

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Madame Yuping DAI

Candidate au Doctorat de Chimie physique,
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

Approches computationnelles pour explorer les mécanismes de l'hydrofonctionnalisation d'1,3-énynes avec des catalyseurs métalliques à base de ligands phosphino-1,4-azaborines

Dirigée par Madame KARINNE MIQUEU et Madame Shih-Yuan LIU

le 28 novembre 2024 à 9h30

Lieu : 2 AV du Président Pierre Angot, 64053 Pau cedex 09

Salle : Amphithéâtre IPREM

Composition du jury :

Mme KARINNE MIQUEU, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directrice de thèse
M. Shih-Yuan LIU, Professeur	Boston College	Co-directeur de thèse
Mme Marie-Eve PERRIN, Directeur de recherche CNRS	Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteuse
M. Eric CLOT, Directeur de recherche CNRS	Université Montpellier	Rapporteur
Mme Anna CHROSTOWSKA, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinatrice
Mme Marie SIRCOGLOU, Maître de conférences HDR	Université Paris-Saclay	Examinatrice

Mots-clés : Hétérocycles Bore-Azote, Chimie computationnelle, Catalyse homogène, Études mécanistiques, DFT

Résumé :

Cette thèse porte sur la chimie des 1,4-azaborines, résultant du remplacement de deux atomes de carbone dans le benzène/naphtalène par un atome de bore et un atome d'azote. L'introduction d'atomes de bore et d'azote dans des systèmes aromatiques crée un nouvel espace chimique qui peut être exploité dans divers domaines, notamment les matériaux, le stockage de l'énergie, la chimie médicinale et la catalyse homogène. Nous avons cherché à exploiter le potentiel des 1,4-azaborines en tant que ligands de métaux de transition en catalyse en combinant la chimie expérimentale et la chimie computationnelle. En utilisant la chimie computationnelle, nous avons contribué à développer de nouvelles méthodes catalytiques efficaces et sélectives rendues possibles par les ligands phosphino-1,4-azaborines. En particulier, nous avons étudié les mécanismes détaillés d'additions de liaisons C-H, S-H et O-H catalysées par le palladium de manière régiosélective sur des 1,3-énynes. Nous avons d'abord étudié des réactions d'hydroalkylation d'1,3-énynes avec des cétones pour générer des allènes, grâce à la catalyse coopérative Pd-azaborine/B(C₆F₅)₃/amine. Ces allènes interviennent dans les produits naturels, les molécules bioactives et sont des intermédiaires synthétiques polyvalents. Grâce à des études mécanistiques synergiques impliquant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et des expériences, une voie de protonation originale de sphère externe impliquant une addition nucléophile pour former la liaison C-C a été proposée, avec un adduit Pd- π -allyl B(C₆F₅)₃ comme état de repos hors cycle. En utilisant la méthode activation/distorsion (ASM), nous avons conclu que l'encombrement stérique du catalyseur jouait un rôle clé dans la régiosélectivité. Ce résultat nous a incité à concevoir un nouveau catalyseur, qui pourrait favoriser la formation de diènes, dérivés importants dans les réactions de Diels-Alder et dans les processus de polymérisation. Nous avons également étudié une réaction de trans-hydrothiolation d'1,3-énynes internes catalysée par Pd-azaborine/B(C₆F₅)₃. L'exploration détaillée des voies mécanistiques possibles nous a permis d'identifier le rôle clé de l'acide de Lewis dans la faisabilité de la voie de protonation anti de sphère externe, qui est responsable de la régiosélectivité de la réaction de la réaction. En l'absence de B(C₆F₅)₃, une voie classique de sphère interne est préférée, conduisant aux produits d'addition cis. Enfin, nous avons mené des études mécanistiques sur une réaction d'hydroalkoxylation intramoléculaire endosélective d'1,3-énynes, catalysée par Pd-azaborine/B(C₆F₅)₃. Cette réaction permet d'obtenir des hétérocycles oxygénés de taille moyenne, qui sont des structures courantes dans les produits naturels et importantes en chimie médicinale. Une voie de sphère externe impliquant la protonation d'un complexe π -Pd(0)/ényne, suivie d'une attaque nucléophile sur l'intermédiaire Pd- π -allyl résultant a été prédite comme étant le mécanisme opérationnel. En résumé, dans cette thèse nous avons réalisé une étude approfondie de nouvelles réactions hautement sélectives telles que l'hydroalkylation, d'hydrothiolation et d'hydroalkoxylation, rendues possibles par la catalyse coopérative Pd-azaborine/B(C₆F₅)₃. Chacune de ces réactions se déroule via un mécanisme de sphère externe mais avec une voie préférentielle différente, soulignant l'importance de l'approche conjointe chimie computationnelle/expérimentale pour mieux comprendre et décrire les réactions catalysées par les métaux. Ces études ont également révélé l'efficacité des ligands phosphino-1,4-azaborines par rapport à leurs analogues carbonés dans les réactions d'hydrofonctionnalisation catalysées par le Pd, soulignant leur potentiel pour le développement de méthodologies synthétiques plus sélectives et plus efficaces.