

# Avis de Soutenance

Monsieur Tingjun HU

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

*Réductions photo- et électrochimiques d'alcynes par catalyse au Nickel : Accès aux alcènes, allènes, et butafulvènes*

dirigés par Monsieur Abderrahmane AMGOUNE

Soutenance prévue le **vendredi 21 novembre 2025** à 14h00

Lieu : Université Lyon 1, amphithéâtre du Bâtiment Lederer au 43 bd du 11 novembre à Villeurbanne

## Composition du jury proposé

M. Abderrahmane AMGOUNE	Université Lyon 1	Directeur de thèse
M. Alexis PRIETO	CNRS Montpellier	Rapporteur
Mme Laëtitia CHAUSSET-BOISSARIE	CNRS Rouen	Rapporteuse
Mme Corinne GOSMINI	CNRS Paris	Examinatrice
M. Olivier PIVA	Université Lyon 1	Examineur
M. Nuno MONTEIRO	CNRS Lyon	Co-encadrant de thèse

**Mots-clés :** Catalyse organométallique, nickel, photoredox, electrochemical,

## Résumé :

L'objectif principal de cette thèse était de concevoir et de développer une série de stratégies synthétiques innovantes qui combinent la catalyse au nickel avec des méthodes photochimiques ou électrochimiques. Ces approches visent à réaliser des transformations hautement sélectives de dérivés d'alcynes dans des conditions de réaction douces, efficaces et respectueuses de l'environnement, permettant la préparation d'une variété de composés précieux insaturés (Csp<sup>2</sup>), incluant des alcènes à sélectivité E/Z contrôlable, des dérivés d'allènes ainsi que des butafulvènes. Dans un premier chapitre, nous avons développé un système catalytique dual nickel/photoredox efficace, utilisant des trialkylamines comme source d'atomes d'hydrogène, pour réaliser la semi-réduction stéréodivergente des alcynes en alcènes E ou Z dans des conditions douces. Par une série d'études mécanistiques, incluant des expériences de piégeage de radicaux, des études d'isomérisation des alcènes, un suivi réactionnel, des études de marquage au deutérium, ainsi que des études stœchiométriques impliquant des espèces Ni(0), nous avons proposé un mécanisme plausible mettant en jeu des espèces hydrure de nickel (Ni-H). De plus, nous avons montré que la stéréosélectivité de la réaction ne résulte pas d'une photoisomérisation post-réduction des alcènes, mais est gouvernée par la cinétique relative entre des étapes d'isomérisation d'espèces intermédiaires vinyl-nickel et de protonolyse de ces espèces. Ce contrôle stéréochimique a été réalisé grâce à un ajustement fin du pKa d'additifs alcools et des paramètres électroniques des ligands. Dans un second chapitre, nous avons exploré une approche de synthèse verte pour la réduction régiosélective de dérivés d'alcool propargylique en allènes via un système catalytique dual

nickel/photoredox. Ce système catalytique utilise de faibles charges de catalyseurs et de ligands peu coûteux, ainsi que des alkylamines comme source d'atomes d'hydrogène pour générer une large gamme d'allènes dans des conditions douces. Contrairement aux méthodes classiques catalysées par le palladium ou le cuivre, cette transformation ne met pas en jeu d'intermédiaires d'hydrures métalliques. Grâce à des études mécanistiques incluant le marquage au deutérium, la caractérisation des sous-produits de trialkylamines, et la voltammétrie cyclique, nous avons proposé un mécanisme impliquant un cycle catalytique Ni(I)/Ni(II)/Ni(III). Une étape clé de ce processus réducteur est la protodémétallation d'un intermédiaire allényl-nickel(II). De plus, nous avons également démontré que ce type de processus de réduction peut être également piloté par une méthode électrochimique. Enfin, dans un troisième et dernier chapitre, nous rapportons un premier exemple de catalyse auto-tandem au nickel sous contrôle électrochimique appliquée à la synthèse des butafulvènes. Cette transformation implique un homocouplage réducteur de carbonates de propargyle, suivi d'une cycloisomérisation, tous deux promus de manière coopérative par un unique système catalytique au nickel dans des conditions électrochimiques douces. Les études mécanistiques ont élucidé l'étape d'homocouplage réducteur, le rôle des pseudohalogénures dans la catalyse et le comportement redox du nickel, l'influence d'espèces Ni(I) sur la formation des butafulvènes, ainsi que le processus de cycloisomérisation. Enfin, nous avons proposé un mécanisme plausible impliquant un cycle catalytique Ni(0)/Ni(II). Un aspect clé de ce mécanisme concerne la mise en jeu de ligands pseudohalogènes du nickel qui jouent un rôle crucial en supprimant la formation de Ni(I) et en orientant le système vers un mécanisme polaire à deux électrons. Cette méthode permet un accès étendu à des butafulvènes symétriques et non symétriques, et par dérivatisation, à des cyclodendralènes utiles pour un accès à des structures polycycliques complexes au moyen de réactions de cycloaddition.