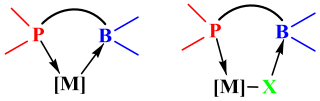
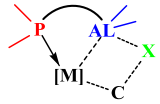
Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
WEB : http://hfa.ups-tlse.fr/LBPB/index_lbpb.htm
Equipe : Ligands Bifonctionnels et Polymères Biodégradables LBPB
Encadrants : G. Bouhadir et D. Bourissou
: UPS, 118 route de Narbonne, Bât 2R1, 2ème étage, 31062 Toulouse
Tél : 05 61 55 77 41 & 05 61 55 68 03
E-mail : lbpb@chimie.ups-tlse.fr

Complexes de dérivés ambiphiles : synthèse et applications

Un des axes de recherche de notre équipe concerne la chimie des dérivés ambiphiles (DA), composés combinant une base de Lewis et un acide de Lewis tels que les phosphines-boranes. La chimie de coordination des DA s'est révélée extrêmement riche et des modes de coordinations originaux, tels que les modes a et b, ont pu être mis en évidence.[1] Le sujet de thèse proposé ici vise à étudier les propriétés spécifiques des complexe de DA, en particulier les propriétés catalytiques, les propriétés optiques ou encore de nouvelles propriétés de coordination.



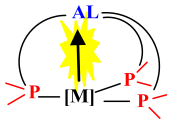
mode a *mode b*



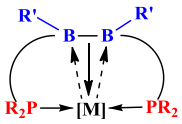
activation de liaison C-X

Le premier objectif consistera à tirer profit d'une coopérativité entre l'acide Lewis et le centre métallique pour activer des liaisons C-X (X = F, Cl , Br, …).[2] La capacité du site acide de Lewis (AL = B, Al…) à pré-coordiner les substrats halogénés sera mise à profit pour orienter et assister l'activation de liaisons C-X par le centre métallique. Une attention particulière sera portée aux questions de sélectivité.

Par ailleurs, nous avons démontré que certains complexes ayant une interaction M→B présentaient des propriétés optiques très particulières.[3] Ceci nous incite à évaluer d'une manière plus précise leurs propriétés photo-physiques, en particulier en émission. Le rôle de l'interaction M→B sera précisé pour différents métaux et nous chercherons à moduler les propriétés observées en jouant sur la nature de l'acide de Lewis (B, Ga, In…).



M = Ni, Pd, Pt, Cu
AL = B, Ga, In



complexe σ-BB

La synthèse et la coordination de nouveaux ligands ambiphiles de type diphosphines-diboranes seront également étudiées. Nous avons déjà montré la capacité des bras phosphine à supporter des coordinations inusuelles.[4] On se propose ici d'exploiter cette stratégie pour stabiliser et caractériser des complexes σ_{BB}. Malgré le développement important de la chimie de coordination du bore, les complexes σ-diboranes, postulés comme intermédiaires dans les diborations catalytiques, n'ont jamais été observés jusqu'à présent.

Le candidat / la candidate devra posséder de bonnes connaissances en chimie moléculaire. Une expérience en chimie organométallique et/ou en catalyse sera un atout supplémentaire. Motivation pour la recherche, curiosité et esprit d'équipe seront vivement appréciés. Merci d'adresser une lettre de motivation, un CV détaillé ainsi que les coordonnées (e-mail et/ou téléphone) d'une personne susceptible de donner une appréciation sur le candidat / la candidate.

NB : financement MESR acquis, début de thèse octobre 2013, inscription obligatoire sur le site de l'école doctorale avant le 23 avril (http://www.edsdm.ups-tlse.fr/).

---

[1] (*a*) A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 859; (*b*) G. Bouhadir, A. Amgoune, D. Bourissou, *Adv. Organomet. Chem.* **2010**, *58*, 1.
[2] Pour la coopérativité d'action entre les sites acide et base de Lewis lors du piégeage de petites molécules, voir : (*a*) M. W. P. Bebbington, S. Bontemps, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46,* 3333; (*b*) S. Moebs-Sanchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun*. **2008**, 3435.
[3] S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C. H. Chen, B. Foxman, L. Maron, O. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481.
[4] Pour la coordination de liaisons σ-SiSi, voir : P. Gualco, A. Amgoune, K. Miqueu, S. Ladeira, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4257.