



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **28 novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **BOUROUINA Amine**

Titre de la thèse : « *Désespérément à la recherche des espèces catalytiques dans la réaction Suzuki-Miyaura* ».



Résumé

L'utilisation de Pd supporté sans ligand est une idée séduisante car elle permet d'éviter les problèmes liés à la présence des ligands (coût et toxicité), et également de facilement récupérer le catalyseur en fin de réaction par des procédés classiques tels que la filtration ou la décantation. Ainsi, il est plus aisé de respecter les limitations gouvernementales dans les ingrédients pharmaceutiques actifs (IPA) à une concentration inférieure à 5 ppm. Cependant, la présence des espèces (moléculaires ou atomiques) de Pd en solution lors de l'utilisation de catalyseurs solides a créé une discussion importante dans la bibliographie sur la vraie nature de la catalyse, hétérogène à la surface du Pd supporté ou homogène par l'intermédiaire d'espèces en solution.

Dans ce travail la réaction de Suzuki-Miyaura (SM) a été choisie comme réaction cible. En absence d'étude cinétique globale dans la bibliographie une étude cinétique a été effectuée avec un catalyseur moléculaire afin d'obtenir une loi mécanistique qui représente la partie homogène de la réaction.

Un test innovant a été proposé afin de bien distinguer entre la contribution homogène et hétérogène et de déterminer par la suite la nature des espèces qui catalysent la réaction. Ce test a été appliqué dans la réaction de différents iodo, bromo, et chloro aryles en utilisant plusieurs catalyseurs supportés tout en variant la nature du support et l'état d'oxydation du Pd (Pd(0) et Pd(II)) dans le précurseur initial.

Enfin, un modèle de réacteur a permis de démontrer que pour le même iodoaryle, peu importe la nature du solide, le Pd supporté semble relarguer les mêmes espèces hyper actives en solution qui catalysent la réaction SM avec des activités initiales de l'ordre de $500\,000\text{ h}^{-1}$. Le « split flow reactor » est un nouveau test très simple à utiliser qui, accompagné de techniques d'analyses en ligne, peut permettre de suivre l'évolution des espèces catalytiques en temps réel, et d'étudier d'autres systèmes chimiques.

Mots clés : Suzuki-Miyaura, Catalyse hétérogène, Catalyse homogène, Pd Leaching.