

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : 12 novembre 2019

Nom de famille et prénom de l'auteur : CAILLER Lucie

Titre de la thèse : « Application catalytique de complexes métalliques à base de phtalocyanine et de porphyrazine dans des réactions de transfert de carbène ».



Résumé

Les réactions de transfert de carbène catalysées par des complexes métalliques sont largement utilisées en chimie de synthèse organique. En effet, cette stratégie synthétique impliquant des complexes carbéniques métalliques permet d'accéder à une large gamme de composés élaborés par cyclopropanation d'oléfines, par alkylation de carboxyles et par insertion dans les liaisons X-H (X = C, N, S, Si). Parmi les complexes métalliques, les métalloporphyrines mais aussi les enzymes héminiques ont été les plus étudiées comme catalyseurs des réactions de transfert de carbène. En comparaison, leurs homologues phtalocyanine et porphyrazine ont été rarement employés.

L'objectif principal du présent travail doctoral est l'étude détaillée de l'application de plusieurs complexes de phtalocyanines et de porphyrazines de fer et de ruthénium en catalyse du transfert de carbène pour la cyclopropanation d'oléfines et l'insertion de carbènes dans les liaisons N-H d'amines aromatiques et aliphatiques.

Ce manuscrit décrit la première étude détaillée de l'utilisation de ces complexes porphyrinoïdes en transfert de carbène sur un large éventail de substrats ainsi que l'étude du mécanisme mis en jeu pour chacun d'entre eux. L'influence de la structure du ligand macrocyclique et du métal du catalyseur sur le résultat des réactions a aussi été évaluée. Il a été montré pour la première fois que les complexes binucléaires macrocycliques peuvent être utilisés comme catalyseurs des réactions de transfert de carbène.

Pour finir, l'examen de ces complexes alternatifs aux porphyrines a mis en évidence leurs potentiels. La poursuite de leur étude est prometteuse et pourrait ouvrir la porte vers de nouveaux moyens de maîtrise et de diversification des possibilités offertes par la catalyse au fer.