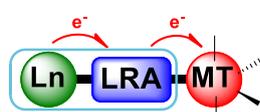




Synthèse de composés hétérobimétalliques à base d'un ligand redox actif asymétrique

Les complexes contenant des ligands redox actifs (LRA) ont été bien développés au cours de la dernière décennie, en particulier avec les métaux de transition et ont conduit à des transformations chimiques importantes à des coûts environnementaux et économiques plus faibles. Les lanthanides divalents sont d'excellentes sources d'un électron et donc un partenaire prometteur pour les LRA, en raison de la forte corrélation électronique dans ces systèmes.^(1,2) Le choix du ligand a beaucoup d'influence sur la réactivité du complexe.⁽²⁻⁵⁾



La synthèse de complexes originaux contenant à la fois des lanthanides divalents, des ligands redox non-innocents et des métaux de transition (MT) a été explorée au sein de l'équipe : la première est une source d'électrons (télécommande), la seconde agit comme un réservoir d'un ou de plusieurs électrons et la dernière étant le site de la réaction catalytique sélective.

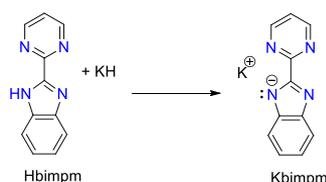
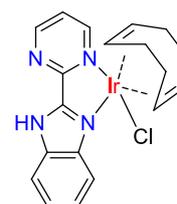


Schéma 1 : structure du ligand Hbimpm et le sel ionique correspondant.

La synthèse et l'utilisation des LRA asymétriques a suscité notre intérêt récemment. Le ligand 2-(benzimidazol-2-yl)-pyrimidine – Hbimpm et son sel ionique correspondant Kbimpm (Schéma 1) – nous intéressent grâce à ses deux sites N^N de natures différentes : un site L₂ neutre et un site LX anionique (côté H⁺ ou K⁺). Des travaux faits au sein de notre équipe ont déjà exploité cette propriété de façon prometteuse⁽⁶⁾ pour former des complexes hétérobimétalliques à base d'Yb et Sm (côté lanthanides) et des MT groupe 10, tels que Ni et Pd.

L'objectif de ce stage est d'étendre cette chimie vers les métaux de groupe 9. Une série de complexes à base d'Ir^I et Ir^{III} a été obtenue en partant de Hbimpm et Kbimpm. L'optimisation de la synthèse de ces complexes sera d'abord poursuivie, afin de permettre un ajout de précurseurs de lanthanides dans un second temps. Les différences de réactivité de ces espèces dues à l'occupation alternante des métaux des sites L₂ ou LX sera étudiée. L'objectif sera ensuite d'engager ces complexes dans des réactivités d'activation C-H avec pour objectif ultime l'activation d'alcanes.



Bibliographie :

1. Nocton, G.; Lukens, W. W.; Booth, C. H.; Rozenel, S. S.; Medling, S. A.; Maron, L.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (24), 8626–8641.
2. Goudy, V.; Jaoul, A.; Cordier, M.; Clavaguéra, C.; Nocton, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (31), 10633–10636.
3. Schultz, M.; Boncella, J. M.; Berg, D. J.; Tilley, T. D.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, *21* (3), 460–472.
4. Wang, D.; Moutet, J.; Tricoire, M.; Cordier, M.; Nocton, G. *Inorganics* **2019**, *7*, 58.
5. A. Jaoul, M. Tricoire, J. Moutet, M. Cordier, C. Clavaguéra, G. Nocton *Chem. Sq.* **2019**, *3*, 1
6. Wang *et al.*, travaux en cours de publication

Durée du stage : 3 à 5 mois

Rémunération : minimum légal pour les stages

Méthodes à mettre en œuvre : manipulations en atmosphère inerte (boîte à gants, travail sous rampe), DRX

Connaissances préalables : synthèse organométallique, RMN

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Chimie Moléculaire, Ecole Polytechnique, 91128, Palaiseau

Contact : Grégory Nocton, gregory.nocton@polytechnique.edu