

Applications de lanthanides zéro-valents en chimie organique et organométallique : de la synthèse de complexes d'euporium divalents luminescents à l'activation C–F sélective

Dr. Florian JAROSCHIK, C.R. CNRS

Équipe AM2N Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés,
ICGM Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS, UM, ENSCM

Même si les lanthanides zéro-valents sont de très bons réducteurs avec un potentiel redox $E_0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}) = -2,2$ V, leur chimie est beaucoup moins développée que celle du magnésium qui possède un potentiel redox similaire. Pourtant, les lanthanides offrent la possibilité (i) de varier leur réactivité tout au long de la série grâce à la contraction lanthanidique, (ii) d'effectuer des réductions à deux ou trois électrons et (iii) de former des acides de Lewis forts (Ln^{3+}) qui peuvent intervenir dans des réactions consécutives.

Pendant les dix dernières années nous nous sommes intéressés à l'application de lanthanides pour la synthèse de complexes organométalliques avec des ligands cyclopentadiényles fortement encombrants, par simple transmétallation redox suivie d'un échange de ligands. Ceci a permis la synthèse de déca- et octaphénylmétallocènes divalents ainsi que de plusieurs complexes demi-sandwich.^[1] Les complexes d'euporium montrent des propriétés en luminescence très intéressantes. Lors de ces études nous avons également découvert une nouvelle voie d'activation C–F lors de la réaction d'ytterbium avec le pentafluorobenzène.

En chimie organique, nous avons pu montrer que l'association de lanthanides aux dichlorométallocènes du zirconium et du titane permet de synthétiser sélectivement des nouveaux hétérocycles phosphorés et de simplifier la procédure d'oléfination de groupements carbonyles d'après la méthode de Takeda.^[2] Très récemment, nous avons observé une activation sélective d'une seule liaison C–F d'un groupement CF_3 lié à un système diénique par des systèmes lanthanide/acide de Lewis.^[3] Les complexes intermédiaires du type ϵ,ϵ -difluorodiénylmétal réagissent avec des électrophiles pour former de nouvelles familles de difluoroalcènes de façon régio et diastéréosélective.

Références

- (a) G.B. Deacon, C.M. Forsyth, F. Jaroschik, P.C. Junk, D.L. Kay, T. Maschmeyer, A.F. Masters, J. Wang, L.D. Field, *Organometallics* **2008**, *27*, 4772–4778. (b) G.B. Deacon, F. Jaroschik, P.C. Junk, R.P. Kelly, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10655–10657. (c) G.B. Deacon, F. Jaroschik, P.C. Junk, R.P. Kelly, *Organometallics* **2015**, *34*, 2369–2377. (d) R.P. Kelly, T.D.M. Bell, R. P. Cox, D.P. Daniels, G.B. Deacon, F. Jaroschik, P.C. Junk, X.F. Le Goff, G. Lemerrier, A. Martinez, J. Wang, D. Werner, *Organometallics* **2015**, *34*, 5624–5636.
- (a) G. Bousrez, F. Jaroschik, A. Martinez, D. Harakat, E. Nicolas, X.F. Le Goff, J. Szymoniak, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10997–11004. (b) G. Bousrez, I. Déchamps, J.-L. Vasse, F. Jaroschik, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9359–9362.
- T. Kumar, F. Massicot, D. Harakat, S. Chevreux, A. Martinez, K. Bordolinska, P. Preethanuj, R. Kokkuvayil Vasu, J.-B. Behr, J.-L. Vasse, F. Jaroschik, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16460–16465.