



Mercredi 17 Septembre 2014

Mini-symposium
***Laboratoire de Chimie et
Systémique Organo-Métalliques***
de l'Institut de Chimie de Strasbourg (UMR
7177)



10 :00

Salle des thèses du nouveau Patio
de l'Université de Strasbourg

Contact : djukic@unistra.fr

Illustrations du rôle de la photo-activation en luminescence et en catalyse par des outils quantiques

Karine Costuas

*Institut Sciences Chimiques de Rennes, CNRS, Université de Rennes 1
kcostuas@univ-rennes1.fr*

De nombreux phénomènes se produisant à l'état excité sont difficiles à expliquer en raison du manque de données expérimentales lié à la difficulté de caractériser les espèces intermédiaires de temps de vie court impliquées dans les processus. La plupart des interprétations de la littérature sont basées sur des analogies probables à des systèmes plus simples, ou déduites de postulat comme celui de Kasha-Vavilov. L'émergence d'expériences spectroscopiques résolues en temps permet d'accéder maintenant à des informations sur les phénomènes de dé-excitation, amenant à reconsidérer les mécanismes de photo-induction communément admis dans la littérature. Les calculs quantiques se révèlent être très complémentaires à ces mesures pour une description affinée des phénomènes photo-induits. Dans le domaine de la chimie inorganique, les méthodes basées sur la DFT et la TD-DFT (ou TDA) restent les méthodes de choix pour ces études malgré leurs défauts maintenant bien connus et documentés. Les exemples présentés montreront que cette combinaison expérience-théorie peut fournir des informations précieuses pour comprendre les conséquences de l'excitation par la lumière. L'exemple de la dimérisation photocatalytique de l' α -méthylstyrène par un complexe binucléaire ruthénium-palladium sera détaillé.¹ D'autre part, les propriétés de fluorescence inhabituelles d'une famille de rhodacyclopentadiène seront décryptées.²

1. (a) A. Inagaki, S. Yatsuda, S. Edure, A. Suzuki, T. Takahashi, M. Akita, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2432. (b) K. Murata, A. Inagaki, A. Munetaka, J.-F. Halet, K. Costuas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8030.
2. A. Steffen, M. G. Tay, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, A. Beeby, K. Q. Vuong, X.-Z. Sun, M. W. George, T. B. Marder *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2349. (b) A. Steffen, K. Costuas, A. Boucekkine, M.-H. Thibault, A. Beeby, A. S. Batsanov, A. Charaf-Eddin, D. Jacquemin, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7055.



Laboratoire Hétérochimie
Fondamentale et Appliquée

hfa.ups-tlse.fr

UMR 5069

Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne
31062 TOULOUSE Cedex 9

Blanca Martín Vaca
Professeur Université Paul Sabatier
Equipe Ligands Bifonctionnels et Polymères Biodégradables LBPB
bmv@chimie.ups-tlse.fr
Tél. : 33 (0)5 61 55 77 37 – Fax : 33 (0)5 61 55 82 04

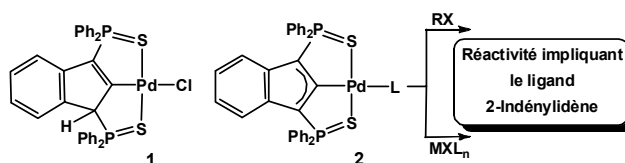
COMPLEXES PINCE 2-INDÉNYLIDÈNE : CARACTÈRE NON-INNOCENT ET COOPÉRATION LIGAND / MÉTAL EN CATALYSE

Le développement de ligands polyfonctionnels a permis la mise au point de catalyseurs organométalliques mettant en jeu une coopérativité métal/ligand.

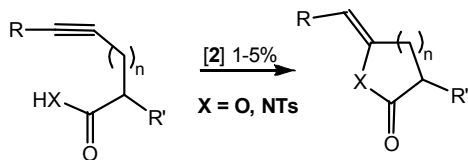
Dans ces systèmes, le ligand contribue non seulement à la modulation des propriétés stéréo-électroniques du centre métallique, mais aussi à l'activation d'un des substrats impliqués dans la transformation catalytique.¹ Différents modèles de systèmes catalytiques présentant une coopérativité métal/ligand ont été décrits, et on peut particulièrement citer les complexes pince à base du ligand non-innocent bispyridylbenzène qui ont permis le développement des transformations catalytiques originales grâce à un processus de desaromatisation / rearomatisation de la pyridine.²

Dans ce contexte, notre équipe a décrit récemment une famille de ligands pince incorporant des squelettes indène et indole portant deux groupements latéraux coordonnants en position 1,3. L'introduction

de ces groupements donneurs a permis de mettre en évidence des modes de coordination inédits pour le noyau indène (η^1 -2-indényle **1** et η^1 -2-indénediide **2**).³ Avec les complexes **2**, un caractère non-innocent du ligand 2-indénediide a été mis en évidence par réaction avec des électrophiles organiques et métalliques.⁴ Ce caractère non-innocent a été ensuite mis à profit dans le domaine de la catalyse sur



une transformation modèle, l'addition intramoléculaire d'acides carboxyliques ou tosylamides sur des alcynes conduisant à des lactones et lactames.⁵ Les résultats obtenus concernant le scope de cette réaction, ainsi que les études mécanistiques permettant de proposer une coopérativité ligand / métal seront détaillés lors de la présentation.



⁽¹⁾ a) J. I. Van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363; b) B. Askevild, H. W. Roesky, S. Schneider, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 307.

⁽²⁾ Gunanathan, C.; Milstein, D. *Science* **2013**, *341*, 249.

⁽³⁾ a) Oulié, P.; Nebra, N.; Saffon, N.; Maron, L.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3493. b) Nebra, N.; Lisena, J.; Saffon, N.; Maron, L.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8912.

⁽⁴⁾ a) Nebra, N.; Saffon, N.; Maron, L.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6378. b) Oulié, P.; Nebra, N.; Ladeira, S.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 6416. c) Nebra, N.; Ladeira, S.; Maron, L.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8474.

⁽⁵⁾ Nebra, N.; Monot, J.; Shaw, R.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2930