

AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Monsieur Joe MASSOUH est autorisé à présenter ses travaux en vue de l'obtention du diplôme national de DOCTORAT délivré par l'école CENTRALE MARSEILLE

Le 10 mars 2022, à 14H00

Lieu : Salle des thèses, Université de Saint-Jérôme, avenue Escadrille Normandie Niemen, 13013 Marseille.

Titre : **Activation de la liaison C (sp²) - H catalysée par les métaux de transition pour la fonctionnalisation des aldéhydes.**

École doctorale : **ED 250 Sciences Chimiques**

Spécialité : **Sciences Chimiques**

Rapporteurs

Madame Estelle METAY, Chargée de recherche CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, France.

Monsieur Jean-Baptiste SORTAIS, Professeur, Université Toulouse III, Paul Sabatier, France.

Membres du Jury

Madame Estelle METAY, Chargée de recherche CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, France.

Monsieur Jean-Baptiste SORTAIS, Professeur, Université Toulouse III, Paul Sabatier, France.

Monsieur Hervé CLAVIER, Professeur, Aix- Marseille Université, France.

Monsieur Laurent COMMEIRAS, Professeur, Aix- Marseille Université, France.

Madame Johanna WENCEL- DELORD, Chargée de recherche CNRS, Université de Strasbourg, France.

Monsieur Damien HERAULT, Maître de conférence, Ecole Centrale de Marseille, France.

Résumé (FR)

La synthèse de α -cétoacide, précurseur ou analogue d'amino-acide, présente un centre d'intérêt. L'une des voies de synthèse menant à ces molécules pourrait être la fonctionnalisation directe de l'aldéhyde. L'activation de la liaison C(sp²)-H de l'aldéhyde catalysée par des complexes organométalliques est un outil puissant qui permet de synthétiser divers produits élaborés de manière relativement durable.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons présenté les complexes organométalliques basés sur différents métaux de transition comme Rh, Co, Ru, Ni et Ir, qui sont capables d'activer sélectivement la liaison C(sp²)-H de l'aldéhyde. Les procédures rapportées impliquent des métaux de transition à faible degré d'oxydation favorisant le mécanisme d'addition oxydante, ou à haut degré d'oxydation favorisant le processus de métallation-déprotonation concertée. Cette présentation permet de montrer les avantages et les inconvénients de chaque approche et met en évidence la nouveauté de chaque concept.

Dans le deuxième chapitre, selon la bibliographie, des procédures ont été étudiées pour réaliser la fonctionnalisation de la C-H liaison de l'aldéhyde avec divers réactifs, notamment le dioxyde de carbone. Divers métaux de transition à bas degré d'oxydation ont été étudiés, et la réactivité du substrat aldéhyde est restée limitée à la catalyse au Rh(I). Dans le cas des métaux de transition à haut degré d'oxydation, le complexe catalytique Rh(III) s'est avéré efficace pour accéder à une nouvelle voie de synthèse vers des imides avec de bons rendements (jusqu'à 97%) en utilisant des dioxazolones. De nombreux paramètres affectant l'activation C-H de l'aldéhyde ont été examinés et les études mécanistiques ont été étayées par des tests de marquage. Malheureusement, nous avons observé que certains systèmes catalytiques capables de réaliser une fonctionnalisation de liaison aromatique C(sp²)-H avec du dioxyde de carbone, n'étaient pas efficaces pour catalyser la carboxylation de la liaison C(sp²)-H d'aldéhydes. Le troisième chapitre contient les procédures expérimentales et la caractérisation des nouveaux produits, notamment les imides.

Mots clés : Activation de la liaison C(sp²)-H - Aldéhyde - Catalyse organométallique -Rhodium

Abstract (EN)

The synthesis of α -ketoacid, precursor or analogue of amino-acid, presents a center of interest. One of the synthetic pathways leading to these molecules could be the direct functionalization of aldehyde. The C(sp²)-H bond activation of aldehyde catalyzed by organometallic complexes is a powerful tool to afford various elaborated products in a relatively sustainable manner.

In the first chapter of this manuscript, we presented the organometallic complexes based on different transition metals like Rh, Co, Ru, Ni, and Ir, that are able to activate selectively the C(sp²)-H bond of aldehyde. The reported procedures involve transition metals at low oxidation state favoring the oxidative addition mechanism, or at high oxidation state favoring the concerted metalation deprotonation process. This presentation allows to display the advantages and the drawbacks of each approach and highlights the novelty in each concept.

In the second chapter, according to bibliography, procedures were investigated to achieve aldehyde C-H functionalization with various reagents, notably carbon dioxide. Various transition metals at low oxidation states were studied, and the reactivity of the aldehyde

substrate remained restricted to the reported examples under Rh(I)-catalysis. In the case of high oxidation state transition metals, Rh(III)-catalytic complex was found efficient to mediate new pathway to imides using dioxazolones in good yields (up to 97%). Numerous parameters affecting the C-H activation of aldehyde were screened, and the mechanistic investigations were supported by labelling tests. Unfortunately, we observed that some catalytic systems, that are able to achieve aromatic C(sp²)-H bond functionalization with carbon dioxide, were not efficient to afford the carboxylation of aldehydic C(sp²)-H bond. The third chapter disclosed the experimental procedures and the characterization of the new products, notably imides.

Keywords: C(sp²)-H bond activation – Aldehyde – Organometallic catalysis – Rhodium