

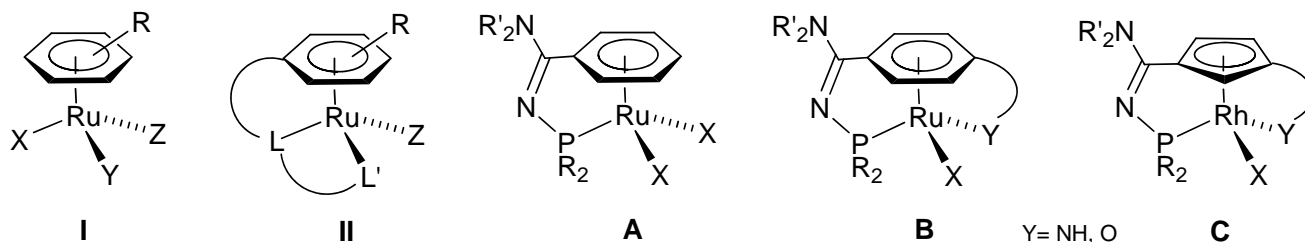
Proposition de sujet de thèse pour une allocation MESR pour octobre 2010
Équipe I « Hétéroéléments et Métaux de Transition pour la Catalyse et le Transfert Électronique »
 Responsable : Alain Igau

Responsables de thèse : Alain IGAU, alain.igau@lcc-toulouse.fr, 05 61 33 31 59
 Stéphanie BASTIN, stephanie.bastin@lcc-toulouse.fr, 05 61 33 32 16

**Synthèse de complexes de rhodium et de ruthénium chiraux
pour des applications en catalyse asymétrique**

La thématique de recherche de notre équipe « Métaux de transition et hétéroéléments pour la catalyse » est associée très directement au développement durable. Les systèmes catalytiques doivent conduire à une forte activité, une teneur en métal très faible, une économie d'atomes et d'énergie couplée à une réduction de la production de déchets. Il existe encore beaucoup de défis à relever en catalyse et, par voie de conséquence, il est indispensable de mettre au point de nouveaux ligands et précurseurs métalliques toujours plus efficaces.

Les complexes aryloxy de ruthénium **I** sont des précurseurs métalliques actifs en catalyse d'hydrogénation de cétones par transfert d'hydruure.¹ Il a été démontré que la formation d'un complexe incorporant un ligand tridenté (complexe de type **II**) permet d'améliorer l'énantiosélectivité de cette réaction en raison d'un meilleur contrôle de l'environnement stéréochimique du métal.² L'utilisation d'un ligand tridenté améliore également la stabilité de l'espèce active et par conséquent sa longévité.



Des études réalisées au sein de l'équipe ont montré que les ligands *N*-phosphinoamidines permettent la synthèse de complexes chélates **A** dans des conditions douces et en seulement deux étapes.³ L'objectif de cette thèse est d'exploiter cette synthèse pour l'élaboration de complexes de ruthénium énantiopurs incorporant des ligands tridentés (complexe de type **B**). La chiralité sera introduite au niveau de l'atome de phosphore du groupement amidino et/ou au niveau du bras reliant l'arène au site de coordination Y. Ces complexes présenteront également un centre métallique stéréogène. Le potentiel catalytique de ces précurseurs sera évalué en réduction asymétrique par transfert d'hydruure de cétones mais également de substrats plus difficilement hydrogénables par cette méthode tels que les imines par exemple. En parallèle, des complexes de rhodium **C** du type Rh/Cp seront également développés. Nous envisageons également d'élargir le domaine d'application de ces complexes ou de complexes similaires à d'autres réactions de catalyse ou à d'autres substrats plus ciblés pour leur intérêt pharmacologique par exemple.

Afin de mieux appréhender les propriétés électroniques et structurales des ligands et complexes, des études théoriques seront menées en collaboration avec les Drs Jean-Marc Sotiropoulos et Karinne Miqueu de l'université de Pau et des Pays de l'Adour.

Profil du candidat : Ce projet de thèse s'adresse à un étudiant motivé pour s'investir dans les domaines de la chimie organique, organométallique et de la catalyse.

Pour plus d'informations, contacter avant le 30 mars 2010 : Alain IGAU et Stéphanie BASTIN

Site web : <http://www.lcc-toulouse.fr/lcc/spip.php?article27>

¹ B. Therrien *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 439-519.

² B. Therrien, T. R. Ward *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 405. J. Hannedouche, G. J. Clarkson, M. Wills *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 986.

³ D. Arquier, L. Vendier, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, S. Bastin, A. Igau *Organometallics* **2009**, 28, 4945.