

Toulouse, le 11 février 2010

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

Équipe O « Architecture Organométallique et Catalyse » du LCC

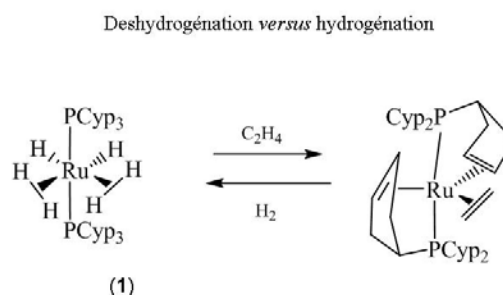
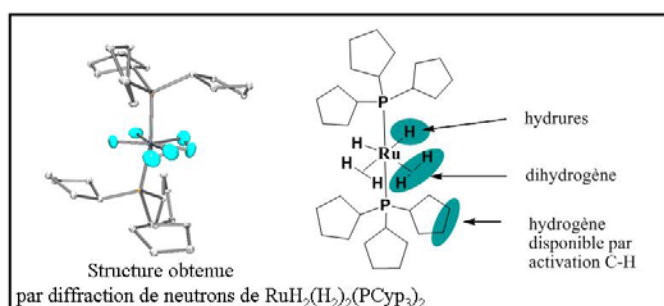
Responsable : Sylviane Sabo-Etienne

Responsables de thèse: Mary Grellier, mary.grellier@lcc-toulouse.fr, 05 61 33 31 77
et Sylviane Sabo-Etienne, sylviane.sabo@lcc-toulouse.fr, 05 61 33 31 77

Activation du Dihydrogène et de Silazanes pour le Transfert d'Hydrogène et Applications en Catalyse

L'étude de la réactivité de liaisons de type E-H (E= Si, H) en présence de métaux de transition présente un enjeu primordial pour de nombreux domaines de la chimie, tels que les matériaux pour le stockage d'hydrogène¹ ou la catalyse.² La coordination σ (2 électrons, 3 centres) de dihydrogène ou de silane sur un métal de transition joue un rôle majeur dans ces domaines. Depuis la découverte par G. Kubas d'un complexe comportant un ligand σ -H₂ coordonné,³ il apparaît que ce mode de coordination est le point clé pour la compréhension de nombreux mécanismes.²

Cette thèse sera axée sur l'étude des processus de transfert d'hydrogène dans le cas de complexes comportant un ou deux ligands σ -coordinés : dihydrogène ou silane et plus particulièrement silazane. Dans le cas des complexes bis-dihydrogène de ruthénium,⁴ l'étude de la réactivité du composé (1) nous a permis de mettre en évidence qu'il était possible d'enlever jusqu'à 10 atomes d'hydrogène par complexe, ceci de façon réversible et dans des conditions douces.⁵ Les différentes sources d'atome d'hydrogène présentes autour du métal (dihydrogène, hydrure, hydrogène du ligand cycloalkylphosphine), font de ce complexe un bon modèle pour le stockage d'hydrogène. Au cours de cette thèse, vous développerez de nouveaux systèmes, modèles de stockage d'hydrogène, et évalueriez les différents facteurs influençant la capture et la libération de dihydrogène. Vous testerez les nouveaux composés pour développer des réactions catalytiques (hydrogénation sélective par exemple).



¹ Hoang, T. K. A.; Antonelli, D. M. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1787.

² Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578.

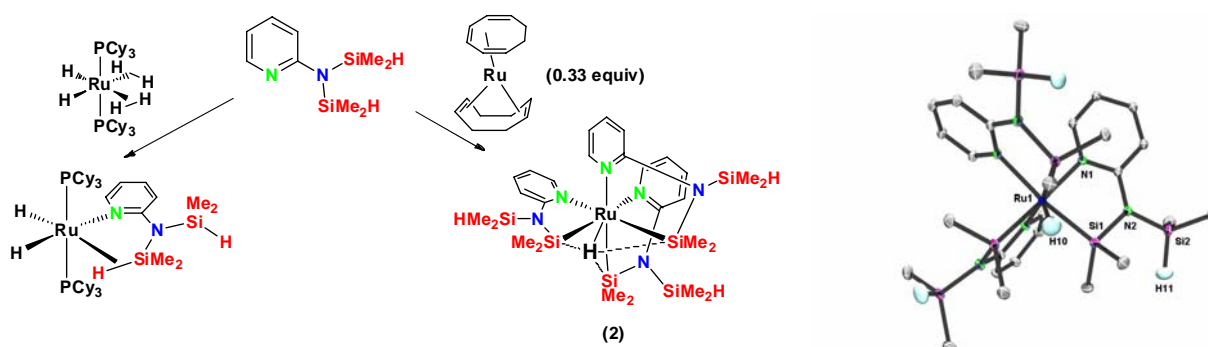
³ Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152.

⁴ Grellier, M.; Vendier, L.; Chaudret, B.; Albinati, A.; Rizzato, S.; Mason, S.; Sabo-Etienne, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592.

⁵ Grellier, M.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2613.

Notre équipe est également connue pour sa capacité à isoler des espèces comportant des modes de coordination originaux σ -Si-H. Récemment, nous avons abordé la chimie des composés silazanes («NSiH»).⁶ Ces nouveaux ligands présentent de remarquables propriétés d'adaptabilité en fonction du précurseur métallique choisi. Nous avons pu mettre ainsi en évidence un mode de coordination original d'un hydruure ponté entre trois atomes de silicium au sein d'un complexe heptacoordiné de ruthénium. Ce nouveau mode de stabilisation inédit d'hydruure de ruthénium nécessite une étude approfondie pour examiner le potentiel réactif de ces complexes.

Au cours de cette thèse, vous développerez une gamme de nouveaux ligands silazanes dont vous réaliserez la coordination. Vous étudierez les propriétés de transfert d'hydrogène et de transfert électronique des complexes silazanes ainsi obtenus. Cette étude sera menée dans le but de développer de nouveaux précurseurs pour la catalyse homogène ou supportée, mais également en chimie de coordination pour des applications futures dans le domaine de la biologie.



Structure aux neutrons du composé (2)

En résumé, le sujet proposé fera intervenir **la synthèse** de ligands polyfonctionnels, l'étude de leur **complexation** sur des centres métalliques (Ru, Rh, Ir) avec en particulier des études spectroscopiques (RMN multinoyaux) et structurales (diffraction des rayons X), et l'évaluation de leur **activité catalytique**. Les **études mécanistiques** seront au cœur de l'étude dans le but de déterminer chaque étape clé du cycle catalytique afin d'aller vers une catalyse optimisée. Le (ou la) doctorant(e) bénéficiera directement d'une **collaboration** pour les calculs théoriques avec E. Clot (Montpellier). Ce projet s'inscrit dans un programme national de l'ANR ("HyBoCat"). Le (ou la) candidat(e) recherché(e) aura eu une formation en chimie organométallique, et idéalement une expertise pour les synthèses sous atmosphère inerte (boîte à gants, ou ligne vide-argon et techniques de Schlenk). Des connaissances en RMN multinoyaux et en catalyse seront appréciées.

Le contrat de thèse de 3 ans démarrera en octobre 2010 dans un environnement dynamique avec de nombreux liens internationaux. Le (ou la) candidate doit transmettre **avant le 20 mars** son C.V. avec 2 noms de rapporteurs pouvant le (ou la) recommander. Pour information, contacter Sylviane Sabo-Etienne ou Mary Grellier.

⁶ Grellier, M.; Ayed, T.; Barthelat, J.-C.; Albinati, A.; Mason, S.; Vendier, L.; Coppel, Y.; Sabo-Etienne, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7633.