



Université Claude Bernard



Ircelyon

INSTITUT DE RECHERCHES
SUR LA CATALYSE
ET L'ENVIRONNEMENT



Nouvelles voies réactionnelles en insertion des carbènes dans les liaisons N-H, C-H, Si-H et S-H en présence de complexes phtalocyanines

New pathways for carbene insertion into N-H, C-H, Si-H and S-H bonds catalyzed by phthalocyanine complexes

Situation du sujet

Les réactions de transfert des carbènes ont une importance fondamentale dans la synthèse organique [1] fournissant les produits de haute valeur ajoutée via la cyclopropanation des oléfines et l'insertion de carbènes dans les liaisons C-H, N-H et O-H à partir des précurseurs simples et accessibles. Ces réactions sont très efficaces en présence des complexes porphyriniques ou des enzymes qui forment les complexes carbènes permettant les réactions propres dans les conditions douces. Prof. Arnold a reçu un prix Nobel en chimie 2018 pour le développement de ces réactions à l'aide des enzymes modifiées [2].

Cependant, les porphyrines et les enzymes sont chères et difficilement accessibles à grande échelle. Il sera très intéressant de développer les catalyseurs plus accessibles et plus efficaces pour un large éventail de réactions. Dans ce contexte, les phtalocyanines (MPC), les analogues de porphyrines, sont facilement accessibles et peu chères, stables et largement utilisées en catalyse [3], à l'exception des réactions de transfert des carbènes. Le laboratoire a mis au point des catalyseurs très efficaces à base des MPC avec les propriétés catalytiques uniques [3]. Nos travaux récents montrent une réactivité de MPC sans précédents en réactions de transfert de carbène [4] en confirmant ainsi leur grand potentiel pour le développement de ces réactions.

Projet scientifique

Cette thèse portera sur le développement de nouvelles voies synthétiques via des réactions de transfert de carbène pour préparer les composés organiques élaborés à partir de précurseurs simples et disponibles. Le développement des catalyseurs à base de MPC passe par le changement de la structure. Une variation appropriée des métaux et des ligands doit permettre une modification des propriétés physicochimiques et surtout des propriétés catalytiques. Les réactions d'insertion de carbènes dans les liaisons N-H, C-H, Si-H et S-H catalysées par MPC seront étudiées. Une attention particulière sera portée aux études des mécanismes pour déterminer les paramètres structuraux qui définissent l'activité catalytique. Les études mécanistiques seront complétées par la détection et la caractérisation de espèces actives. Ces études permettront d'optimiser les catalyseurs à base de phtalocyanines en termes de leur activité et sélectivité. Une partie de ce projet sera développée en collaboration internationale.

Introduction

The carbene transfer reactions are of fundamental importance in organic synthesis [1] affording the compounds of high added value via cyclopropanation of olefins and creation of C-C, C-N, C-Si and C-S bonds starting from accessible simple precursors. These reactions are



Université Claude Bernard



Ircelyon

INSTITUT DE RECHERCHES
SUR LA CATALYSE
ET L'ENVIRONNEMENT



very efficient in the presence of porphyrin complexes or enzymes which generate carbene complexes providing clean reactions in mild conditions. Prof. Arnold was awarded by the Nobel Prize in Chemistry in 2018 for the development of these reactions using engineered enzymes [2]. However, the porphyrin complexes and enzymes are expensive and not really available at a large scale. It is highly desirable to develop more accessible and more efficient catalysts for a variety of the carbene insertion reactions. In this context, phthalocyanine complexes (MPc), the analogues of porphyrins, are readily available, cheap, stable and widely used in catalysis [3] excepting carbene insertion reactions. Our group has developed very efficient catalysts based on MPc showing unique catalytic properties in many reactions [3]. Our recent studies also show unprecedented reactivity of MPc in the carbene transfer reactions [4] thus confirming their great promise for development of these useful reactions.

Scientific Project

This thesis project will include the development of novel synthetic routes for the preparation of elaborated organic compounds starting from available simple precursors using carbene transfer reactions. The tuning of the MPc structure should influence their physico-chemical and hence catalytic properties. Thus, the appropriate variation of metal and modification of phthalocyanine ligand should provide even more efficient catalysts which will be evaluated in the insertion of carbenes into N-H, C-H, Si-H and S-H bonds. A particular attention will be devoted to the mechanistic studies in order to determine the structural parameters which govern the catalytic properties. This will be completed by the detection and spectroscopic characterization of the active species. These studies should result in the optimization of the phthalocyanine-based catalysts in terms of their catalytic activity and selectivity. A part of this project will be carried out within international collaboration program.

Research team : C'Durable

Supervisor: Dr. A. B. Sorokin, 04 72 44 53 37, alexander.sorokin@ircelyon.univ-lyon1.fr

Co-supervisor: Dr. P. Afanasiev, 04 72 44 54 66, pavel.afanasiev@ircelyon.univ-lyon1.fr

Desirable profil: Engineer or Master 2. Competence in Organometallic chemistry and Catalysis

- [1] C. Damiano, P. Sonzini, E. Gallo. Iron catalysts with N-ligands for carbene transfer of diazo reagents. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 4867-4905. [2] F.H. Arnold. Directed evolution: bringing new chemistry to life. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4143-4148. [3] a) A.B. Sorokin. Metal phthalocyanine complexes in catalysis. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 8152-8191; b) P. Afanasiev, A.B. Sorokin. μ -Nitrido diiron macrocyclic platform: particular structure for particular catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 583-593. [4] A. P. Kroitor, A. A. Dmitrienko, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, A. B. Sorokin. Substitution pattern in ruthenium octa-n-butoxyphthalocyanine complexes influence their reactivity in N-H carbene insertions. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 69-74.