



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **20 septembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **CHARVIEUX Aubin**

Titre de la thèse : « *Autotransfert d'hydrogène catalysée par du nickel hétérogène pour la formation de liaisons C-C et C-N* ».



## Résumé

La méthodologie d'autotransfert d'hydrogène permet d'alkyler une large gamme de nucléophiles en utilisant des alcools comme agents alkylants. De manière avantageuse, le seul sous-produit de ces réactions à haute économie d'atome est l'eau.

Dans ce contexte, un catalyseur de nickel sur silice-alumine (65 m% Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a été utilisé pour former des liaisons C-C, notamment par  $\alpha$ -alkylation de cétones avec des alcools, dont le méthanol. La caractérisation complète de ce catalyseur a été effectuée, y compris après utilisation. Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'est révélé recyclable sur 5 essais pour l' $\alpha$ -alkylation de l'acétophénone par l'alcool benzylique. L' $\alpha$ -benzylation-méthylation croisée de l'acétophénone avec le méthanol et des alcools benzyliques a également été étudiée. L' $\alpha$ -benzylation du phénylacétonitrile par l'alcool benzylique a été mise en œuvre avec Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cadre de la formation de liaisons C-N, ce catalyseur a aussi permis de réaliser la N-alkylation d'amides avec des alcools. Dans ce cas, une forte lixiviation du catalyseur en solution a été observée. Enfin, Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'est aussi révélé actif pour catalyser une réaction de couplage déshydrogénant sans accepteur d'hydrogène, permettant ainsi de synthétiser un indole à partir de l'aniline et d'un diol vicinal.

**Mots-clés :** autotransfert d'hydrogène, nickel hétérogène, alkylation, alcools, cétones, amides, couplage déshydrogénant sans accepteur d'hydrogène, indoles.