

Ligands ferrocéniques chiraux bidentes et tridentes pour la catalyse asymétrique

Dir. thèse : Dr Eric Manoury, co-dir. thèse: Dr Agnès Labande

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS – Toulouse

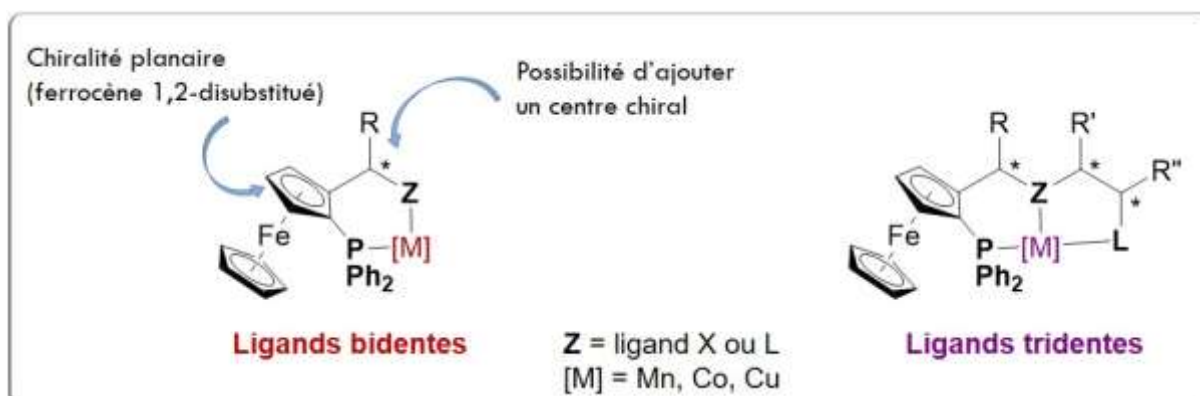
e-mail : eric.manoury@lcc-toulouse.fr, agnes.labande@lcc-toulouse.fr

<https://www.lcc-toulouse.fr/article115.html>

Ce projet s'inscrit dans une stratégie de chimie verte de l'équipe. L'objectif est ici de développer de nouveaux catalyseurs à base de métaux abondants et peu onéreux afin de trouver une alternative aux stratégies actuelles s'appuyant sur des métaux nobles, rares et chers. Les cibles concernent les réactions stratégiques de réduction et de formation de liaisons C-H et C-C en version asymétrique.

Pour ce faire, nous nous appuyons sur l'expertise de l'équipe en catalyse et dans le design de ligands chiraux pour : développer de nouveaux ligands ferrocéniques chiraux bidentes et tridentes, étudier leur chimie de coordination, et enfin les évaluer dans des réactions de catalyse asymétrique. Parallèlement à l'approche expérimentale, des calculs théoriques seront menés afin de mieux comprendre les phénomènes observés mais surtout de pouvoir prédire les structures chimiques des catalyseurs les plus efficaces.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse de composés ferrocéniques chiraux énantiomériquement purs comportant une fonction phosphine et un ou deux autres sites de coordination tels que des fonctions carbène N-hétérocyclique, amine ou thioéther. Ces ligands posséderont la chiralité planaire des ferrocènes 1,2-disubstitués, et éventuellement d'autres éléments de chiralité (carbones ou hétéroatomes asymétriques). Leur chimie de coordination sera explorée avec divers métaux d'intérêt pour la catalyse avec un focus sur les métaux abondants comme le manganèse, le cobalt et le cuivre.



Les applications visées en catalyse seront, en particulier, l'hydrogénation et l'hydrogénation par transfert asymétrique, les réactions avec « emprunt d'hydrogène » asymétriques, les réactions de couplage carbone-carbone et carbone-hétéroatome.

Les aspects mécanistiques des réactions catalytiques seront étudiés expérimentalement mais aussi par calculs DFT, sous la supervision des Pr. Rinaldo Poli et Pr. Eric Deydier dans l'équipe d'accueil, et en collaboration avec le Pr. Agustí Lledós de l'Université Autonome de Barcelone.

Ce projet de thèse sera co-encadré par Eric Manoury (Directeur de recherche au CNRS) et Agnès Labande (Chargée de recherche au CNRS) dans l'équipe « Ligands, architectures complexes et catalyse » du LCC-CNRS à Toulouse).

Le/la candidat.e doit être titulaire d'un master en chimie. Il/elle devra justifier de solides connaissances en synthèse organique, en chimie organométallique et de coordination, en catalyse, et montrer un intérêt pour le domaine de la chimie théorique où il sera formé par l'équipe d'accueil. Il/elle devra également posséder les qualités relationnelles indispensables à l'intégration au sein d'une équipe.

Le/la doctorant.e recruté.e sera inscrit.e à l'Université Paul Sabatier de Toulouse avec mention de la co-direction.

Références:

Bandyopadhyay, U., Sundararaju, B., Poli, R., Manoury, E., "Chiral tridentate based ligands", in "Chiral Ligands: Evolution of Ligand Libraries for Asymmetric Catalysis: Evolution of Ligand Libraries for Asymmetric Catalysis", M. Dieguez, Editor, CRC Press, Boca Raton, USA, 2021, 167-194.

Debono, N., Labande, A., Manoury, E., Daran, J.-C., Poli, R. "Palladium Complexes of Planar Chiral Ferrocenyl Phosphine-NHC Ligands: New Catalysts for the Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction", *Organometallics* **2010**, *29*, 1879–1882.

Wei, M.-M., García-Melchor, M., Lledós, A., Audin, C., Daran, J.-C., E., Poli, R., Deydier, E., Manoury, E. "Coordination chemistry of new chiral P,N ferrocenyl ligands with half-sandwich Ruthenium(II), Rhodium(III) and Iridium(III) complexes", *Organometallics* **2012**, *31*, 6669-6680.

Biosca, M., Coll, M. Lagarde, F., Brémond, E., Routaboul, L., Manoury, E., Pàmies, O., Poli, R., Diéguez, M., "Chiral ferrocene-based P-S ligands for Ir-catalyzed hydrogenation of minimally functionalized olefins. Scope and limitations ", *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 2623-2631.

Hayes, J. M., Deydier, E., Ujaque, G., Lledós, A., Malacea, R., Manoury, E., Vincendeau, S., Poli, R., "Ketone Hydrogenation with Iridium Complexes with "non N-H" Ligands: the Key Role of the Strong Base. ", *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, 4368-4376.

Titova, E. M., Rahaman, S. M. W., Shubina, E. S., Poli, R., Belkova, N. V., Manoury, E., "Catalytic redox isomerization of allylic alcohols with rhodium and iridium complexes with ferrocene phosphine-thioether ligands.", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2017**, *426*, 376-380.

I. Ruzhylo, A. Sournia-Saquet, A. Moreau, T. Delord, E. Manoury, R. Poli, A. Labande, "Heteroleptic dirhodium(II) complexes with redox-active ferrocenyl ligands: synthesis, electrochemical properties and redox-responsive chemoselectivity in carbene C-H insertion", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, e202200033.

Chiral bidentate and tridentate ferrocenyl ligands for asymmetric catalysis

Thesis supervisor : Dr Eric Manoury, thesis co-supervisor: Dr Agnès Labande

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS – Toulouse

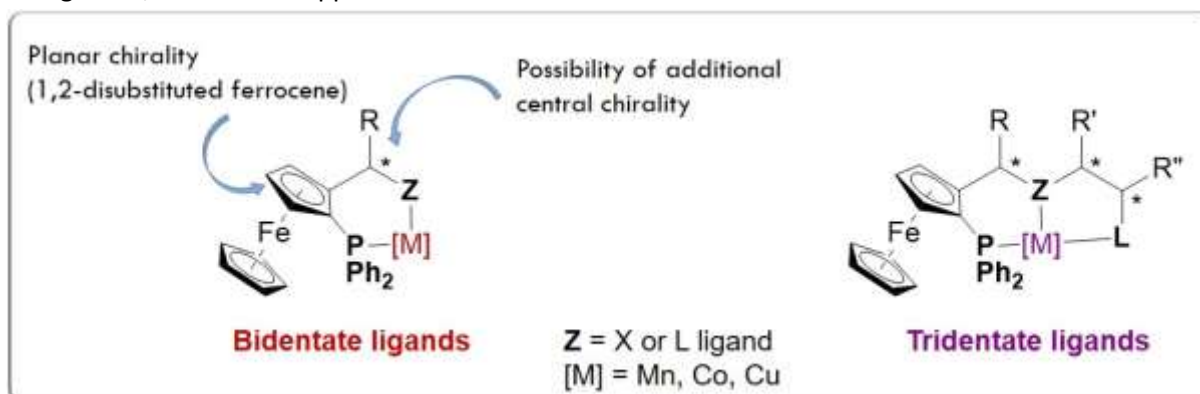
e-mail : eric.manoury@lcc-toulouse.fr, agnes.labande@lcc-toulouse.fr

<https://www.lcc-toulouse.fr/article470.html>

This project is part of the team's green chemistry strategy. The objective is to develop new catalysts based on abundant and inexpensive metals in order to find an alternative to the current strategies based on rare and expensive noble metals. The targets concern strategic reduction reactions and C-H and C-C bonds formation in asymmetric version.

To this aim, we will rely on the team's expertise in catalysis and in the design of chiral ligands to: develop new bidentate and tridentate chiral ferrocene ligands, study their coordination chemistry, and finally evaluate them in asymmetric catalysis reactions. In parallel to the experimental approach, theoretical calculations will be carried out in order to better understand the observed phenomena but especially to be able to predict the chemical structures of the most efficient catalysts.

We are particularly interested in the synthesis of enantiomerically pure chiral ferrocenes with a phosphine function and one or two other coordination sites such as N-heterocyclic carbene, amine or thioether functions. These ligands will have the planar chirality of 1,2-disubstituted ferrocenes, and possibly other chirality elements (asymmetric carbons or heteroatoms). Their coordination chemistry will be explored with various metals of interest for catalysis with a focus on abundant metals like manganese, cobalt and copper.



The targeted applications in catalysis will be, in particular, hydrogenation and asymmetric transfer hydrogenation, asymmetric "hydrogen borrowing" reactions, carbon-carbon and carbon-heteroatom coupling reactions.

The mechanistic aspects of the catalytic reactions will be studied experimentally but also by DFT calculations, under the supervision of Pr. Rinaldo Poli and Pr. Eric Deydier in the host team, and in collaboration with Pr. Agustí Lledós of the Universitat Autònoma de Barcelona.

This thesis project will be co-supervised by Eric Manoury (CNRS Research Director) and Agnès Labande (CNRS Research Associate) in the "Ligands, complex architectures and catalysis" team of the LCC-CNRS in Toulouse).

The recruited PhD student will be registered at the University Paul Sabatier of Toulouse with mention of the co-direction.

The candidate must have a master degree in chemistry. He/she should have a solid knowledge of organic synthesis, organometallic and coordination chemistry, catalysis, and show an interest in the field of theoretical chemistry where he/she will be trained by the host team. He/she should also have the interpersonal skills necessary to integrate into a team.

References:

Bandyopadhyay, U., Sundararaju, B., Poli, R., Manoury, E., "Chiral tridentate based ligands", in "Chiral Ligands: Evolution of Ligand Libraries for Asymmetric Catalysis: Evolution of Ligand Libraries for Asymmetric Catalysis", M. Dieguez, Editor, CRC Press, Boca Raton, USA, 2021, 167-194.

Debono, N., Labande, A., Manoury, E., Daran, J.-C., Poli, R. "Palladium Complexes of Planar Chiral Ferrocenyl Phosphine-NHC Ligands: New Catalysts for the Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction", *Organometallics* **2010**, *29*, 1879–1882.

Wei, M.-M., García-Melchor, M., Lledós, A., Audin, C., Daran, J.-C., E., Poli, R., Deydier, E., Manoury, E. "Coordination chemistry of new chiral P,N ferrocenyl ligands with half-sandwich Ruthenium(II), Rhodium(III) and Iridium(III) complexes", *Organometallics* **2012**, *31*, 6669-6680.

Biosca, M., Coll, M. Lagarde, F., Brémond, E., Routaboul, L., Manoury, E., Pàmies, O., Poli, R., Diéguez, M., "Chiral ferrocene-based P-S ligands for Ir-catalyzed hydrogenation of minimally functionalized olefins. Scope and limitations ", *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 2623-2631.

Hayes, J. M., Deydier, E., Ujaque, G., Lledós, A., Malacea, R., Manoury, E., Vincendeau, S., Poli, R., "Ketone Hydrogenation with Iridium Complexes with "non N-H" Ligands: the Key Role of the Strong Base. ", *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, 4368-4376.

Titova, E. M., Rahaman, S. M. W., Shubina, E. S., Poli, R., Belkova, N. V., Manoury, E., "Catalytic redox isomerization of allylic alcohols with rhodium and iridium complexes with ferrocene phosphine-thioether ligands.", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2017**, *426*, 376-380.

I. Ruzhlyo, A. Sournia-Saquet, A. Moreau, T. Delord, E. Manoury, R. Poli, A. Labande, "Heteroleptic dirhodium(II) complexes with redox-active ferrocenyl ligands: synthesis, electrochemical properties and redox-responsive chemoselectivity in carbene C-H insertion", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, e202200033.