydrogen process (*hydrogen autotransfer*)

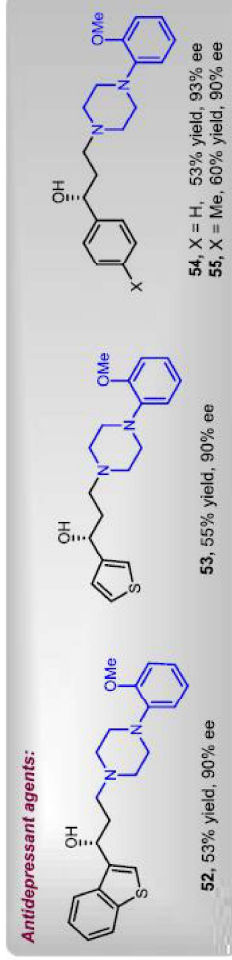
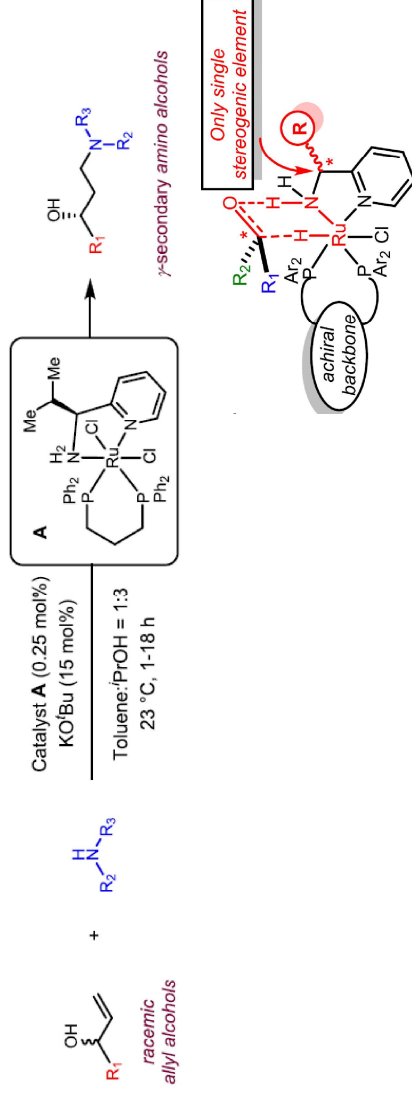


II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Ru

Hydroamination anti-Markovnikov formelle d'alcools allyliques



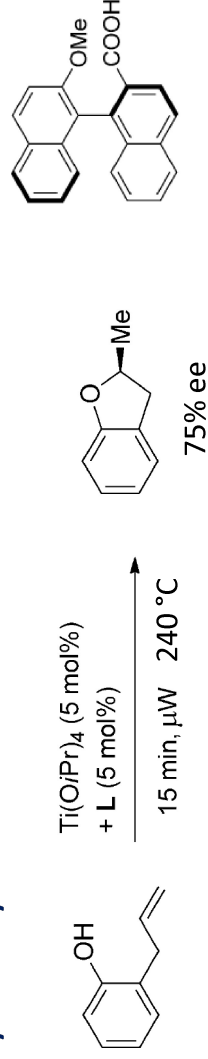
Xing Org. Lett., 2020, 22, 7278

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

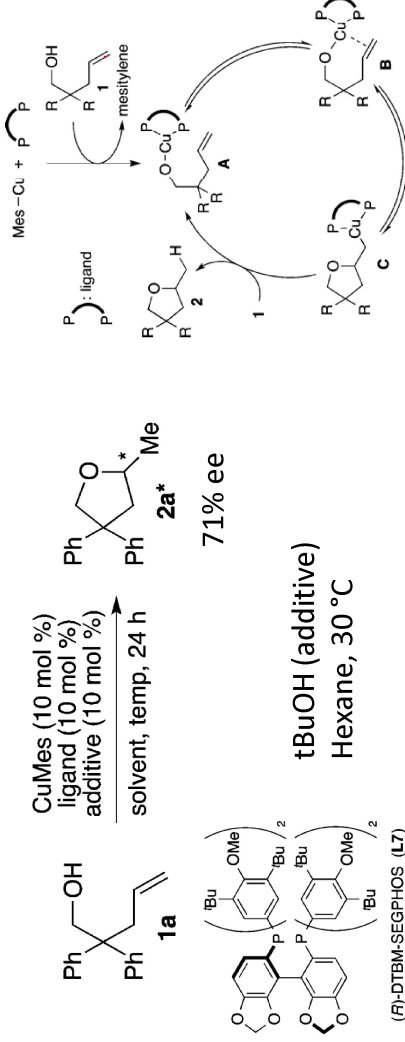
Ti

Hydroalcoxylation d'alcènes



Hintermann Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 4014

Cu



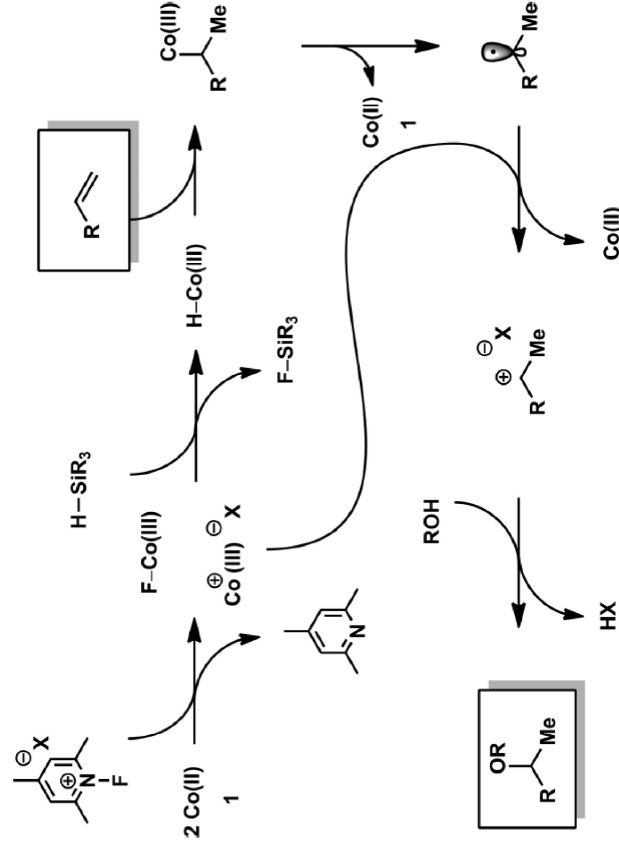
Sawamura Org. Lett. 2015, 17, 2039

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Co

Hydroalcoxylation d'alcènes : Hydrogen Atom Transfer and Radical-Polar Crossover
(HAT – PRC)



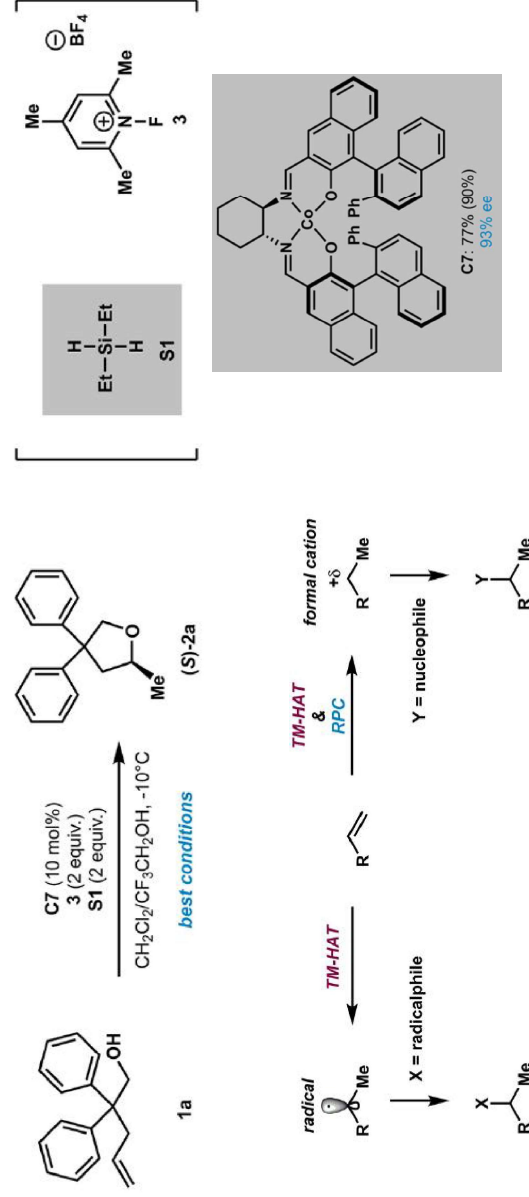
Shigehisa *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10306

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Co

Hydroalcoxylation d'alcènes : Hydrogen Atom Transfer and Radical-Polar Crossover
(HAT – PRC)



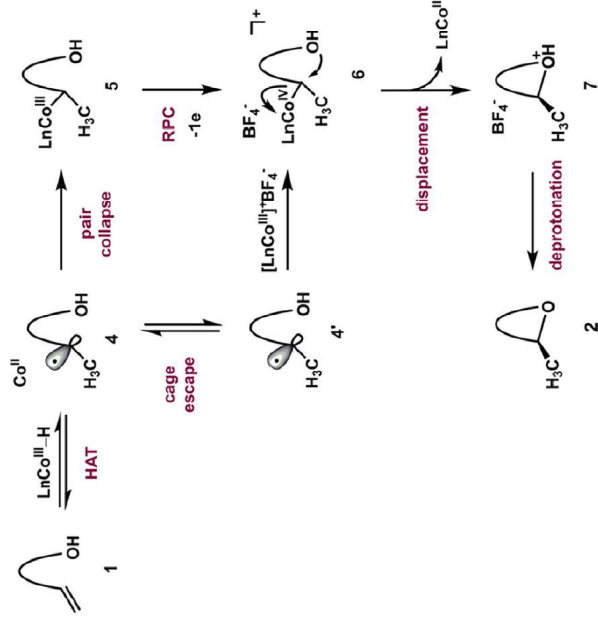
Shigehisa *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13481

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Co

Hydroalcoxylation d'alcènes : Hydrogen Atom Transfer and Radical-Polar Crossover (HAT – PRC)



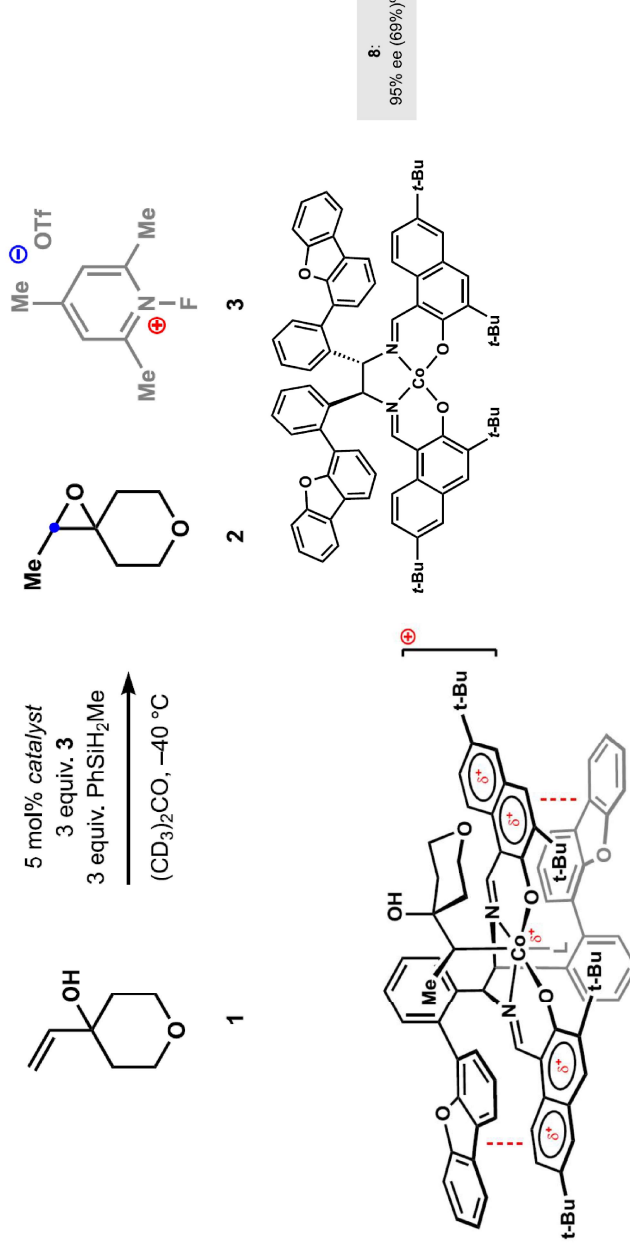
Shigehisa J. *Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13481

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Co

Hydroalcoxylation d'alcènes : Hydrogen Atom Transfer and Radical-Polar Crossover (HAT – PRC)



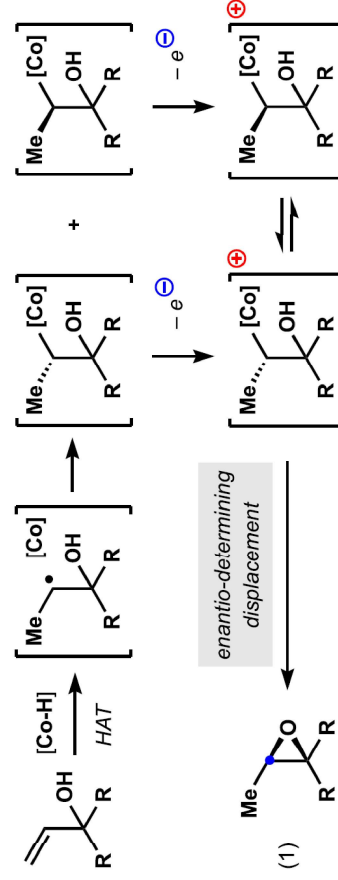
Pronin J. *Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17527

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Co

Hydroalcoxylation d'alcènes : Hydrogen Atom Transfer and Radical-Polar Crossover
(HAT – PRC)



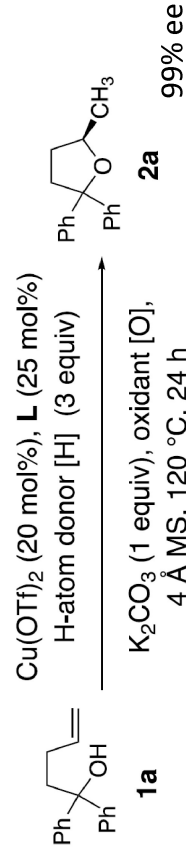
Pronin *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 17527

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

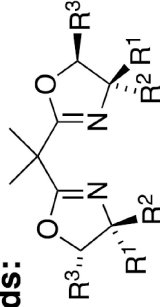
5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Cu

Hydroalcoxylation d'alcènes



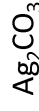
Ligands:



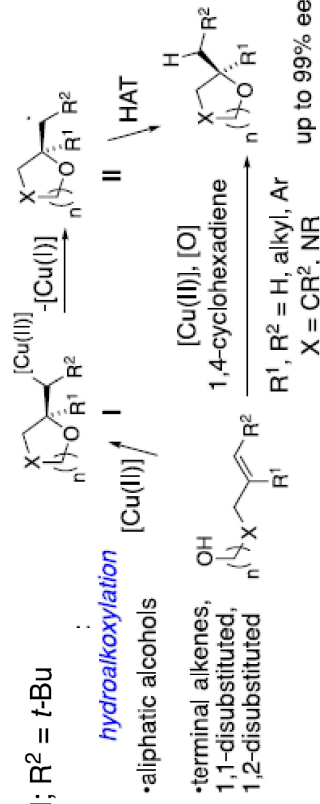
H-atom donors:



oxidant [O]:



L4, (S,S)-*t*-Bu-Box, R¹, R³ = H; R² = *t*-Bu



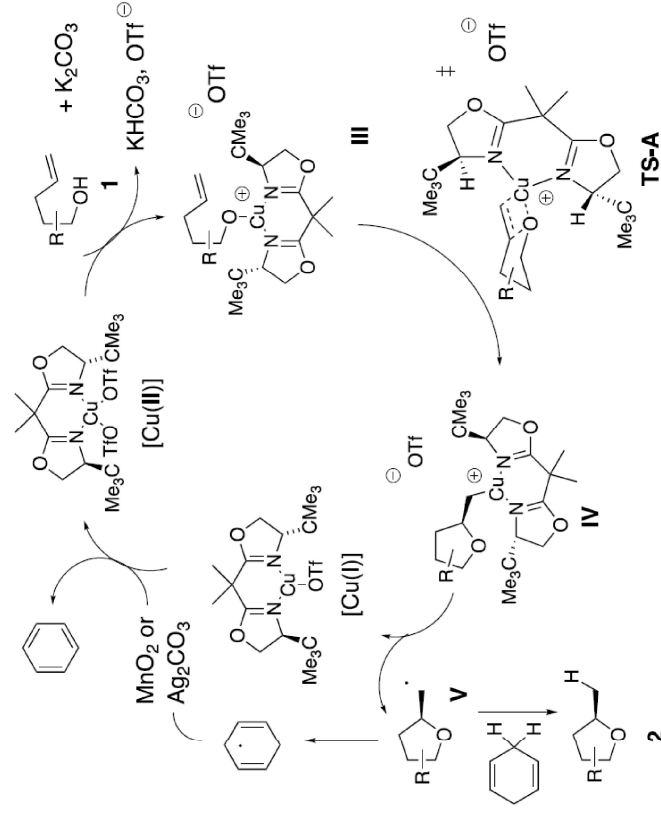
Chemler *Org. Lett.* 2020, 22, 7409

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Cu

Hydroalcoxylation d'alcènes



Chemler Org. Lett., 2020, 22, 7409

II – Catalyse organométallique asymétrique homogène

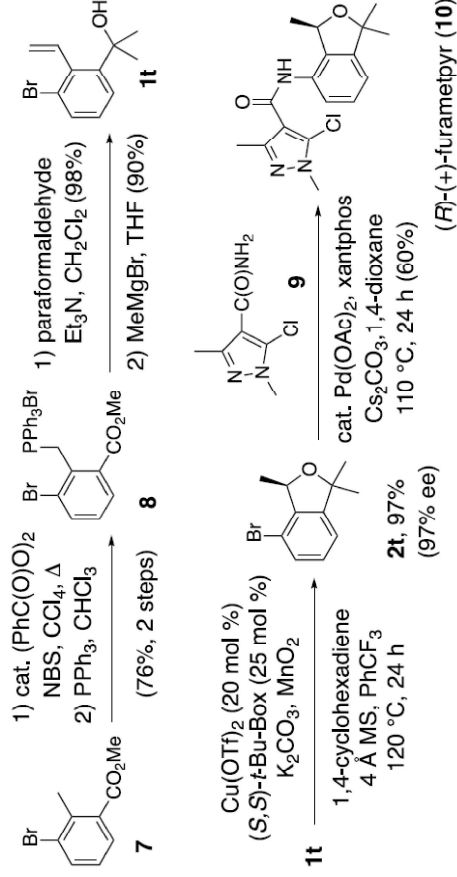
5 – formation de liaisons C–X énantiosélective

Cu

Hydroalcoxylation d'alcènes

Application à la synthèse d'un antifongique : furametpyr (anti Rhizoctonia solani responsable de la brûlure de la gaine du riz)

Scheme 6. Enantioselective Synthesis of (*R*)-(+)-Furametpyr



Corrélation du (+)-furametpyr avec la configuration *R* pour la première fois.

Chemler Org. Lett., 2020, 22, 7409