

## Sujet de thèse en organométalliques et catalyse

**Spécialité :** Chimie Organométallique et Catalyse

**Financement :** Public, Allocation ministérielle

**Direction de thèse :** Dr. S. Dérien et Dr. M. Achard

**Contacts :** [sylvie.derien@univ-rennes1.fr](mailto:sylvie.derien@univ-rennes1.fr) ; [mathieu.achard@univ-rennes1.fr](mailto:mathieu.achard@univ-rennes1.fr)

**Mots clefs :** Catalyse homogène, Ligands hybrides, Complexe, Chiralité,

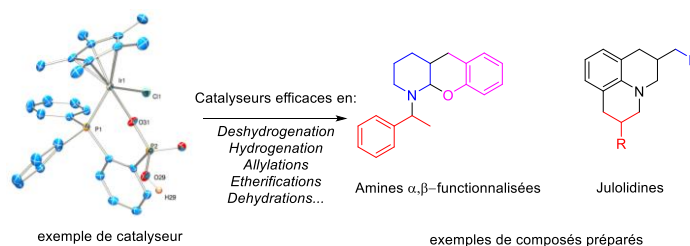
**Localisation :** Université de Rennes1, Campus Beaulieu, Groupe Catalyse Organométallique et Chimie Fine/Centre for Catalysis and Green Chemistry, Bat. 10C

**Section :** 32

Afin de pallier aux problèmes de contamination et au coût des métaux lors de transformations métallocatalysées, la récupération et/ou le recyclage des complexes de métaux de transition reste un axe majeur en recherche. Plusieurs ligands organophosphorés ou carbéniques comportant des motifs ammoniums, phosphonates, sulfonates, carboxylates, etc... ont été utilisés avec succès en catalyse biphasique facilitant ainsi les processus de séparation produits/catalyseur.<sup>1</sup>

Dans certains cas la proximité de ces groupements fonctionnels engendre des interactions métal-ligand conduisant à des chélates avec des propriétés uniques.<sup>2</sup> Dans ce contexte, notre équipe a développé plusieurs complexes du ruthénium et de l'iridium pour l'activation électrophile et mis en évidence la participation de ces chélates dans des processus d'activation par protonation réversible pour activer des alcools et amines. Ces réactivités particulières ont été mises à profit dans des réactions impliquant des transferts d'hydrogène telles que les hydrogénations d'alcènes,<sup>3</sup> de cétones<sup>4</sup> ou d'imines<sup>5</sup> mais aussi pour des fonctionnalisations directes des positions  $\alpha$  et  $\beta$  d'amines ou des électrocyclisations par formation d'énamines et de vinamidiniums.<sup>6</sup> Les activations d'alcools ont permis d'accéder aux éthers ou aux composés déshydratés correspondants. Les récentes synthèses des analogues chiraux ont pu mettre en évidence que des versions énantiosélectives de ces mêmes transformations étaient envisageables.

Nous souhaiterions étendre le champ d'application de ces réactions permettant la création de centres carbonés de façon stéréocontrôlée. Pour ce faire, des modulations dans la conception des ligands et des complexes seront effectuées pour modifier l'acidité, la réactivité et la stabilité des espèces actives. L'accès à des ligands tripodaux hybrides et des métaux alkyles seront des voies envisagées.



Les activités de recherche porteront sur la préparation de ligands originaux ainsi que des complexes correspondants (principalement Ru, Ir) pour des fonctionnalisations et cyclisations « éco-compatibles ». D'autres métaux de transition seront par la même occasion évalués pour étudier leurs activités dans des transformations inédites impliquant l'activation de molécules « simples » permettant l'accès à des hétérocycles à haute valeur ajoutée.

Nous recherchons un candidat titulaire d'un master en chimie. Le candidat devra posséder de bonnes connaissances théoriques et pratiques. Des connaissances dans la chimie du phosphore, des carbènes hétérocycliques ainsi que des espèces organométalliques associées seront appréciées.

<sup>1</sup> Cornils B, Herrmann WA, Horvath IT, Leitner W, Mecking S, Olivier-Bourbigou H, et al. *Multiphase Homogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH; **2004**.

<sup>2</sup> Rauchfuss, T.B.; Roundhill, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3098.

<sup>3</sup> a) Murugesan S.; Jiang, F.; Achard, M.; Bruneau, C.; Dérien S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6589. b) Labeled, I. ; Labeled, A. ; Sun Y. ; Jiang, F. ; Achard, M. ; Dérien, S.; Kabouche, Z.; Bruneau C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1650.

<sup>4</sup> Jiang, F.; Yuan, K.; Achard, M.; Bruneau, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10343.

<sup>5</sup> Jiang, F.; Achard, M. Bruneau, C. *Submitted*.

<sup>6</sup> a) Sundararaju, B.; Achard, M.; Sharma, G.V.M.; Bruneau, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10340. b) Yuan, K.; Jiang, F.; Sahli, Z.; Achard, M.; Roisnel, T.; Bruneau, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8876. c) Labeled, A. ; Jiang, F. ; Labeled, I. ; Lator, A.; Peters, M.; Achard, M.; Kabouche, A.; Kabouche Z.; Sharma, G.V.M.; Bruneau, C. *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 1090.