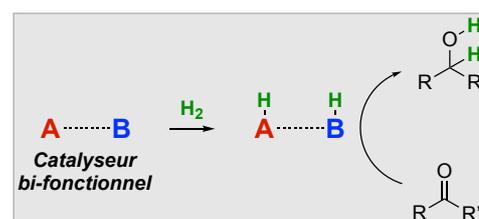


CATALYSE D'HYDROGÉNATION COOPÉRATIVE BASÉE SUR DES ÉLÉMENTS ABONDANTS

L'hydrogénation en conditions homogènes est un concept central de la chimie moderne et d'importance cruciale dans des domaines variés : chimie fine, énergie, agro-alimentaire...¹ La vaste majorité des procédés existants et éprouvés pour l'hydrogénation de substrats polaires implique la coupure hétérolytique de l'hydrogène entre un site basique au sens de Lewis (souvent placé sur le ligand) et un site acide constitué d'un métal appartenant au groupe du platine.² Ces derniers étant peu abondants et toxiques, il est souhaitable de leur trouver des alternatives. Récemment des méthodes proposant des catalyseurs basés sur des métaux abondants,³ mais également s'affranchissant totalement de l'emploi des métaux —telles que les paires de Lewis frustrées⁴— ont vu le jour. Inspirés par ces développements, nous avons mis au point un système reposant sur l'action coopérative d'éléments bio-compatibles et abondants, le molybdène et le bore.

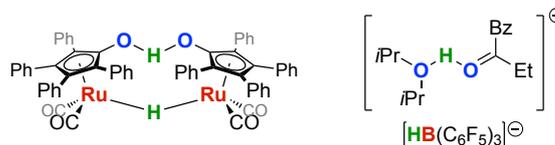
En faisant réagir le complexe tétrahydruro $[\text{MoH}_4(\text{depe})_2]$ (depe = 1,2-bis(diéthylphosphino)éthane) avec le borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sous H_2 , la paire ionique $[\text{MoH}_5(\text{depe})_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ se forme, résultant de l'activation de l'hydrogène par coupure hétérolytique. De façon remarquable, le métal joue ici le rôle de base de Lewis, observation contre-intuitive étant donnée la nature électropositive de celui-ci. L'objectif du stage est d'explorer l'applicabilité de cette réactivité à l'hydrogénation de substrats organiques, à commencer par ceux incorporant un groupement carbonyle. Des variations du système catalytique (autres métaux abondants, ligand, borane) sont également envisagés.

Le stage, d'une durée de 6 mois ou plus, sera supervisé par le Dr. A. Simonneau. L'étudiant bénéficiera de l'accompagnement d'une doctorante au laboratoire. De solides compétences en synthèse, manipulation et caractérisation d'espèces sensibles à l'air (travail en boîte à gants, rampe à vide,) seront acquises, ainsi qu'un bagage en chimie analytique (spectroscopie RMN, UV-Vis et infrarouge, diffraction des rayons X entre autres méthodes de caractérisations). Les expériences de catalyse permettront également de se familiariser avec diverses techniques chromatographiques. Pour postuler, merci de joindre à votre candidature un CV, les notes de M1 ainsi que le rapport de stage le plus récent.

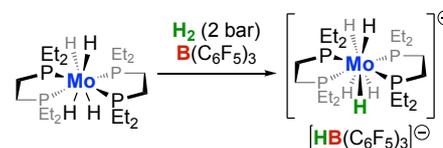


Catalyseur de Shvo

Paires de Lewis frustrées



Objectif: étude d'un nouveau système bi-fonctionnel pour l'hydrogénation de composé carbonylés



- (1) *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*; de Vries, J. G., Elsevier, C. J., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2006.
- (2) Muñoz, K. Bifunctional Metal–Ligand Catalysis: Hydrogenations and New Reactions within the Metal–(Di)Amine Scaffold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6622–6627. <https://doi.org/10.1002/anie.200501787>.
- (3) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Based On Functional Pincer Ligands. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681–2751. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00555>.
- (4) Scott, D. J.; Fuchter, M. J.; Ashley, A. E. Designing Effective “frustrated Lewis Pair” Hydrogenation Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689–5700. <https://doi.org/10.1039/C7CS00154A>.