

## Paysage mécanistique complexe en catalyse d'hydrogénation par transfert

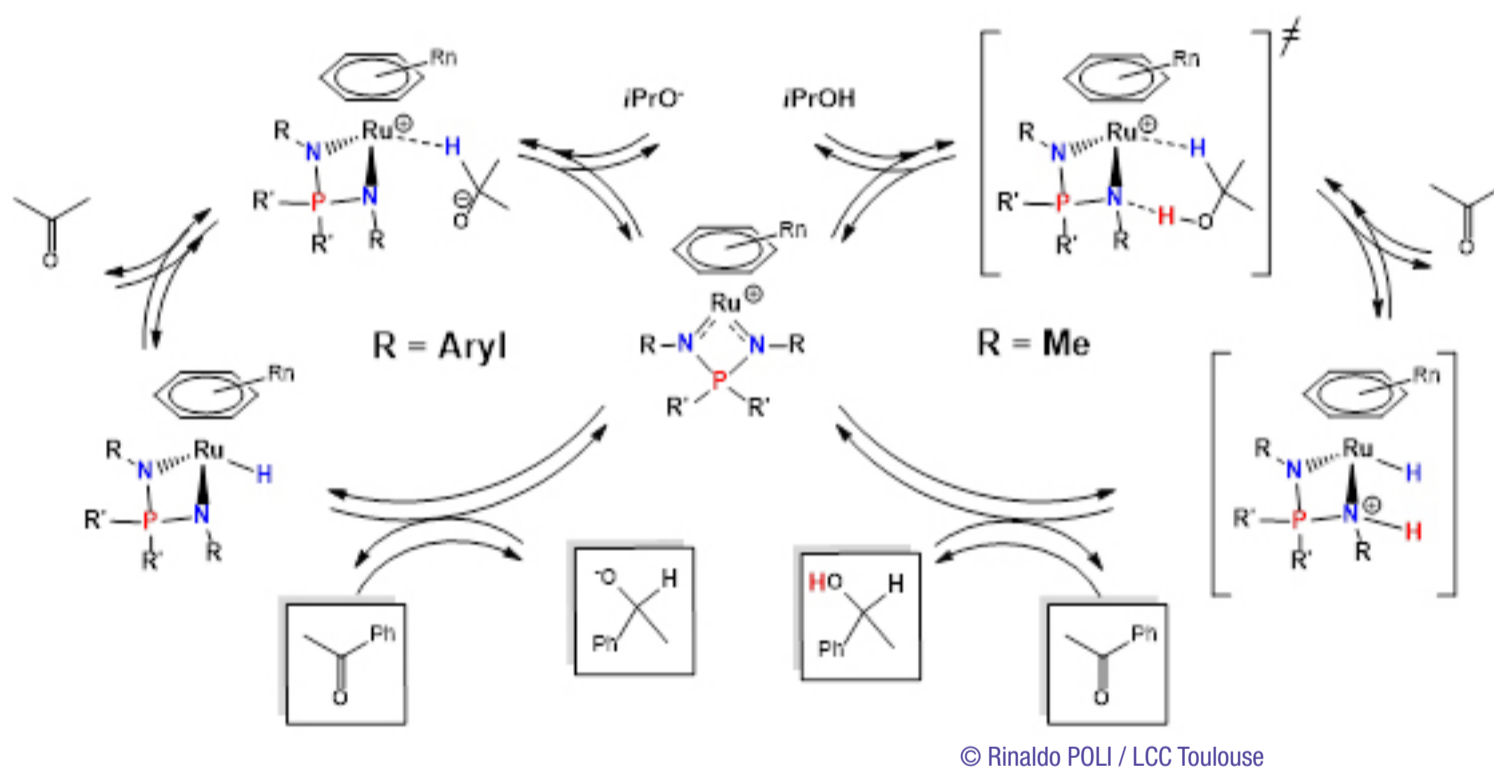
Mots-clés : Catalyse homogène – hydrogénation par transfert – ruthénium – mécanismes réactionnels

Avec la découverte de la catalyse bifonctionnelle métal-ligand, l'hydrogénation par transfert des cétones est devenue une méthode privilégiée pour la synthèse d'alcools secondaires, notamment après le développement de catalyseurs très efficaces par Noyori et Ikariya. Le mécanisme accepté impliquerait un transfert à sphère externe concerté de proton/hydrure du complexe métallique au substrat par un état de transition péricyclique hautement ordonné. La présence d'une fonction NH sur un ligand (source du proton) semble nécessaire afin de rendre la catalyse efficace. Néanmoins, le complexe [(p-cymène)RuCl(Ph<sub>2</sub>P(N-p-Tol)<sub>2</sub>)] est un très bon catalyseur même s'il ne porte aucun proton sur le ligand. La proposition d'un nouveau mécanisme semble donc nécessaire afin de rationaliser ce résultat.

L'étude systématique d'une série de complexes [(arène)RuCl(R<sub>2</sub>P(NR')<sub>2</sub>)] contenant différents ligands arènes et substituants R et R' a montré que l'hydrogénation par transfert de l'acétophénone par l'isopropanol suit un mécanisme parmi deux

distincts en fonction de la richesse électronique du centre métallique. Lorsque l'intermédiaire clé, le complexe hydrure [(arène)RuH(R<sub>2</sub>P(N-p-R')<sub>2</sub>)], est fortement basique, il peut être protoné par l'alcool et le complexe [(arène)RuH(R'<sub>2</sub>NPR<sub>2</sub>NHR'<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> résultant fonctionne selon le mécanisme classique de Noyori-Ikariya sans besoin de co-catalyseur basique. En revanche, les complexes de moindre basicité nécessitent un co-catalyseur basique et le complexe hydrure neutre livre uniquement l'hydrure au substrat, le proton étant fourni par l'alcool libre.

Les résultats de cette étude permettent de mieux appréhender la relation structure-propriété pour les catalyseurs d'hydrogénation par transfert à base de ruthénium et peuvent être extrapolés à des catalyseurs à base d'autres métaux. Ils peuvent notamment aider à concevoir de nouveaux complexes capables de réaliser une catalyse efficace pour une plus grande gamme de substrats (cétones sensibles aux bases) et dans des conditions plus respectueuses de l'environnement (absence de co-catalyseur basique ajouté).



### Référence

Mechanistic diversity in acetophenone transfer hydrogenation catalyzed by ruthenium iminophosphoramidate complexes, Kalsin A. M., Peganova T. A., Sinopalnikova I. S., Fedyanin I. V., Belkova N.V., Deydier E., Poli R., *Dalton Trans.* **2020**, 49, 1473-1484. [10.1021/10.1039/C9DT04532E](https://doi.org/10.1021/10.1039/C9DT04532E)

### Collaborations

- Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Académie de Sciences de Russie, Moscou

### Financements

- Ministère des Affaires Etrangères (Ambassade de France à Moscou)  
- Centre Interuniversitaire de Calcul de Toulouse.

### Équipe

Ligands, architectures complexes et catalyse