

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **03 septembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur RIO Jordan**

Titre de la thèse : « *Etude de la relation structure-réactivité des organozinciques en solution par une approche théorique statique et dynamique* »



### Résumé

La sélection à la fois d'un solvant et d'un sel comme additif est cruciale pour obtenir des résultats efficaces, sélectifs et économiques dans de nombreuses réactions organométalliques. Cependant, les impacts précis de ces facteurs – à l'échelle moléculaire – sur les mécanismes de réaction ne sont pas encore clairement ou pleinement compris. Cette étude se concentre principalement sur les réactifs organozinciques en solution, en explorant comment leur environnement chimique (solvant et sel) influence leur structure et leur réactivité.

En utilisant des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* combinées à la spectroscopie d'absorption des rayons X à structure fine étendue (EXAFS), nous avons déterminé que la nature du substituant sur l'atome de zinc affecte profondément l'état préférentiel de solvation des composés organozinciques. Nos observations indiquent que plusieurs états de solvation peuvent coexister dans la même solution, suggérant des dynamiques de solvation complexes à température ambiante.

Des investigations supplémentaires sur la structure dynamique des organozinciques, en particulier concernant la présence de sels inorganiques de zinc et de magnésium dans des solvants polaires et moins polaires, révèlent que la nature du sel et du solvant influence significativement la spéciation des organozinciques. Ces effets spécifiques d'environnement chimiques peuvent déplacer sélectivement l'équilibre de Schlenk vers la formation de réactifs hétéroléptiques ou homoléptiques, offrant ainsi une approche stratégique pour contrôler ces structures en solution.

Le mécanisme de l'étape de transmétallation dans le couplage croisé de Negishi a été étudié à partir d'un pré-catalyseur post-addition oxydante au nickel. Notre étude révèle que les sels ont un impact significatif sur le mécanisme de couplage croisé Negishi catalysé par Ni. En l'absence de sels, des agrégats Ni(II)/Zn(II) se forment, permettant une transmétallation sans barrière par voie associative, comme confirmé par dynamique moléculaire *ab initio*. L'élimination réductrice produit alors un dimère de type Ni(0)-Zn(II), qui est modérément réactif pour l'oxydation oxydante de chlorure de phényle. L'accumulation de ZnCl<sub>2</sub> rend l'élimination réductrice cinétiquement déterminante, favorise potentiellement l'abstraction des halogénures et facilite la décooordination de la phosphine des espèces Ni(II). Les résultats suggèrent qu'un cycle catalytique "classique" (c'est-à-dire addition oxydante, transmétallation et élimination réductrice par des espèces monomériques) ne peut pas s'appliquer pour la réaction de Negishi - des complexes hétérobimétalliques Ni(0)/Zn(II) se formant avant l'addition oxydante.