

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **19 décembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur LIANG Haosheng**

Titre de la thèse : « *Addition oxydante sur les métaux du groupe X, approches expérimentales et théoriques de l'influence de l'environnement chimique* »



Résumé

Ce travail de recherche se concentre sur l'activation d'électrophiles organiques par addition oxydante sur le Pd et le Ni : une étape qui initie, entre autres, de nombreuses réactions de couplage croisé. L'influence de la structure de l'électrophile, des propriétés du complexe métallique, du solvant et de la présence d'additifs ont été au cœur des explorations de mécanisme. Ces travaux ont principalement été réalisés sous l'angle de la chimie théorique appliquée, en mettant en œuvre des calculs au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La première *Partie (I)* offre une revue ainsi qu'une mise en perspective des mécanismes et des facteurs qui contrôlent l'addition oxydante d'électrophiles organiques sur des complexes de Pd(0), en particulier dans le cadre d'une mise en œuvre en conditions catalytiques.

Le seconde *Partie (II)*, reposant sur les travaux pionniers de Negishi, Amatore et Jutand, propose une exploration approfondie - par modélisation moléculaire au niveau quantique - du mécanisme l'addition oxydante de PhI sur des complexes de Pd(0) en présence de sels tels que LiCl, $n\text{Bu}_4\text{NCl}$.

Dans la *Partie III*, une stratégie de modélisation associant un échantillonnage large d'espèces chimiques, des simulations de spectres RMN, le calcul de profils réactionnels et leur intégration par une approche micro-cinétique sont proposés afin d'identifier les mécanismes en jeu du couplage croisé entre le 2-méthoxynaphtalène et le PhLi en présence de Ni(COD)₂. Conjointement à un complément d'étude expérimentale, cette étude a permis d'activer l'anisole en condition catalytique, et ainsi de dépasser le "problème du naphthalène" dans des conditions douces.

Enfin la *Partie IV* décrit l'étude jointe théorique et expérimentale de la synergie hétérobimétallique entre le Ni ou le Pd et des sels métalliques afin d'accélérer, sur une base mécanistique et rationnelle, l'addition oxydante d'électrophiles organiques.

Mots-clés : Palladium • Nickel • Catalyse • Couplage croisé • Hétérobimétallique • Mécanisme • DFT