

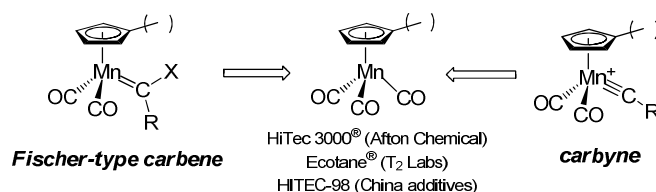
Proposition de sujet de thèse pour une allocation MESR pour octobre 2010

Equipe A « Molecular design of transition metal precatalysts » du LCC
Responsable : Guy Lavigne

Directeur de thèse: Dr Noël Lugan, DR CNRS, noel.lugan@lcc-toulouse.fr, +33 5 61 33 31 71

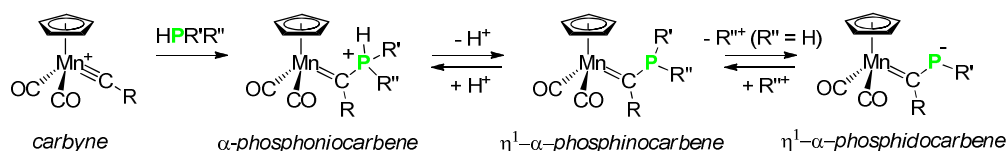
Complexes carbyniques dérivés du cymantène – $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ – en synthèse organique fine

Les métaux de transition ont un rôle important à jouer en synthèse organique grâce à leur capacité à stabiliser des molécules organiques à très courte durée de vie sous la forme de *ligands* dans des *complexes organométalliques*. Ainsi stabilisées, ces molécules organiques normalement fugaces à l'état libre peuvent alors être modifiées dans la sphère de coordination du métal en exploitant de manière judicieuse le contrôle stérique et/ou électronique induit par ce dernier. Des produits organiques à plus haute valeur ajoutée sont ensuite libérés lors d'une ultime étape de décomplexation. Bien entendu, une telle approche *stoéchiométrique* de la synthèse organique assistée par les métaux de transition ne peut être économiquement viable que si le matériau de départ est très bon marché. De ce point de vue, le cymantène et le méthylcymantène, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ et $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$, produits à une échelle industrielle sous les noms de HITEC-98, et HiTec 3000 ou Ecotane comme antidétonants pour essence automobile, sont *a priori* très attractifs. Leur prix est raisonnable (*ca.* 4-7 €/mole) et de plus, le fragment $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}$, relativement riche en électron, est particulièrement apte à stabiliser des espèces fugaces telles que les carbènes "C(X)R", ou plus intéressants encore, les carbynes "CR" au sein de complexes carbyniques cationiques $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{R}$.

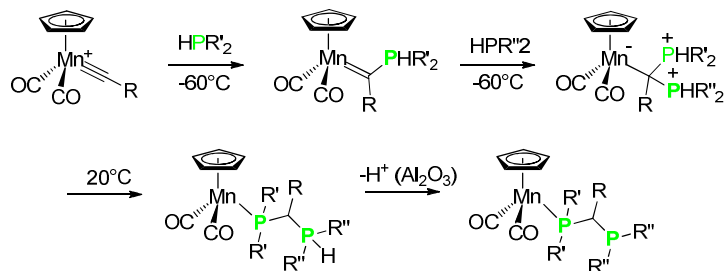


Nous sommes engagés dans un programme général visant à exploiter la disponibilité et la réactivité de ces espèces carbyniques, avec en ligne de mire des applications spécifiques à la chimie organique fine.¹ Contre bien des idées reçues, nous avons montré qu'à l'état solide les complexes carbyniques cationiques $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{R}$ ne sont pas intrinsèquement instables. Certains d'entre eux peuvent même être parfaitement manipulés à l'air et à température ambiante à condition d'être associés à un contre-anion non réactif tel que le tétraphénylborate.² En solution, ils restent cependant toujours extrêmement réactifs.

Des résultats récents nous amènent à penser que ces complexes pourraient avoir des applications intéressantes dans le domaine la synthèse d'organophosphorés. Nous avons en effet récemment montré que l'on peut développer un continuum de complexes carbéniques des métaux de transition α -P(III)-substitués – incluant de rares complexes de type α -phosphonio- et η^1 - α -phosphinocarbene, et même η^1 - α -phosphidocarbene – par, à l'origine, une simple attaque nucléophile des précurseurs carbyniques $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{R}$ par des phosphines primaires ou secondaires.³

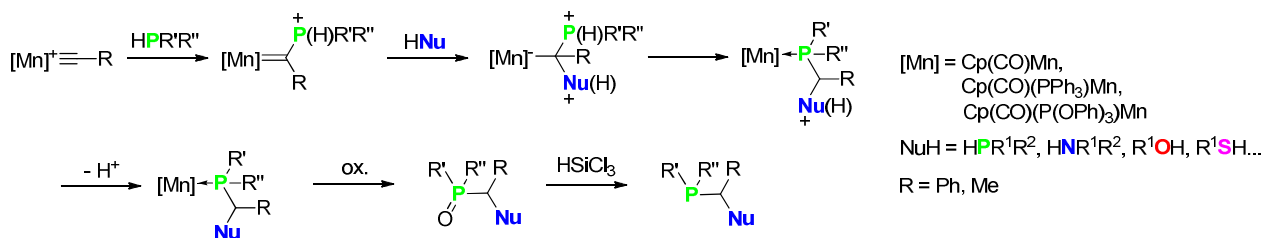
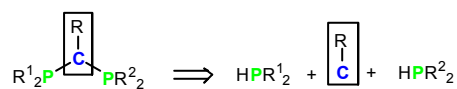


L'objectif général de ce sujet de thèse sera de définir la réactivité de ces nouvelles espèces, à commencer par les complexes d' α -phosphoniocarbène, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{P}^+\text{HR}^1_2$. Une étude préliminaire a d'ores et déjà révélé que ces composés d'addition conservent le caractère électrophile de leur précurseur carbynique, puisqu'ils réagissent avec un second équivalent de phosphine pour donner *in fine* les complexes de diphosphine $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPR}'_2\text{C}(\text{H})\text{RPR}''_2$, et ceci de manière quantitative.



Cette réaction de couplage révèle que les complexes carbyniques du manganèse peuvent effectivement être utilisés *comme source de fragment carbyne*. Nous pensons qu'elle possède un excellent potentiel d'application pour de la synthèse de phosphines bidentes ou hétérobidente, utiles, par exemple, dans le domaine de la catalyse.

Le premier objectif de la thèse sera donc d'évaluer la portée et les limites de cette voie de synthèse totalement inexplorée de ligands bidentes, en opposant en séquence à des précurseurs carbyniques, non seulement des phosphines primaires et secondaire mais aussi d'autres substrats à protons mobiles tels que des thiols, des amines ou des alcools. La démétallation oxydante des complexes substitués résultant du couplage libérera les oxydes de phosphine correspondants qui seront finalement réduits pour donner les ligands hétérobidentes cibles.



Dans un premier temps, la réaction sera menée à partir d'espèces carbyniques dicarbonyles achirales de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{R}$, puis à partir d'espèces chirales-au-métal $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Mn}^+\equiv\text{C}-\text{R}$ que nous savons synthétiser,⁴ et finalement à partir de ces mêmes espèces en version optiquement actives,⁵ le but ultime du travail étant la synthèse de ligands optiquement actifs utiles dans le domaines de la catalyse asymétrique.

Profil souhaité: Le/la candidat(e) devra parler Français ou Anglais, posséder de bonnes bases en chimie organique et chimie organométallique, et avoir un intérêt avéré pour l'aspect *synthèse* de la recherche en chimie. Le travail expérimental impliquera l'utilisation intensive de la technique tubes de Schlenk rampe à vide pour les aspects « synthèse », chromatographie en couche mince ou sur colonne, cristallisation fractionnée, ou distillation fractionnée pour les aspects « purification », et IR, RMN multinoyaux et diffraction des rayons-X pour les aspects « caractérisation » des nouveaux produits.

¹ Sentets, S.; Serres, R.; Ortin, Y.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 2078.

² Ortin, Y.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Dalton Trans.* **2005**, 1620.

³ Valyaev, D.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 5180.

⁴ Kelley, C.; Lugan, N.; Terry, M. R.; Geoffroy, G. L.; Haggerty, B. S. Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6735.

⁵ Fischer, H.; Weissenbach, K.; Karl, C.; Geyer, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 339.