



Des ligands redox-actifs pour changer la sélectivité de réactions catalysées au rhodium

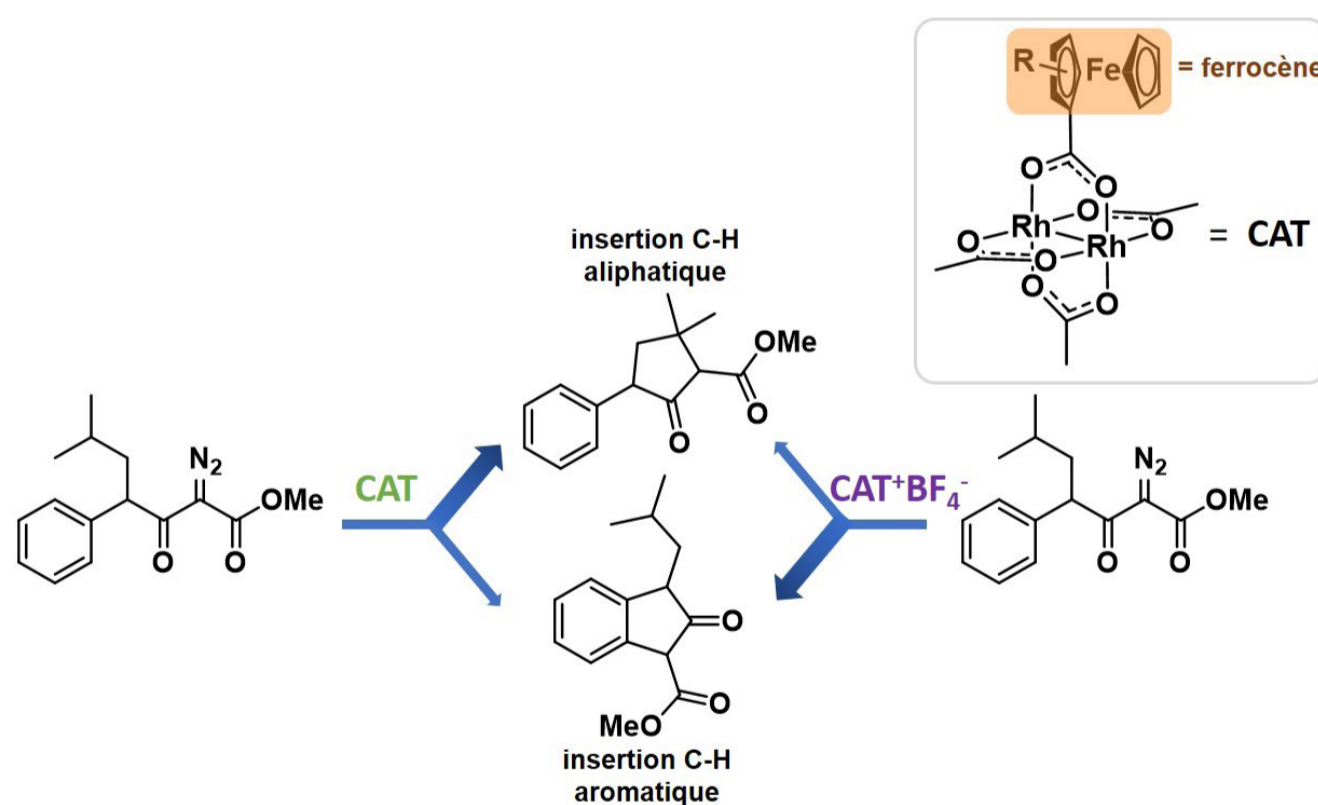
Mots-clés : Ferrocène, dirhodium, diazos

Les complexes de dirhodium(II) sont des catalyseurs extrêmement efficaces pour transformer des substrats diazos en composés organiques complexes. De nombreuses transformations peuvent être effectuées par ces complexes, notamment insertions dans des liaisons C-H ou X-H, cyclopropanations, cycloadditions. Pour certains substrats, des problèmes de chimiosélectivité peuvent se poser. Les ligands sur le catalyseur de dirhodium(II) ont une influence certaine sur la sélectivité de ces réactions de par leurs propriétés stériques et électroniques. Si l'influence des propriétés stériques a pu être mise en évidence dans des travaux récents, l'influence des propriétés électroniques seules est difficile à évaluer. D'un autre côté, depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux montrent que le changement d'état d'oxydation d'un ligand rédox-actif sur un métal peut modifier la réactivité de ce complexe.

Nous avons introduit des ligands carboxylates ferrocéniques rédox-actifs dans des complexes

de dirhodium(II) afin d'étudier l'influence de l'oxydation du ferrocène sur la sélectivité de réactions de décomposition de substrats diazos. Onze nouveaux complexes hétéroleptiques de dirhodium(II) possédant un seul ligand ferrocénique ont ainsi été préparés et analysés par électrochimie en voltammétrie cyclique. Quatre complexes ont ainsi été sélectionnés et évalués en catalyse dans leur forme oxydée et réduite sur un substrat diazo susceptible de former deux produits résultant d'une insertion C-H aliphatique ou aromatique.

Nous avons ainsi montré que nous pouvons changer la chimiosélectivité de cette réaction en oxydant le ferrocène en ferrocénium, avec un rapport entre les deux produits passant de 0,7 à 1,5. La preuve de concept ayant été obtenue, nous étudions maintenant l'influence du contre-anion (dans la forme oxydée), du solvant et du nombre de ligands ferrocéniques coordonnés au dirhodium sur la sélectivité, avec différents substrats diazos.



© A. LABANDE / LCC Toulouse

Référence

Heteroleptic Dirhodium(II) Complexes with Redox-Active Ferrocenyl Ligands: Synthesis, Electrochemical Properties, and Redox-Responsive Chemoselectivity in Carbene C-H Insertion, Ruzhylo, I., Sournia-Saquet, A., Moreau, A., Delord, T., Manoury, E., Poli, R., Labande, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200033., <https://doi.org/10.1002/ejic.202200033>

Collaborations

- Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le Dr Philippe DAUBAN (ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette).

Financements

- ANR PRC CHamRhOx (ANR-19-CE07-0043)

Équipe

Ligands, Architectures Complexes et Catalyse