DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **16 mars 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **SRIVASTAVA Ravi**

Titre de la thèse : « *Conception d'un ligand alkoxy-NHC bifonctionnel pour l'assemblage de complexes tantale-rhodium hétérobimétalliques moléculaires et supportés sur silice* ».

Résumé

Les complexes de métaux de transitions hétérobimétalliques "Early-Late" (*ELHB*) offrent des perspectives uniques pour les réactions d'activation de petites molécules grâce à la bifonctionnalité des atomes métalliques mis en jeu. Une des stratégies identifiées afin de diriger et de stabiliser ces assemblages hétérobimétalliques "Early-Late" est de tirer parti de ligands pontants bifonctionnels se caractérisant par la présence de deux fonctions coordinnantes distinctes : une fonction dite "dure", capable de former des liaisons fortes avec des métaux précoces électrophiles ; et une fonction dite "molle", exhibant une forte affinité pour les métaux tardifs riches en électrons. Dans la plupart des exemples de ligands bifonctionnels reportés dans la littérature à ce jour, le site donneur pour les métaux tardifs est de type phosphine. Les Carbènes N-Hétérocycliques (NHCs) sont devenus un substitut aux ligands phosphines grâce à leur synthèse relativement aisée ainsi qu'à leur propension à former des complexes métalliques stables et robustes comparés aux phosphines. De plus, une gamme étendue de NHCs fonctionnalisés peut être obtenue par l'introduction d'une grande diversité de groupements fonctionnels sur le squelette du NHC. De manière surprenante, très peu de complexes *ELHB* supportés par des ligands NHC bifonctionnels ont été reportés dans la littérature jusqu'à présent. Par conséquent, l'objectif de ce travail de thèse est de reporter la synthèse de complexes *ELHB* à base de Tantale-Rhodium comportant des ligands NHC bifonctionnels. Une méthode efficace, extensive, simple et polyvalente d'un ligand NHC asymétrique présentant un bras hydroxyde a été développée. La structure exacte de ce ligand libre a été examinée : les analyses ont relevées que ce ligand adopte une forme neutre carbène-hydroxyde contenant une liaison hydrogène atypique $C_{carbène}$-HO. Cette plateforme moléculaire a été utilisée avec succès pour la synthèse presque inouïe de complexes Ta-NHC, ainsi qu'une série de complexes Rh-NHC monométalliques. Le potentiel de ces dérivés pour la préparation d'assemblages hétérobimétalliques Ta/Rh a été exploré, soit par i) la réaction de protonolyse entre le groupement hydroxyle libre contenu dans le complexe monométallique de rhodium et le groupement alkyle des précurseurs de tantale, ou par ii) l'incorporation de Rh dans le complexe Ta-NHC *via* une transmétallation du carbène depuis le tantale vers le rhodium. Des résultats mitigés ont été obtenus dans le cas des dérivés de tantale- alkylidènes, probablement dus à la forte réactivité de cette entité chimique. Cependant, des édifices *ELHB* bien définis, à base de Ta/Rh et supportés par un NHC ont été obtenus dans le cas des dérivés de Tantale-imido ou siloxy-alkyle. Cela valorise l'utilité de ce motif alcoxy-carbène à promouvoir l'assemblage de ces deux métaux *via* la coordination préférentielle du ligand "mou" carbénique sur le Rh tandis que le groupement coordinant hydroxyle "dur" est sélectif vis-à-vis du tantale. Les informations obtenues à partir de la

réactivité en solution avec des silanols moléculaires ont été utilisées pour développer des exemples rares de complexes *ELHB* tantale-rhodium supportés sur silice. Finalement, en tant que perspective exploratoire d'une réaction potentielle d'intérêt, une étude computationnelle de l'activation de diazote et sa conversion en ammoniac a été réalisée en utilisant le complexe bimétallique homogène. Les premières étapes du cycle catalytique impliquent le transfert d'hydrures depuis le rhodium vers la liaison **η_2-N_2**–tantale, ses étapes sont énergétiquement favorables c'est-à-dire que les états de transition ainsi que les minima locaux d'énergie sont en deçà de 30 kcal·mol^{-1}. Ces travaux ouvrent des perspectives intéressantes pour l'activation de petites molécules par des espèces *ELHB*. De futurs travaux se concentreront sur la mise en œuvre de l'activation de N_2 au laboratoire en utilisant des complexes supportés sur silice.