



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **07 octobre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Mingyu CHEN**

Titre de la thèse : Etudes de mécanismes réactionnels pour un design rationnel de transformations organiques médiées par le nickel ou le manganèse

Résumé



Résumé Cette thèse de doctorat porte sur la conception rationnelle de systèmes catalytiques à base de nickel ou de manganèse pour des transformations organiques, guidée par une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels. Une approche combinant études cinétiques, des analyses spectroscopiques, de la voltampérométrie cyclique et l'identification d'intermédiaires réactionnels a permis d'élucider les étapes fondamentales des réactions ciblées. Ces données expérimentales ont été complétées par l'exploration de chemins réactionnels au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les profils énergétiques calculés ont apporté une meilleure compréhension des paramètres contrôlant la réactivité. L'ensemble des informations réunies ont conduit au développement de conditions catalytiques robustes et efficaces. Le chapitre I présente un aperçu de la catalyse par voie organométallique, en insistant sur les défis liés au remplacement des métaux précieux par des métaux abondants. Surmonter ces enjeux requiert une compréhension approfondie des mécanismes afin de concevoir des catalyseurs plus performants et durables. Ce chapitre décrit les principaux outils expérimentaux et théoriques appliqués tout au long de ce travail pour étudier les mécanismes. Le chapitre II traite du remplacement des catalyseurs à base de platine par des complexes de manganèse pour l'hydrosilylation anti-Markovnikov des alcènes, transformation clé dans l'industrie des silicones. L'activation du précatalyseur $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ implique la dissociation d'un ligand CO et la coordination du substrat, conduisant à un intermédiaire $\text{Mn}(\text{I})$ qui permet la réaction via un mécanisme organométallique concerté à deux électrons. Ces connaissances ont conduit à la conception d'un catalyseur plus actif, $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{nOct})$, capable de générer l'espèce $\text{Mn}(\text{I})$ sous conditions douces. Le chapitre III décrit une dicarbofonctionnalisation en trois composants d'alcènes non activés, médiée par $\text{Mn}(\text{III})$ avec des composés carbonylés et des hétérocycles, via une stratégie d'umpolung radicalaire et une cascade de type Minisci. L'utilisation d'hétérocycles N-méthoxylés améliore le rendement et la sélectivité. Les études mécanistiques montrent que le radical méthoxy généré in situ participe à la propagation en chaîne. Ce protocole offre une voie économe en atomes

vers des cétones γ -hétérocycliques, motifs bioactifs courants. Une variante électrochimique a aussi été développée pour éviter l'usage de sels de manganèse stœchiométriques, renforçant la durabilité. Le chapitre IV présente un échange halogène catalysé par nickel, électrochimiquement activé, pour des dérivés halogénés et triflates (Br en Cl, I en Br, etc.). L'électrolyse couplée génère une espèce de nickel réactive favorisant l'élimination réductrice sans additifs. Les études de mécanisme identifient trois étapes clés : (i) une addition oxydante sur un complexe de Ni(0) ; (ii) une métathèse halogène sur un intermédiaire de Ni(II) ; (iii) l'oxydation électrochimique du complexe de Ni(II) en Ni(III) suivie d'élimination réductrice. La méthode montre une large compatibilité avec divers substrats et a inspiré des variantes telles que les échanges de Cl en Br et Br en F, soulignant ainsi la polyvalence du protocole.

Mots-clés : Mécanismes, Synthèse organique, Catalyse, Nickel, Manganèse, DFT