

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 41843

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : CORRE Yann

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'environnement

Laboratoire : UCCS UMR CNRS 8181

Discipline : Catalyse, chiralité et chimie fine

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Francine Agbossou-Niedercorn et Christophe Michon
- Rapporteurs : Eric Manoury et Vincent Ritleng
- Examineurs : Eric Deniau, Corinne Gosmini, Francine Agbossou-Niedercorn et Christophe Michon

SOUTENANCE :

Le 30 Octobre 2015 à 13h30, à l'IUT-A de chimie, Lille1, Salle du conseil.

TITRE DE LA THESE :

Hydrosilylation des insaturations carbone-hétéroatome
catalysée par des métallacycles d'iridium(III)

RESUME :

Dans cette thèse, l'hydrosilylation des insaturations carbone-azote et carbone-oxygène a été étudiée par catalyse à l'iridium(III). Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'hydrosilylation des imines en amines, en présence de triéthylsilane, à température ambiante et avons démontré que les métallacycles iridium(III) cationiques constituaient des catalyseurs très efficaces lorsqu'ils étaient associés à l'anion BArF₂₄⁻. Nous avons ensuite appliqué un système catalytique analogue sur l'hydrosilylation des aldéhydes, cétones et esters afin d'obtenir les alcools correspondants avec de bons rendements, après hydrolyse des dérivés silylés intermédiaires. La dernière partie de ce travail a été consacrée aux réductions des amides en amines et, des ène-amides en amides, par catalyse d'hydrosilylation. Il s'est avéré que les métallacycles iridium(III) cationiques portant un ligand 2-phényl-pyridine substitué par un groupement NMe₂ étaient des catalyseurs très efficaces en présence de TMDS à 100 °C. Au cours de cette étude, nous avons pu caractériser par RMN et spectrométrie de masse différents intermédiaires clés de la catalyse dont les espèces iminium et éther d'énol. La protonation de cette dernière permet ainsi la double hydrosilylation des insaturations C=C et C=O d'ène-amides, selon un mécanisme d'addition 1,4. Par ailleurs, la réactivité des métallacycles utilisés a aussi été étudiée et une des espèces actives, le complexe iridium cationique, a été caractérisé à partir d'un brut réactionnel. Finalement, nous avons suggéré que l'iridacycle cationique pouvait agir tel un acide de Lewis activant le silane en association avec le substrat.