

## **Ecole Doctorale Carnot-Pasteur**

### **Proposition de sujet de thèse**

#### **Intitulé français du sujet de thèse proposé :**

Comprendre et concevoir des catalyseurs organométalliques innovants à partir de l'étude théorique de ligands multidentes.

#### **Intitulé en anglais du sujet de these proposé :**

Understanding and designing innovative organometallic catalysts through theoretical investigation of polydentate ligands.

#### **Unité de recherche :**

ICMUB (UMR 6302, Université Bourgogne Europe & CNRS)

#### **Nom, prénom et courriel du directeur (et co-directeur) de thèse :**

Fleurat-Lessard Paul, [Paul.Fleurat-Lessard@ube.fr](mailto:Paul.Fleurat-Lessard@ube.fr) 80%

Normand Adrien T. [Adrien.Normand@ube.fr](mailto:Adrien.Normand@ube.fr) 20%

#### **Domaine scientifique principal de la thèse :**

Chimie

#### **Domaine scientifique secondaire de la thèse :**

Chimie-Physique, Chimie théorique

#### **Description du projet scientifique :**

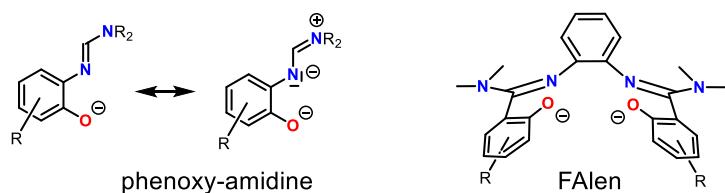
Les réactions catalysées par les métaux de transition constituent une famille fondamentale en chimie organique de synthèse. L'essor de ce domaine est étroitement lié au développement de nouveaux ligands permettant des réactions avec des partenaires de couplage inédits dans des conditions plus douces, une charge catalytique réduite et une sélectivité améliorée. La recherche de ligands efficaces et facilement disponibles est un domaine très actif, visant à surmonter de nombreux défis encore non résolus en catalyse.

La chimie théorique joue un rôle crucial dans la compréhension et le développement de tels ligands en fournissant des outils pour rationaliser les mécanismes de réaction et analyser finement les interactions entre le métal, le ligand et les substrats. Les méthodes topologiques telles que Atoms In Molecules (AIM, de R. Bader), Electron Localization Function (ELF) ou la Théorie de la fonctionnelle de la densité conceptuelle (développée par R. Parr) permettent de « traduire » la structure électronique des complexes en concepts chimiques tels que liaisons datives, covalentes, formes mésomères, électrophilie...

Depuis plusieurs années, l'équipe « Catalyse, Polymères, Coordination et Modélisation » (CaPCoM) développe des ligands multidentes qui présentent des modes de coordinations originaux conduisant à une réactivité catalytique intéressante. Le but de ce projet de doctorat est d'utiliser la chimie théorique pour caractériser finement la structure électronique de ces ligands innovants et les interactions métal-ligand afin d'identifier les facteurs clés qui influencent la réactivité et la sélectivité des catalyseurs. Ces analyses seront complétées par des études théoriques des mécanismes réactionnels pour valider les résultats.

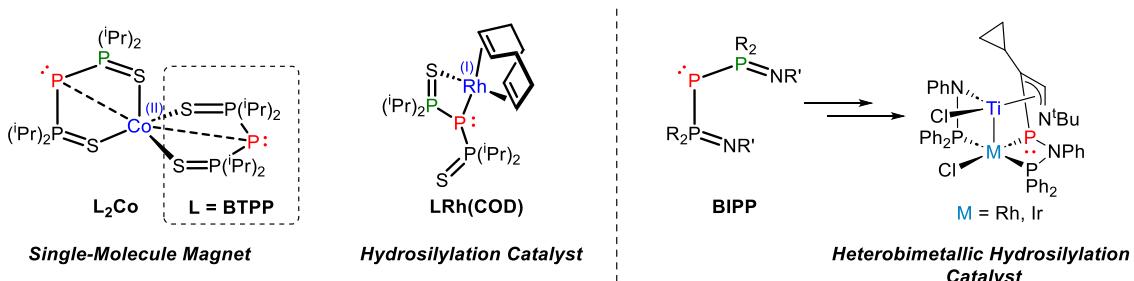
Trois familles de ligands seront plus particulièrement étudiées :

- 1) **Les ligands les phenoxy-amidines (FA)** : l'équipe du Pr. P. Le Gendre a récemment décrit une nouvelle famille de ligands bidentes (N,O), qui combinent un groupe phenoxy et une amidine trisubstituée (Fig. 1) qui peuvent être décrites comme des analogues des phenoxy-imines mais beaucoup plus donneurs.[1a] Le couplage de deux ligands FA par un pont phényle conduit aux ligands FAlen ( $\text{O}_2\text{N}_2$ ), qui sont des analogues des ligands salen, capables d'adapter leur hapticité en fonction de la richesse électronique du métal.[1b]



**Figure 1 :** Ligands Phenoxy-amidine et FAlen.

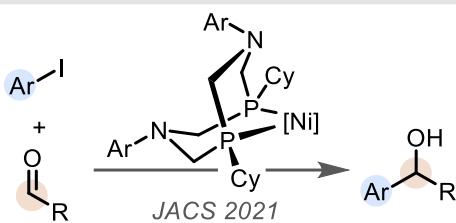
- 2) **Les ligands « PPP »** : l'équipe du Dr. A. Normand a récemment décrit une nouvelle famille de ligands multidentes basée sur un squelette P-P-P (Fig 2) qui présentent de nombreux modes de coordination suivant la nature du métal utilisé.[2] Ces ligands possèdent par ailleurs un caractère non-innocent qui peut être exploité pour synthétiser des catalyseurs hétérobimétalliques Ti-Ir et Ti-Rh très actifs en hydrosilylation des composés carbonylés.



**Figure 2 :** Ligands et catalyseurs utilisant le squelette P-P-P, et catalyseur bimétallique

- 3) **Les ligands  $\text{P}_2\text{N}_2$**  : l'équipe du Pr. S. Newman à Ottawa a récemment proposé une alternative catalytique à la réaction de Grignard permettant le couplage direct des organohalogénés et des aldéhydes afin de synthétiser des molécules bioactives complexes sans production de déchets métalliques stoechiométriques.[3a] Cette avancée a été possible grâce à des classes uniques de ligands—les 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ( $\text{P}_2\text{N}_2$ )—qui ont été sous utilisés en synthèse organique.[3b] Cette partie de la thèse sera menée en collaboration avec le Pr. S. Newman.

Ni-P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> catalysts enable Grignard-like reactions with no stoichiometric metal



New polycyclic phosphines to solve long-standing challenges in cross-coupling

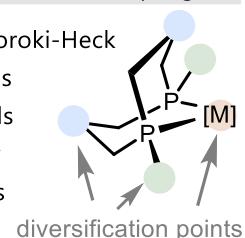
- regioselective Mizoroki-Heck

- efficient aminations

- C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) bonds

- ligand accessibility

- catalyst robustness



À travers un dialogue théorie/expérience fort, ce projet vise à élargir la portée de ces catalyseurs pour les rendre plus largement applicables, capables d'améliorer les transformations existantes et d'explorer de nouvelles réactivités. En particulier, les résultats théoriques pourront être utilisés comme descripteurs quantiques pour entraîner des modèles d'intelligence artificielle (IA) capables de prédire les propriétés et la réactivité des nouveaux complexes organométalliques. Cette approche combinée de chimie théorique et d'IA pourrait accélérer la découverte de catalyseurs innovants et ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la catalyse organométallique.

## Références

- [1] a) *Dalton Trans.* **2023**, 52, 7854 ; b) *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 7342.
- [2] a) *Chem. Sci.* **2021**, 12, 253 ; b) *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 7642 c) *Inorg. Chem.* **2025**, 64, 4168.
- [3] a) *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 14646. ; b) *Chem. Rev.* **2022**, 122, 12427.

## Connaissances et compétences requises :

Le/La candidat.e devra être titulaire d'un M2 en Chimie Moléculaire, et avoir des connaissances en chimie théorique, en chimie organique et/ou en chimie organométallique. Ce sujet est par nature pluridisciplinaire de sorte que le/la candidat.e doit être préparé.e à travailler en équipe et à collaborer avec des spécialistes d'horizons différents. Une connaissance en programmation n'est pas obligatoire mais constituera un plus.