

Proposition de sujet de thèse EDST

Dr. Emmanuelle Schulz – ICMMO, Orsay – France
Dr. Nada Jaber - Université Libanaise, Faculté des Sciences I

Hétérogénéisation de complexes organométalliques chiraux en catalyse asymétrique bimétallique tandem ou coopérative

Description de la problématique de recherche

Un des défis de la catalyse asymétrique consiste à effectuer une séquence de plusieurs transformations dans un procédé en un seul pot pour conduire à des produits hautement fonctionnalisés, en présence d'un catalyseur spécifiquement élaboré ou d'un mélange de catalyseurs.¹ Au-delà de la préparation rapide de synthons à haute valeur ajoutée, cette stratégie vise à réduire les coûts élevés dus à des procédures de purification. Dans ce contexte, l'utilisation d'un mélange de catalyseurs à tâche dédiée, immobilisés, est doublement pertinente : elle évite la synthèse d'espèces catalytiques uniques multifonctionnelles qui peut se révéler ardue, et elle permet la récupération et la réutilisation des catalyseurs par simple filtration. Nous avons choisi dans ce projet de co-immobiliser différents catalyseurs organométalliques chiraux par des interactions non covalentes sur des supports carbonés,² et d'explorer, en fonction de la structure visée, des réactions de multicatalyse asymétrique.

Objectif

L'activation coopérative multimétallique en catalyse enzymatique est prépondérante et les chimistes tentent de mimer ces modèles naturels pour la synthèse de molécules élaborées énantiométriques en créant de nouveaux procédés catalytiques asymétriques.³ Dans ces approches, des structures contenant en leur sein plusieurs sites actifs métalliques ou des mélanges de catalyseurs sont ciblés pour promouvoir de nouvelles transformations. C'est dans ce domaine compétitif que s'inscrit notre projet qui vise l'immobilisation de complexes salen porteurs de différents métaux et leur valorisation dans des réactions de catalyse énantiométrique présentant des défis.

Contexte

Les ligands de type salen sont incontournables pour la préparation de complexes monométalliques chiraux efficaces dans une large gamme de réactions de catalyse asymétrique.⁴ Associés à de nombreux précurseurs métalliques, ils peuvent promouvoir des transformations de catalyse variées pour la formation sélective de liaisons C-C, C-hétéroatome... Ces complexes sont cependant encore bien souvent utilisés dans des taux catalytiques parfois importants, ce qui justifie la recherche de méthodes innovantes et robustes pour les immobiliser, en vue de leur réutilisation et récupération efficaces.⁵

D'autre part, la catalyse coopérative, ou l'activation duale des substrats par deux complexes salen porteurs du même métal a été démontrée.⁶ L'efficacité de telles réactions est renforcée dans le cas où les sites catalytiques sont proches les uns des autres, par exemple combinés dans des macrocycles.⁷ Cependant, l'étude de complexes polymétalliques contenant des

métaux différents est plus restreinte, car l'accès à ces structures reste difficile et est peu décrit.⁸ Nous proposons une alternative à ces synthèses délicates qui consiste à co-immobiliser des complexes salen porteurs de sels métalliques différents via des groupements pyrènes par des interactions de type π -stacking sur des surfaces de carbone, pour étudier leur réactivité (en catalyse tandem mais également en catalyse coopérative) et la possibilité de leur recyclage.⁹

Méthode

Mise au point d'un accès facile à des catalyseurs organométalliques chiraux modifiés par des groupements pyrènes: synthèse de dérivés salens symétriques et dissymétriques. Préparation de divers complexes organométalliques correspondants (cobalt, manganèse, aluminium, fer et cuivre). Obtention de catalyseurs supportés hétérobimétalliques. Tests dans des réactions de catalyse asymétriques coopérative ou tandem. La récupération et réutilisation de ces catalyseurs supportés sera étudiée vers une utilisation ultime dans des réacteurs à flux continu, en réponse aux besoins industriels.

Résultats attendus

L'activité de ces complexes supportés sera évaluée dans des réactions tests promues par les complexes salens et sera comparée aux efficacités obtenues par les mêmes complexes monométalliques homogènes utilisés simplement en mélange, et non liés entre eux. Pour exemple, nous avons récemment démontré que l'utilisation d'un mélange de complexes monomères homogènes Mn- et Co-salen était un système particulièrement efficace comme catalyseur dual hétérobimétallique pour le dédoublement cinétique des époxydes, conduisant à de meilleurs résultats que ceux obtenus par catalyse homobimétallique impliquant des complexes de cobalt seuls.¹⁰ Une première approche consistera à tester l'efficacité comparée du catalyseur supporté contenant des ligands salen métallés différents, représentatif du concept pour accroître la coopérativité des sites actifs par confinement et permettre, de plus, une récupération aisée de la structure par simple filtration, après la réaction. Ces catalyseurs seront alors testés pour tenter de transformer des substrats moins réactifs, de type époxydes méso¹¹ ou oxétanes,¹² par exemple.

Au-delà de leur utilisation dans des réactions coopératives, ces matériaux catalytiques seront finalement engagés pour promouvoir des transformations tandem one-pot, en profitant de la présence de métaux différents. Par exemple, les complexes Mn-salen sont d'excellents catalyseurs d'époxydation¹³, et ils seront associés à des complexes de chrome¹⁴ ou de fer¹⁵ pour permettre l'ouverture énantiosélective des époxydes ainsi obtenus par des dérivés anilines par exemple. L'association à des complexes de cobalt permettra d'envisager des réactions de dédoublement cinétique avec l'eau et l'utilisation de complexes d'aluminium devra conduire à la synthèse de carbonates cycliques en présence de CO₂.¹⁶ D'autres réactions multicomposants pourront également être explorées, dans lesquelles la sélectivité est difficile à maîtriser. La diversité structurale des catalyseurs permettra une comparaison de leur réactivité en fonction du positionnement des sites catalytiques. Nous rappelons encore que, de par leur structure hétérogène, ces catalyseurs devraient autoriser leur récupération aisée et leur recyclage vers la mise en place de procédés de synthèse innovants répondant en tous points aux concepts de la chimie durable.

Références

- 1 S. Piovesana, D. M. Scarpino Schietroma, M. Bella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6216.
- 2 S. Sabater, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1186.
- 3 J. Park, S. Hong *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931
- 4 P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410.
- 5 A. Zulauf, M. Mellah, X. Hong, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6911.
- 6 D. D. Ford, L. P. C. Nielsen, S. J. Zuend, C. B. Musgrave, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15595.
- 7 J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1374; C. Mazet, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1762.
- 8 R. M. Haak, S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2713.
- 9 H. Nasrallah, S. Germain, P. Queval, C. Bouvier, M. Mauduit, C. Crevisy, E. Schulz, *J. Mol. Cat. A : Chemical* **2016**, *425*, 136; D. Didier, E. Schulz, *Tetrahedron : Asymmetry* **2013**, *24*, 769.
- 10 X. Hong, M. Mellah, E. Schulz, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2608; H. Dandachi, E. Zaborova, E. Kolodziej, O. R. P. David, J. Hannedouche, M. Mellah, N. Jaber, E. Schulz, *Tetrahedron: Asymmetry* **2016**, *27*, 246
- 11 J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687; D. E. White, P. M. Tadross, Z. Lu, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4165.
- 12 R. N. Loy, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2786.
- 13 W. Zhang, J. L. Leobach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- 14 Q. Xia, Z. Li, C. Tan, Y. Liu, W. Gong, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8259.
- 15 S. Roy, P. Bhanja, Sk. S. Islam, A. Bhaumik, Sk. M. Islam, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1871.
- 16 R. Luo, X. Zhou, S. Chen, Y. Li, L. Zhou, H. Ji, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1496.