

ADS DE CHIMIE

THÈME : LIGANDS CHIMIQUEMENT COOPÉRATIFS EN CATALYSE

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Complexes pince et coopérativité métal/ligand : application en catalyse », p 9 à 10 ; p 15 à 18 et p 29, extrait de thèse, novembre 2018.

Article n°2 : « La catalyse coopérative, une synergie très positive ! », p 32 à 36, l'Actualité Chimique n°491, janvier 2024.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les ligands chimiquement coopératifs en catalyse » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

A. Catalyse coopérative : définition et généralités

La catalyse est généralement définie comme l'action d'un catalyseur pour accélérer voir même favoriser une réaction plutôt qu'une autre sans voir sa structure modifiée à la fin du processus. Depuis le XX^{ème} siècle de nombreux catalyseurs ont été développés et leurs modes d'action ont été largement étudiés. Cependant, dans un but d'améliorer les performances ou de promouvoir de nouvelles réactions, le concept de catalyse multi-centre a émergé plus récemment. Ce concept s'inspire directement du vivant dans lequel ce type de catalyse est constamment impliqué et permet d'atteindre des performances difficilement égalables.

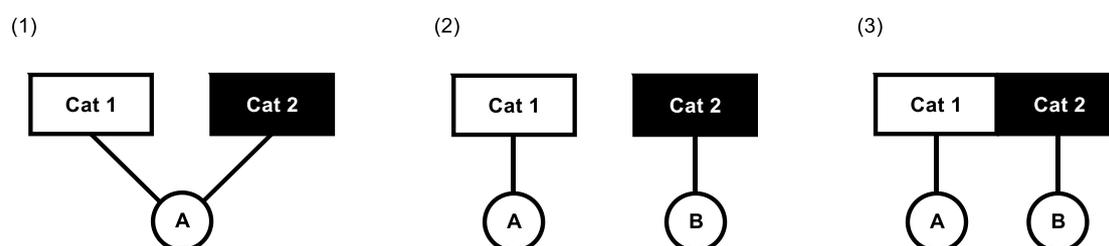


Figure I-1 : systèmes catalytiques multi-centre

Il existe de manière très générale deux grands modes d'activation possible avec les systèmes multi-centres (Figure I-1): (1) l'activation d'un même substrat par les deux centres ou (2) l'activation d'un substrat différent par chaque centre.^{1,2} Lorsque les deux centres catalytiques sont réunis sur une seule et même molécule le catalyseur alors formé est dit « multifonctionnel » (Figure I-1 (3)). L'aldolase de classe II est un exemple de catalyseur naturel multifonctionnel. Cette enzyme permet de catalyser la réaction de formation du D-fructose-1-phosphate à partir du D-glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone phosphate et inversement.³

¹ E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985–13011

² J. Huang, G. F. Swiegers, in *Mech. Catal.* (Ed.: G.F. Swiegers), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2008**, pp. 219–266.

³ W.-D. Fessner, A. Schneider, H. Held, G. Sinerius, C. Walter, M. Hixon, J. V. Schloss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2219–2221.

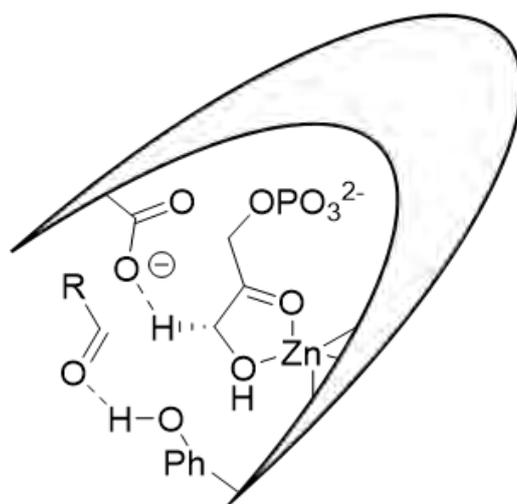


Figure I-2 : mode d'action de l'aldolase de classe II.

Cette enzyme présente 3 centres différents lui permettant d'interagir avec les substrats pour catalyser la réaction : (1) un centre de type acide de Lewis grâce au zinc, (2) un centre de type acide de Brønsted grâce à un phénol et (3) un centre de type base de Brønsted avec l'assistance d'un groupement carboxylate (Figure I-2). Ces nombreuses interactions permettent à l'enzyme de synthétiser quantitativement et énantiosélectivement le produit désiré. Dans cet exemple, les différents centres d'activation sont tous réunis sur un seul catalyseur, cette enzyme est donc un catalyseur dit « multifonctionnel ». Lorsque ces différents centres agissent de concert pour activer un substrat, on parle de catalyse coopérative. Il existe cependant des réactions mettant en jeu deux catalyseurs différents ne possédant chacun qu'un seul centre d'activation. Les différents catalyseurs, dans un cas comme dans l'autre, peuvent être de nature identique ou différente. C'est-à-dire que les deux peuvent être des molécules organiques ou des complexes métalliques mais également être une combinaison des deux. Il émerge alors trois grandes classes de catalyse coopérative, une pour chacun des trois cas et de nombreux systèmes ont été développés pour chacun des cas.⁴ Seulement quelques exemples représentatifs seront décrits ici pour chaque système.

⁴ R. Peters, Ed., *Cooperative Catalysis: Designing Efficient Catalysts for Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015.

4. Coopérativité métal-ligand

En catalyse organométallique classique, les ligands étaient exclusivement utilisés pour moduler les propriétés stériques et électroniques du métal jusqu'à ce que le concept de ligand non-innocent commence à émerger à la fin des années 90. Cette terminologie fut introduite par Jørgensen en 1966.¹² Un ligand est qualifié de rédox non-innocent lorsqu'il ne permet pas de déterminer de façon claire le degré d'oxydation du centre métallique. L'un des premiers exemples fut décrit en 1885 par Butin.¹³

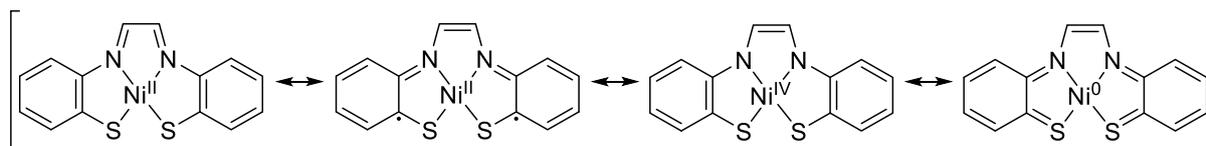


Figure I-5 : formes limites d'un complexe de nickel coordonné par un ligand non-innocent.

Le complexe de nickel développé est tétra-coordiné par un ligand de type N_2S_2 avec un système π délocalisé sur l'ensemble de la molécule (Figure I-5). Cette délocalisation a pour effet de ne pas permettre la détermination de manière univoque du degré d'oxydation du nickel. 4 formes limites peuvent être écrites, deux d'entre elles sont des complexes de nickel (II), une un complexe de nickel (IV) et la dernière un complexe de nickel (0). La dénomination de « ligand non-innocent » est donc généralement attribuée à des ligands capables de transférer des électrons vers/depuis le centre métallique. Les complexes formés avec ces ligands sont appelés « rédox non-innocent ». Un autre type de non-innocence est la non-innocence « chimique ». Dans le cadre de ces ligands, le degré d'oxydation du métal peut être déterminé sans ambiguïté. Cependant les ligands sont acteurs lors du processus d'activation du substrat et sont donc chimiquement modifiés lors de la réaction. En fin de processus, ils retrouvent leur structure originelle. Il convient mieux de nommer ces derniers « ligands chimiquement coopératifs ». Ces modifications chimiques sont généralement de type protonation/déprotonation. Quelle que soit le type de ligand employé, au cours du processus ce dernier et le métal agissent, dans la plupart des cas, en synergie pour faciliter la réaction

¹² C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.

¹³ E. K. Beloglazkina, A. A. Moiseeva, A. A. Chizhevskii, B. N. Tarasevich, N. V. Zyk, K. P. Butin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1990–2004.

chimique. De nombreux livres et revues sont consacrés à ce type de catalyseurs.^{14,15} Ici, seulement quelques exemples seront présentés pour chaque type de ligand et nous nous intéresserons plus particulièrement aux ligands de type « chimiquement » coopératif.

a. Ligand rédox non-innocent

Les ligands rédox coopératifs peuvent être vus comme des réservoirs à électrons capables de se vider ou de se remplir en fonction de la demande électrochimique de l'étape élémentaire. Ces ligands sont généralement employés avec les métaux de transitions de la première période. En effet, ces derniers sont plus sujets aux processus mono-électronique mais associés à des ligands rédox non-innocents peut permettre ainsi de promouvoir des réactions à deux électrons.

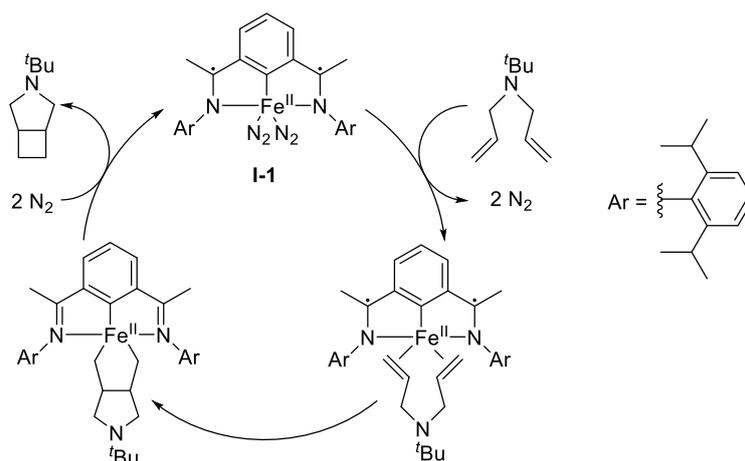


Schéma I-6 : cycloaddition [2+2] catalysée par le complexe de fer développé par Chirik.

Un des exemples les plus remarquables dans ce domaine est le complexe de fer développé par Chirik.¹⁶ Le complexe formel de Fe(0) préparé avec le ligand pyridine-diimine (dpi) est en fait un complexe de Fe(II). Deux électrons du Fe(0) sont transférés vers le ligand pour former le ligand dpi²⁻ et générer ainsi une espèce active en catalyse (I-1) (Schéma I-6). Cette espèce est notamment capable de catalyser des réactions de cycloaddition de type [2+2].¹⁷ Au cours

¹⁴ M. Trincado, H. Grützmacher, in *Coop. Catal.*, Wiley-Blackwell, **2015**, pp. 67–110.

¹⁵ J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.

¹⁶ S. C. Bart, K. Chłopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912.

¹⁷ M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340–13341

du processus, le ligand coopératif permet au fer de rester constamment au degré d'oxydation II. Après la coordination du diène au centre métallique, les deux électrons requis pour réaliser le couplage oxydant C-C sont fournis par le ligand et quand l'élimination réductrice a lieu, les deux électrons restant sur le métal sont transférés vers le ligand.

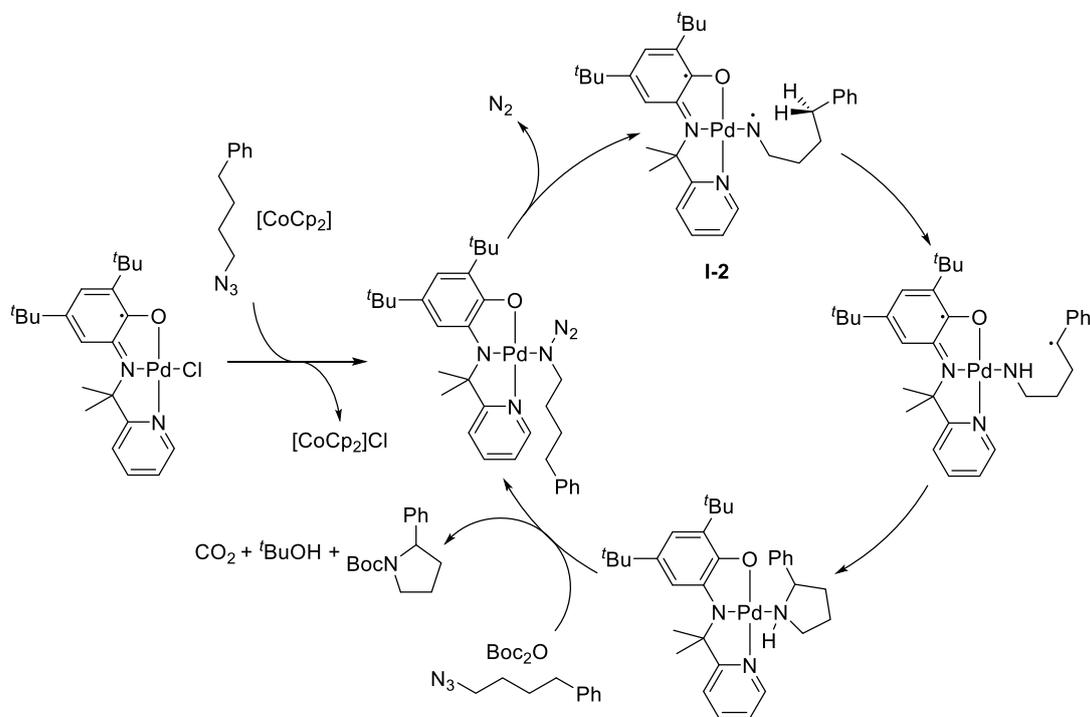


Schéma I-7 : cycle catalytique proposé pour la C(sp³)-H amination avec le complexe développé par van der Vlugt.

L'utilisation de ligands rédox non-innocents n'est pas exclusivement réservée aux métaux de la première période. Le complexe de palladium développé par van der Vlugt constitue un exemple impliquant un ligand rédox actif employé avec un métal de la deuxième période.^{18,19} Basé sur un ligand pince avec un bras phénolate, et un palladium (II), ce dernier permet *via* des transferts mono-électroniques l'amination intramoléculaire de liaison C(sp³)-H à partir d'azotures (Schéma I-7). Lors de la première étape du cycle catalytique, un transfert mono-électronique a lieu du ligand vers le substrat coordonné au centre métallique, permettant ainsi de favoriser le départ d'azote. Le complexe I-2 ainsi généré est un di-radical, avec un radical centré sur le ligand pince et le second sur l'azote du substrat. Le nitrene peut ensuite abstraire un hydrogène de la chaîne alkyle du ligand générant un radical carbo-centré. Un transfert mono-électronique de l'azote du substrat vers le complexe va alors permettre aux radicaux

¹⁸ D. L. J. Broere, B. de Bruin, J. N. H. Reek, M. Lutz, S. Dechert, J. I. van der Vlugt, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11574–11577.

¹⁹ D. L. J. Broere, N. P. van Leest, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8603–8611.

carbo-centré d'attaquer le doublet non liant de l'azote pour conduire à l'amination de ce dernier. Comme lors de l'exemple précédent, au cours de la réaction, le degré d'oxydation du métal reste inchangé, formellement Pd (II).

Au cours de ces processus, les ligands redox non-innocents ne sont pas impliqués chimiquement lors de la transformation. Aucune liaison n'est créée ou cassée sur ces derniers. Ces ligands sont acteurs dans le processus par transfert d'électrons.

b. Ligand chimiquement coopératif

Les ligands dits « chimiquement » coopératifs, contrairement aux ligands rédox coopératifs, sont modifiés structurellement au cours de la réaction. Cette modification entraîne la création/la rupture de nouvelles liaisons au sein du ligand. La synergie entre le centre métallique et le ligand permet d'accéder à de nouvelles réactions, grâce notamment à l'activation de liaisons fortes dans des conditions douces. Ces complexes peuvent être classés en trois catégories : (1) les complexes dont l'atome actif du ligand coopératif est directement coordonné au métal, (2) les complexes qui permettent l'activation du substrat via un processus d'aromatisation/désaromatisation du ligand et (3) les autres types de ligands chimiquement coopératifs.

i. Coopérativité métal-ligand M-X

La famille des complexes organométalliques jouissant d'une coopérativité « directe » de la liaison M-X la plus connue est certainement celle composée par les complexes développés par Noyori.²⁰

²⁰ H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1703–1707.

se déshydrogène alors pour reformer l'espèce active du cycle catalytique (I-9). Ce mécanisme est donc similaire aux deux autres que nous avons vu et ces trois complexes sont tous mis en jeu dans des processus d'hydrogénation/déshydrogénation.

Un complexe original du point de vue de sa réactivité est le complexe de palladium développé par Vigalok. En effet, ce dernier, en plus d'être l'un des rares exemples de complexes chimiquement coopératifs impliquant le palladium, permet de faire des couplages carbone-carbone grâce à une aromatisation/désaromatisation du ligand.³⁷

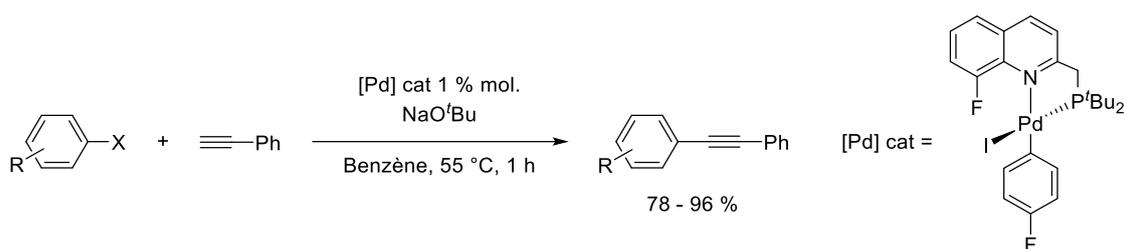


Schéma I-22 : réaction de couplage de Sonogashira catalysée par le complexe développé par Vigalok.

Le complexe employé est un complexe de palladium (II) à 16 électrons de valence (Schéma I-22). Comme pour les trois autres exemples précédents, le ligand s'aromatise et se désaromatise au cours du processus catalytique. Ce complexe permet de réaliser des couplages de type Sonogashira en s'affranchissant du co-catalyseur métallique de cuivre. Une base plus forte est cependant requise.

³⁷ A. Scharf, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 967–970.

La catalyse coopérative, une synergie très positive !

Résumé Dans un contexte de réduction de consommation énergétique, la catalyse apparaît comme un enjeu majeur permettant des transformations dans des conditions plus douces. Elle intervient aussi dans les mécanismes fondamentaux de la vie au travers des enzymes. Les chimistes se sont ainsi inspirés des enzymes pour concevoir des complexes catalytiques encore plus efficaces, reposant sur la coopérativité entre le métal central et son environnement immédiat, à savoir ses ligands, chacun jouant un rôle essentiel dans le mécanisme catalytique.

Mots-clés **Catalyse homogène, coopérativité métal-ligand, multi-coopérativité, complexe pince, palladium.**

Abstract **Cooperative catalysis, a very positive synergy!**

In a context of reducing energy consumption, catalysis appears to be a major issue allowing transformations under gentler conditions. It also intervenes in the fundamental mechanisms of life through enzymes. Chemists have thus taken inspiration from enzymes to design even more efficient catalytic complexes, based on the cooperativity between the central metal and its immediate environment, namely its ligands, each playing an essential role in the catalytic mechanism.

Keywords **Homogeneous catalysis, metal-ligand cooperativity, multi-cooperativity, pincer complex, palladium.**

La catalyse, un pilier du monde moderne et de la nature

La catalyse est impliquée à un moment donné dans la chaîne de production de 80 % des produits manufacturés. Que ce soit dans le raffinage du pétrole, le transport, l'alimentation, la pharmacie, les plastiques (et bien plus encore), on estime que les processus catalysés contribuent jusqu'à 30 % du PIB mondial, ce qui constitue un enjeu majeur de notre monde moderne [1]. La catalyse avec des métaux de transition, en particulier les métaux du groupe 10 (nickel, palladium, platine) a révolutionné la chimie de synthèse. Ces métaux sont notamment utilisés en catalyse homogène avec des ligands qui modulent les propriétés du métal pour atteindre l'activité et la sélectivité souhaitées [2-3]. Dans la nature et les systèmes biologiques, la catalyse est principalement le fait d'enzymes. Il s'agit de protéines dotées de structures 3D complexes possédant, au sein d'une poche, un environnement spécifique

favorisant la réaction (remarque : la poche enzymatique peut se déformer en fonction du milieu et des conditions), l'ensemble étant considéré comme le site actif.

En prenant pour exemple la lactate racémase – enzyme dont la capacité de racémisation de l'acide lactique joue un rôle important dans de nombreux micro-organismes (*figure 1*) –, on remarque que le positionnement des différents acides aminés (appelés résidus et représentés en rouge au sein de la *figure 1*) confère à chacun un rôle bien défini. La glutamine Gln295 et la lysine Lys298 permettent le bon positionnement du substrat DL-lactate par une interaction avec le groupe carboxylate de celui-ci. Les histidines His108/174 favorisent la déprotonation du groupe hydroxyle du DL-lactate, déclenchant un transfert d'hydrure du substrat vers l'atome de carbone coordonné au nickel [4]. Le pyruvate ainsi formé est ensuite susceptible de réagir avec l'hydrure sur les deux faces du groupe carbonyle. Ainsi, le D (ou L)-lactate énantiopur est converti en mélange racémique.

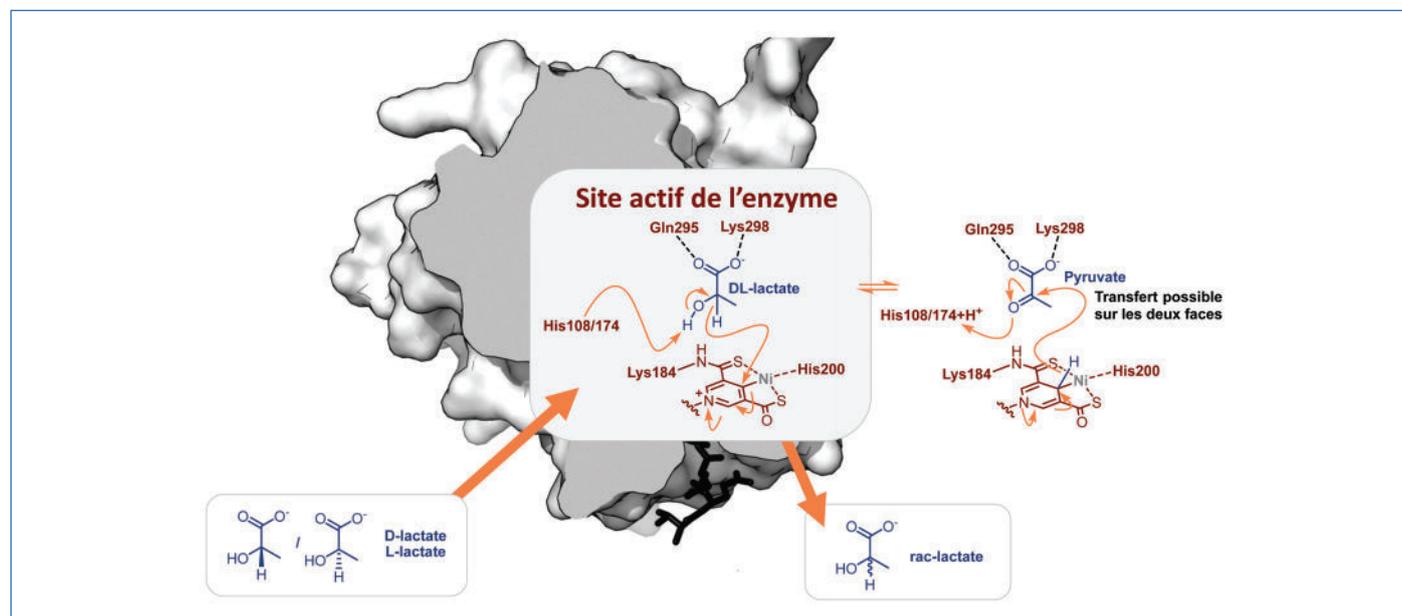


Figure 1 - Illustration du mode d'action du site actif de l'enzyme lactate racémase. (Image d'enzyme extraite de Wikipédia sous licence Creative Commons).

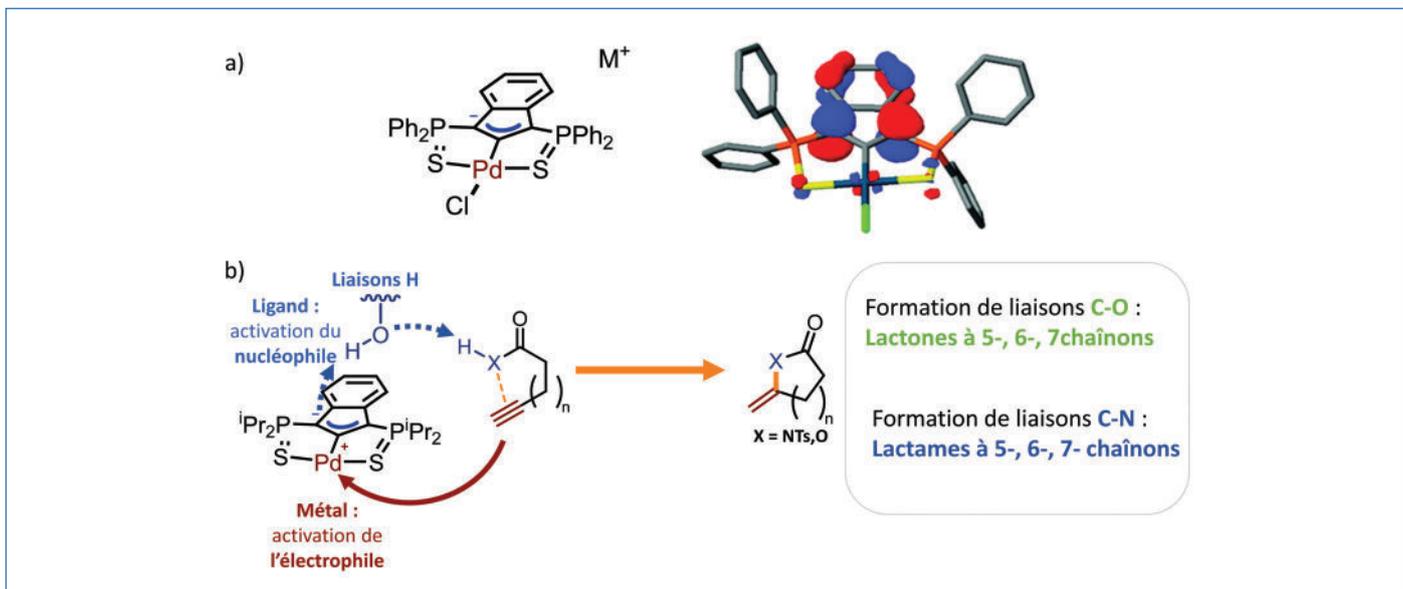


Figure 2 - a) Complexe pince de palladium (à gauche) et représentation de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée. On remarque ici (à droite) les lobes en positions C1 et C3. b) Application en catalyse du complexe dans le cadre de réactions de cycloisomérisation.

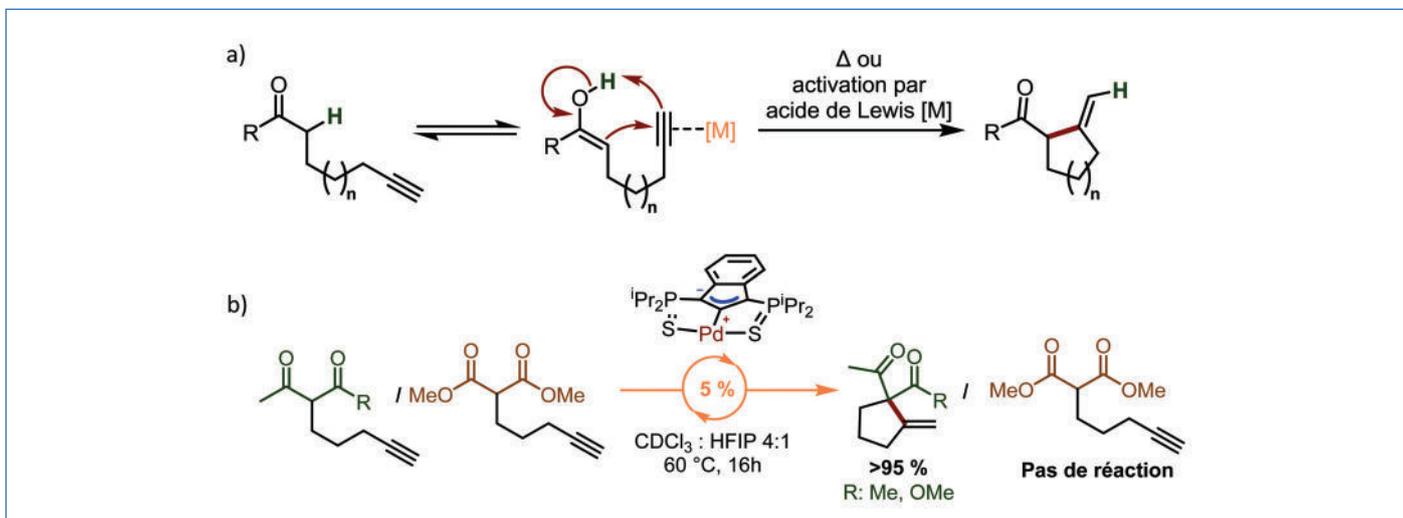


Figure 3 - a) Schéma réactionnel général de la réaction de Conia-ène. b) Complexe de palladium non innocent appliqué à la cycloisomérisation de céto-esters et dicétones. Le rendement est déterminé ici par RMN ^1H en utilisant le 1,2,4,5-tétraméthylbenzène comme standard interne.

C'est ce mode d'action au sein de l'enzyme, où plusieurs sites agissent de concert, qui a inspiré les chimistes pour développer des ligands qui ne font pas que « simplement » moduler les propriétés stéréoelectroniques du métal, mais jouent également un rôle chimique au sein du cycle catalytique : on appelle cela la coopérativité métal-ligand (« metal-ligand cooperativity », MLC) [5-6]. Il est intéressant de noter que, jusqu'à présent, le ruthénium et l'iridium sont les métaux prédominants en MLC et, malgré leur prévalence en catalyse, les métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) ont été peu explorés.

La catalyse coopérative avec les métaux du groupe 10 : une approche originale et prometteuse

Dans ce contexte, l'équipe LBPB (Ligands bifonctionnels et polymères biodégradables) du LHFA (Laboratoire hétérochimie fondamentale et appliquée) a introduit un complexe original de palladium (et de platine) basé sur un squelette indènediide [7]. Le ligand est lié au métal par l'atome de carbone (position C2) ainsi que par deux bras thiophosphinoyl

(fonction P=S, figure 2) : on parle ici de ligand pince. L'originalité de ce système réside en son caractère bifonctionnel avec la combinaison d'un métal acide de Lewis et d'un site basique sur ligand. En effet, la position C1 (ou C3 par mésomérie) sur le cycle à cinq carbones du ligand est particulièrement riche en électrons, comme illustré sur la représentation de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, HOMO (figure 2a). Ainsi, le ligand est capable d'activer des pro-nucléophiles par déprotonation, alors que le centre métallique est capable d'activer des électrophiles par activation π (figure 2b). L'ajout de donneurs de liaisons hydrogène adaptés (figure 2b, en bleu) comme le 4-nitrocatechol, ou 1,2,3-benzène-triol, a permis de révéler la capacité particulièrement intéressante de ce système à catalyser la formation de lactones (formation d'une liaison C-O) et lactames (formation d'une liaison C-N) par cycloisomérisation à partir d'acides alcynoïques ou de N-tosyl alcynylamides [7-8].

Dans le cadre de cette thèse, le premier objectif était d'élargir cette réactivité à la formation de liaisons C-C, une application rare en MLC. Pour y parvenir, la réaction de Conia-ène a été identifiée comme une réaction pertinente (figure 3a) [9].

Il s'agit aussi d'une réaction de cycloisomérisation dont l'intérêt synthétique a été longuement limité par les conditions rigoureuses nécessaires (température de réaction souvent supérieure à 250 °C). La récente émergence de conditions catalytiques plus douces a ravivé l'intérêt pour cette réaction, mais les systèmes existants sont tout de même peu nombreux et limités en termes de substrats. Il était donc intéressant d'explorer un système coopératif pouvant relever les défis proposés par cette réaction [9].

En utilisant un donneur de liaisons hydrogène adapté (l'hexafluoroisopropanol HFIP), la cyclisation des motifs dicéto- et céto-esters dans des conditions relativement douces (60 °C) a été réalisée, mais les substrats de type diester restent inaccessibles (figure 3b). Cette différence de réactivité peut être expliquée en comparant les pKa des couples substrats/énolates des partenaires (dicéto- : 13,3 ; céto-ester : 14,2 ; diester : 16,4). Il est donc beaucoup plus délicat (environ mille fois !) de réaliser la déprotonation du substrat diester que celle du substrat dicéto-.

Pour promouvoir la réactivité des substrats de type diester, nous avons envisagé l'activation du dérivé carbonyle par un acide de Lewis (LA) dur. La combinaison d'acides de Lewis durs (pour l'activation du dérivé dicarbonylé) et mous (pour l'activation de l'alcyne) en réaction de Conia-ène a déjà été utilisée, en particulier avec les substrats dicéto- et céto-esters [9]. En revanche, la combinaison d'un acide de Lewis externe

et d'un système coopératif est rare dans la littérature (figure 4a).

Après un criblage d'additifs, Mg(OTf)₂ a été identifié comme particulièrement efficace et la cyclisation des motifs dicéto-, céto-ester et diester a été facilement réalisée dans des conditions douces à 25 °C. Avec ces nouvelles conditions, ce système catalytique a ensuite été utilisé pour d'autres substrats. La taille de cycle a pu être variée jusqu'à six, et même sept chaînons [10]. De plus, la cyclisation d'alcynes « internes » entraîne la formation d'alcènes avec une sélectivité (Z) complémentaire de celle des systèmes rapportés dans la littérature (E ou mélange Z/E). Cela est lié au mode d'action de ce catalyseur, reposant sur l'activation π (figure 4b, en rouge) contrairement à ceux d'autres systèmes décrits précédemment, certains impliquant une étape de carbométallation (figure 4b, en bleu) [9]. Ainsi, par son caractère général, son activité et sa sélectivité, le système multi-coopératif permet la synthèse de carbocycles et d'hétérocycles dans des conditions douces [10].

Pour généraliser un peu plus cette notion d'approche coopérative, un nouveau ligand pince a été conçu, mais qui possède cette fois-ci deux sites pouvant coopérer avec l'action du métal : l'un basé sur le phénomène d'aromatisation/désaromatisation du ligand par déprotonation du groupe méthylène (figure 5, à droite en vert), l'autre basé sur le caractère bifonctionnel de la liaison Pd-S – base de Lewis pour le soufre et

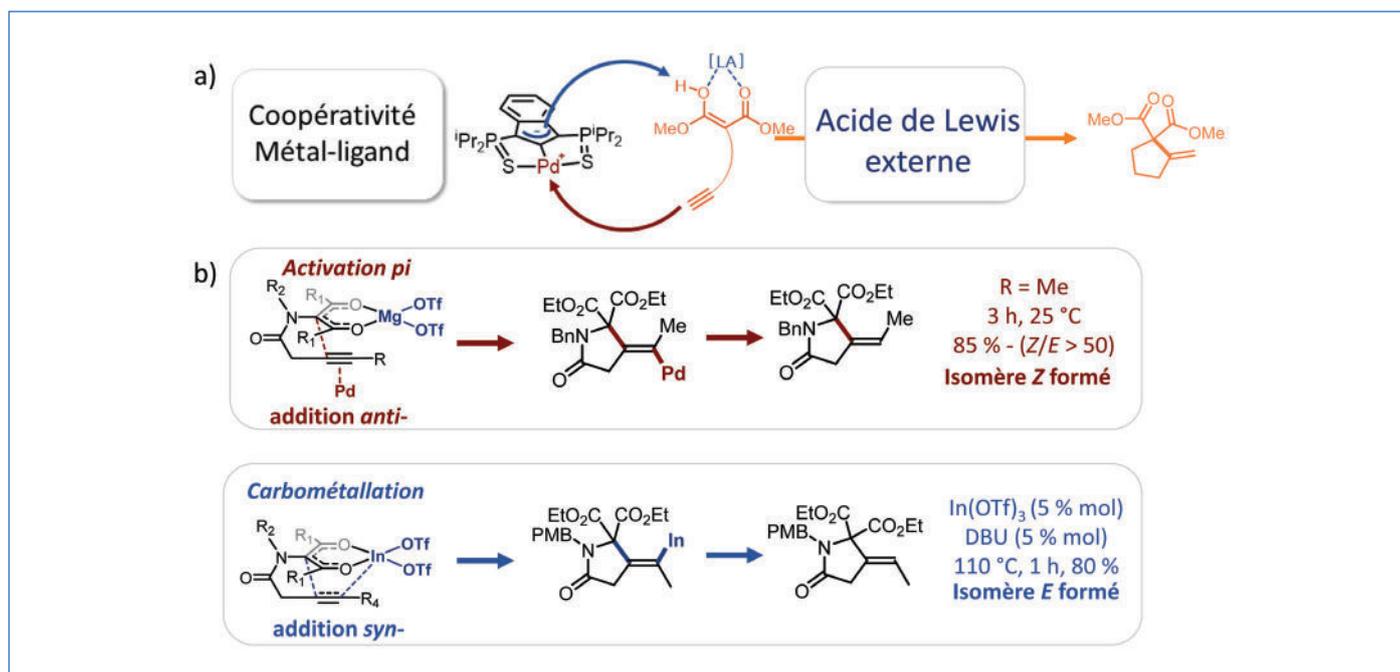


Figure 4 - a) Combinaison de la MLC avec un acide de Lewis (LA) externe dans le cadre du complexe indénédiide et de la réaction de Conia-ène. b) La différence de sélectivité des alcènes formés provient de la différence de mécanisme du catalyseur.

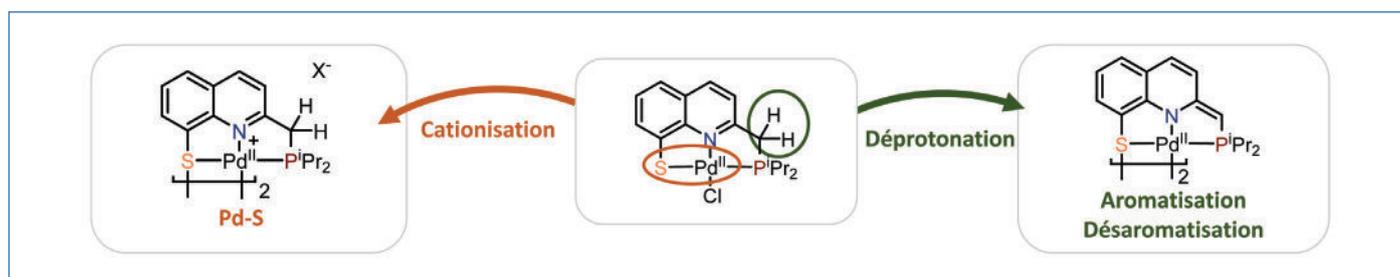


Figure 5 - Une plateforme commune pour deux modes de coopérativité.

acide de Lewis pour le palladium (*figure 5*, à gauche en orange) [11].

Intéressons-nous tout d'abord à l'espèce désaromatisée simplement générée par déprotonation (en présence de $t\text{BuOK}$) qui a été caractérisée notamment par RMN et DRX (*figure 5*, à droite en vert). Dans un premier temps, l'objectif était de prouver le caractère non innocent du ligand par des réactions stœchiométriques pour, ensuite, caractériser les espèces formées, en comprendre les mécanismes et aller vers l'utilisation en catalyse. Ainsi, en présence de *p*-méthoxyphénylacétylène, l'activation C-H de l'alcyne par le complexe restaure l'aromatisme du ligand avec formation d'un complexe palladium-alkynyl, caractérisé également par RMN et DRX (*figure 6a*).

Après avoir prouvé le caractère non innocent du ligand, le comportement en catalyse de ce complexe a ensuite été étudié pour la déshydrogénation des amine-boranes. Lors

de ces travaux de recherche, un exemple rare de complexe de palladium hydruure portant un atome d'hydrogène acide au sein d'un ligand non innocent a été isolé et caractérisé, mettant en avant le caractère bifonctionnel du complexe (*figure 6b*).

Afin d'explorer le second mode de coopérativité basé sur la liaison palladium-soufre, il a tout d'abord fallu « libérer » un site de coordination sur le métal. En présence d'un abstracteur d'halogène, notamment $\text{Na}(\text{BPhF})_4$, un complexe de palladium dicationique est obtenu (*figure 6*, à gauche) [12]. L'activation stœchiométrique de liaisons Si-H par ce complexe conduit à la formation de liaisons S-Si et Pd-H (*figure 7*). Cette coopérativité sans précédent avec le palladium a été ensuite appliquée à l'hydrosilylation catalytique d'alcynes aromatiques et aliphatiques (*figure 7*). On remarque ici que l'isomère résultant de l'*anti*-addition est majoritaire dans le cas du diphénylacétylène ($\text{R} = \text{Ph}$) alors que pour l'hex-3-yne ($\text{R} = \text{Et}$) l'isomère d'addition *syn*- est majoritaire.

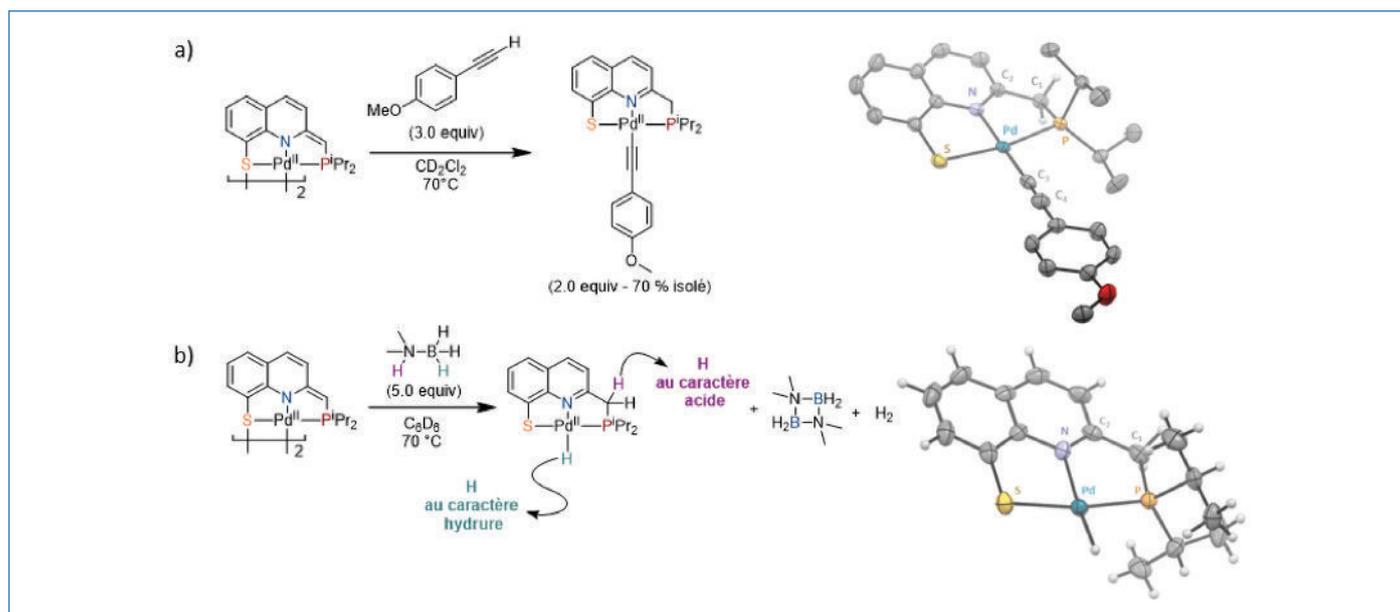


Figure 6 - a) Activation stœchiométrique de *p*-méthoxyphénylacétylène par le complexe de palladium désaromatisé et structure RX du complexe Pd-alkynyl résultant. b) Déshydrogénation catalytique de la diméthylamine borane par le complexe désaromatisé et structure RX du complexe aromatisé Pd-H résultant. Dans les deux cas, l'utilisation de solvants deutérés (CD_2Cl_2 et C_6D_6) permet le suivi de la réaction par RMN ^1H .

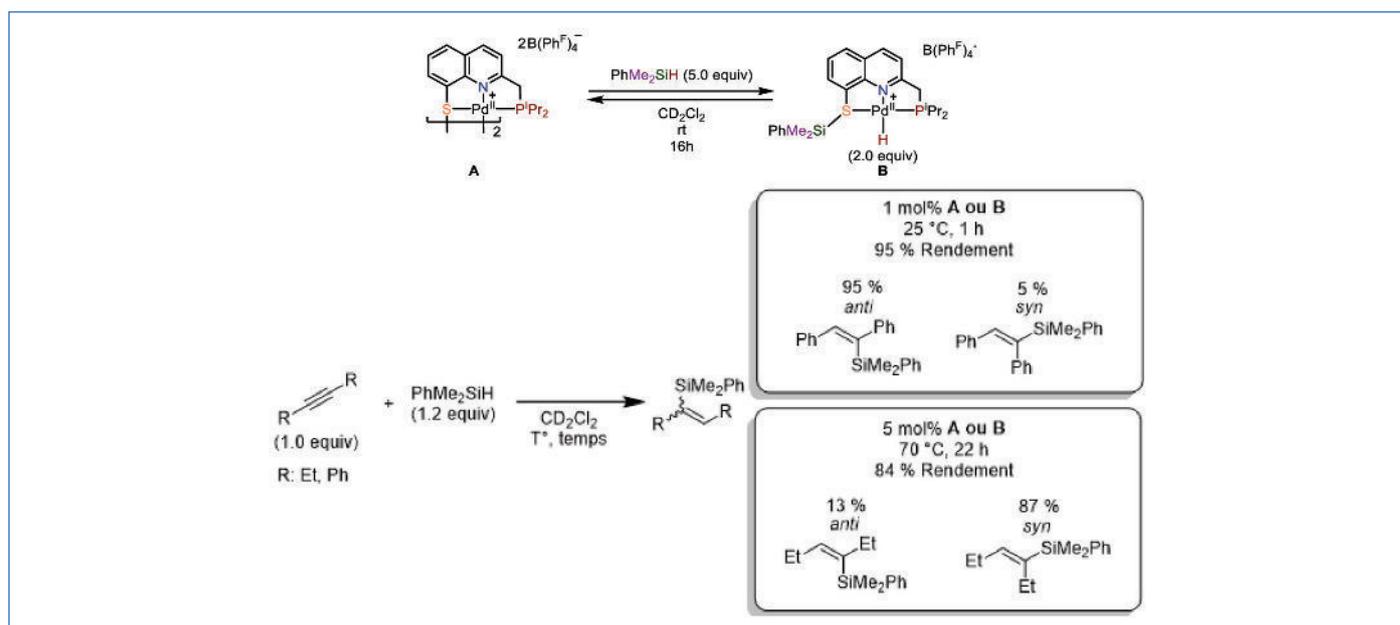


Figure 7 - Activation stœchiométrique de diméthylphénylsilane par coopérativité Pd-S et application à l'hydrosilylation catalytique d'alcynes.

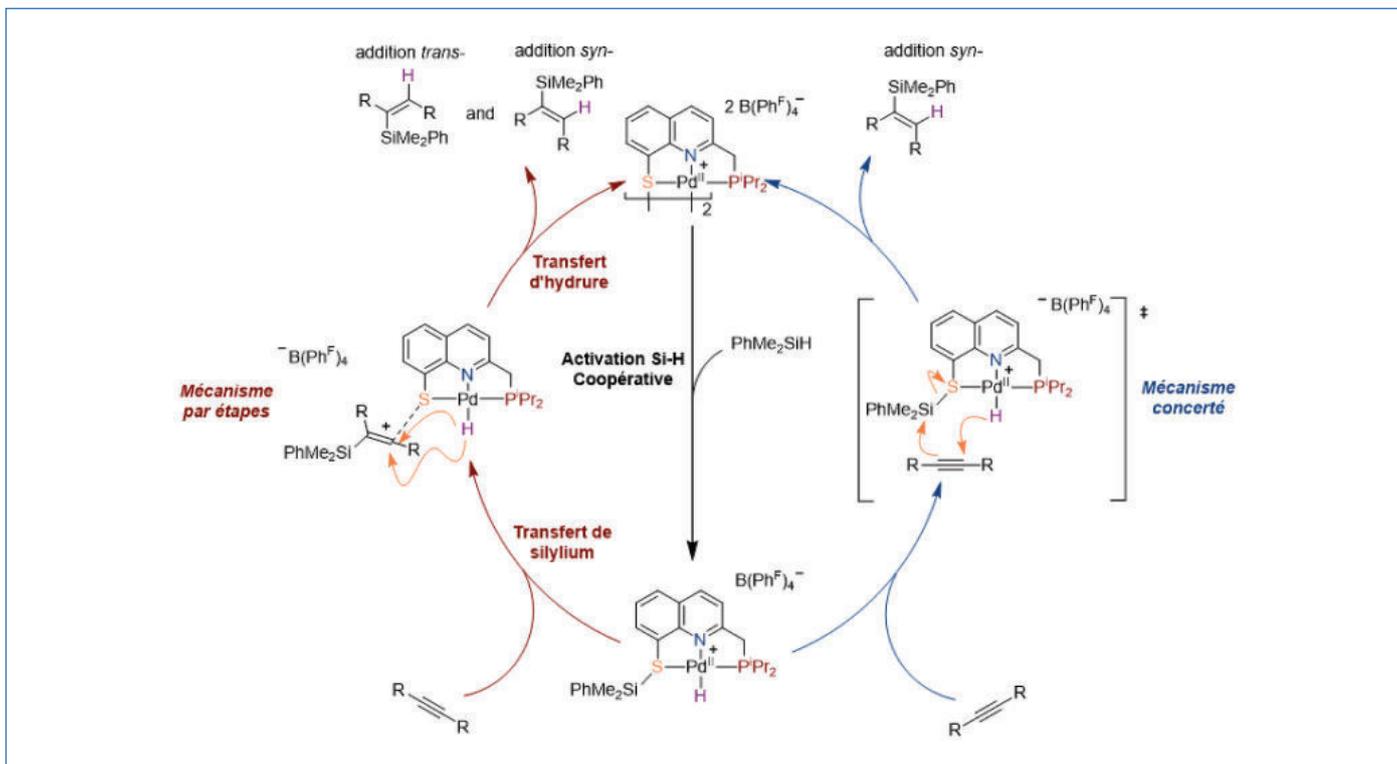


Figure 8 - Mécanismes concerté et par étapes proposés pour l'hydrosilylation catalytique par le complexe cationique de palladium, expliquant la différence de stéréochimie des produits d'hydrosilylation.

Il est intéressant de noter que les mécanismes usuels d'hydrosilylation avec le palladium (Chalk-Harrod et Chalk-Harrod modifié) [13] sont tous deux basés sur une étape élémentaire d'insertion d'alcyne qui est *syn*-sélective, et ne permettent pas d'expliquer la formation du produit d'hydrosilylation *anti*-. Un mécanisme alternatif a ainsi été proposé pour interpréter cette différence de sélectivité (figure 8). Après l'activation Si-H par le complexe, le transfert peut se faire de manière concertée (figure 8, à droite en bleu), comme c'est principalement le cas pour l'hex-3-yne, résultant en la formation majoritaire du produit d'addition *syn*-. Par ailleurs, le transfert peut se faire par étape avec un premier transfert de silylium formant un carbocation vinylique stabilisé qui est capable de former le produit d'addition *syn*- et *anti*- en réagissant avec le complexe Pd-H par les deux faces (figure 8, à gauche en rouge).

Lors de ces travaux de recherche, nous avons étendu les frontières de la coopérativité métal-ligand en l'associant à un acide de Lewis dur ($\text{Mg}(\text{OTf})_2$) pour la création de liaisons C-C. Pour aller plus loin, un nouveau ligand a été introduit présentant deux modes de coopérativité (l'un basé sur l'aromatisation/désaromatisation et l'autre sur la liaison Pd-S). La coopérativité a été démontrée au travers de réactions stœchiométriques et catalytiques. Dans le cadre de l'hydrosilylation d'alcyne, le système coopératif apporte même une diversité mécanistique par rapport aux systèmes connus. À ce jour, le mode d'action de ces complexes continue d'être exploré au sein du laboratoire, mais il est d'ores et déjà certain que l'approche coopérative offre un potentiel prometteur dans le développement de réactions catalytiques efficaces et originales.

[1] C.R. Catlow, M. Davidson, C. Hardacre, G.J. Hutchings, Catalysis making the world a better place, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2016**, 374, 20150089.

[2] P. Ruiz-Castillo, S.L. Buchwald, Applications of palladium-catalyzed C–N cross-coupling reactions, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 12564–649.

[3] P.D. Johnson, J.H. Sohn, V.H. Rawal, Synthesis of C-15 vindoline analogues by palladium-catalyzed cross-coupling reactions, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71(20), p. 7899–902.

[4] T. Xu *et al.*, Nickel pincer model of the active site of lactate racemase involves ligand participation in hydride transfer, *PNAS*, **2017**, 114(6), p. 1242–45.

[5] Y. Mum, D. Czarkle, Y. Rahamlm, Y. Shvo, (Cyclopentadienone)ruthenium carbonyl complexes—a new class of homogeneous hydrogenation catalysts, *Organometallics*, **1985**, 4(8), p. 1459–61.

[6] J.R. Khusnutdinova, D. Milstein, Metal-ligand cooperation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 12236–273.

[7] P. Oulié *et al.*, The 2-indenylidene chloropalladate $\{\text{PdCl}[\text{Ind}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\}(\text{nBu}_4\text{N})$: a versatile pincer complex with “innocent” and “noninnocent” behavior, *Organometallics*, **2011**, 30, p. 6416–22; N. Nebra *et al.*, Metal-ligand cooperation in the cycloisomerization of alkynoic acids with indenediide palladium pincer complexes, *ACS Catal.*, **2013**, 3(12), p. 2930–34; N.A. Espinosa-Jalapa *et al.*, Enhanced catalytic performance of indenediide palladium pincer complexes for cycloisomerization: efficient synthesis of alkylidene lactams, *ACS Catal.*, **2014**, 4(10), p. 3605–11.

[8] J. Monot *et al.*, A case study of proton shuttling in palladium catalysis, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, p. 2179–87.

[9] D. Hack *et al.*, Catalytic Conia-ene and related reactions, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, p. 6059–93.

[10] A. Clerc *et al.*, Metal-ligand-Lewis acid multi-cooperative catalysis: a step forward in the Conia-ene reaction, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, p. 435–441.

[11] A. Clerc, Effets coopératifs avec les métaux du groupe 10 : catalyse multi-coopérative et ligands non-innocents, *Thèse de doctorat*, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2022**.

[12] A. Clerc *et al.*, Crystal structure of a dicationic PdII dimer containing a 2-[(diisopropylphosphanyl)methyl]-quinoline-8-thiolate pincer ligand, *Acta Cryst.*, **2022**, E78, p. 18–22.

[13] B. Marciniec, *Hydrosilylation a comprehensive review on recent advances*, Springer, **2009**.

Arnaud CLERC,
Chercheur au sein de la société X-Chem,
Montréal (Canada).

**Arnaud CLERC a reçu le prix de thèse 2023
de la division SCF Catalyse (DivCat).**

* arnaud_clerc@me.com



Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																														
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																														
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																														
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																														
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																														
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																														
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astaté	86 222 Rn Radon																														
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																			
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																			

(H Bépa, chimie PCSI)