

Des phénoxy-imines (FI) aux phénoxy-amidines (FA) : des complexes plus robustes pour des performances catalytiques accrues

Les phénoxy-imines (alias FI; I) et les ligands Salen tétradentés pontés apparentés (II) représentent l'une des classes de ligands les plus utiles pour les métaux (Chart 1). Leur facilité d'accès et leur modularité structurale permettent la synthèse d'une grande variété de complexes métalliques, permettant ainsi des processus de criblage approfondis et l'identification de systèmes hautement performants. Ces composés, également connus sous le nom plus large de ligands de base de Schiff, peuvent coordonner presque tous les ions métalliques du tableau périodique. Les complexes de base de Schiff ont trouvé une utilité dans une pléthore

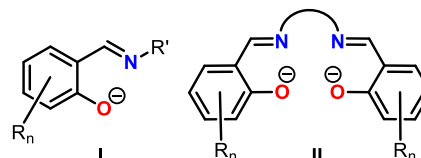


Chart 1: Phenoxy-imine (I) and Salen (II)

de domaines allant de la catalyse à l'électronique organique. En catalyse, les catalyseurs FI se sont avérés particulièrement efficaces dans la polymérisation/oligomérisation des oléfines et pour la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des esters cycliques. De plus, les complexes FI ont été utilisés pour catalyser un large éventail de réactions telles que la cyclopropanation, la silylcyanation d'aldéhydes, l'hydroamination, etc. Les performances des ligands Salen sont également impressionnantes, notamment leur capacité à contrôler le résultat stéréochimique des réactions. Les complexes de Salen ont été largement utilisés pour initier la ROP stéréocontrôlée du rac-lactide. Les catalyseurs de Jacobsen-Katsuki (complexes chiraux Mn(III)Salen) se sont révélés parmi les meilleurs systèmes pour l'époxydation stéréosélective d'alcènes non fonctionnalisés.

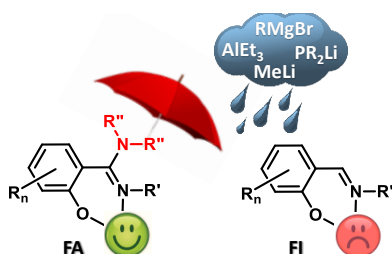


Chart 2: Phenoxy-amidine (FA) and related Phenoxy-imine (FI) ligands

Le projet vise le développement d'une classe apparentée de ligands FI et Salen dans laquelle la fonction imine est remplacée par une amidine trisubstituée, donnant naissance à de nouveaux ligands phénoxy-amidine (FA) (Chart 2). Les amidines diffèrent des imines en ce que les électrons de la paire isolée d'azote du groupe amidine NR''2 sont impliqués dans la résonance, ce qui les rend beaucoup plus basiques et plus stables vis-à-vis des nucléophiles que les imines ($pK_a \approx 12$ et 6 , respectivement). Le groupe NR''2 supplémentaire dans le fragment amidine apportera ainsi une protection stérique et une densité électronique à l'atome de carbone

imine électrophile autrement exposé. Par conséquent, cela devrait rendre les ligands FA et les complexes métalliques apparentés plus robustes contre les agents réducteurs ou les réactifs nucléophiles par rapport aux analogues FI ou Salen. De plus, le fort caractère σ et π -donneur de la fonction amidine devrait apporter une stabilité supplémentaire à l'ion métallique. Cela devrait conduire à une **nouvelle classe de catalyseurs robustes avec des performances améliorées pour une variété de procédés de grand intérêt académique et industriel.**

L'étudiant développera ses compétences dans la synthèse de complexes organométalliques en utilisant des techniques sous atmosphère inerte (ligne Shlenk, boîte à gants), des techniques d'analyse et de caractérisation (RMN, XRD, GPC/SEC, DSC) et des tests de catalyseurs en polymérisation à haute pression.