



Fonctionnalisation et métallisation de diamantoïdes : nanomatériaux hybrides pour l'énergie, la catalyse et les applications biologiques

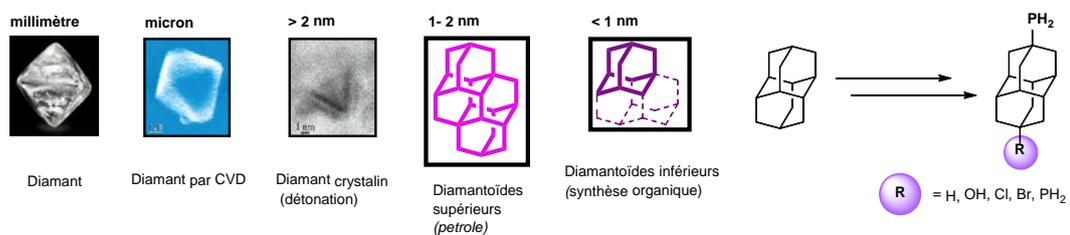
Oana Moncea

Résumé

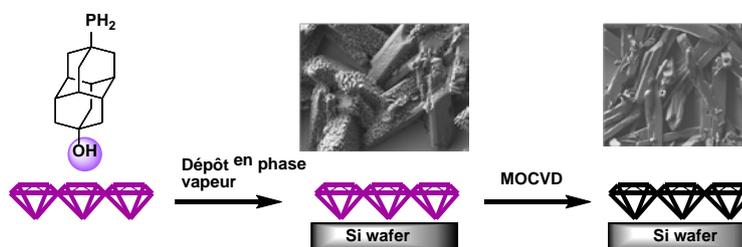
Les phosphines alkyl primaires ont la réputation d'être des composés très sensibles à l'air, parfois même pyrophoriques. Pour cette raison, leur application en tant que ligands est assez restreinte. L'introduction de substituants encombrants qui peuvent stabiliser les phosphines primaires est une méthode pour diminuer leur sensibilité à l'oxygène. Les hydrocarbures ayant une structure cage, comme les diamantoïdes, peuvent donc être des substituants idéaux pour stabiliser les phosphines primaires.

Le travail décrit dans cette thèse porte sur la synthèse et les applications de phosphines primaires diamantoïdes. Premièrement, leur utilisation en tant que blocs de construction pour l'élaboration des matériaux organo-hybrides via des dépôts en phase vapeur sera illustrée. D'autre part, leur utilisation en tant que ligands dans des réactions d'arylation de *N*-hétérocycles (typiquement l'indole) catalysées par des métaux sera présentée.

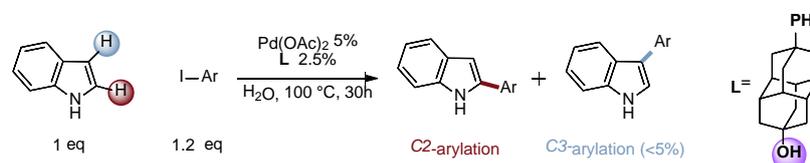
Synthèse des phosphines diamantoïdes



Elaboration des Matériaux Nanohybrides Metal@Diamantoïdes par CVD



Phosphines diamantoïde pour la catalyse métallique biphasique d'arylation d'indoles en position C2



Une avancée importante dans la chimie des diamantoïdes est représentée par leur découverte et leur isolement en grande quantités à partir de sources naturelles telle que le pétrole. La fonctionnalisation des diamantoïdes composés d'un plus grand nombre de cages que l'adamantane a été explorée pour la première fois au milieu des années 60. Diverses fonctions chimiques ont été introduites sur le squelette type cage de ces hydrocarbures, résultant en de nouveaux dérivés aux propriétés exceptionnelles. Afin d'explorer pleinement le potentiel de ces molécules, la dissymétrisation des cages a été étudiée en tant que moyen d'obtention des blocs structuraux bien définis avec deux fonctionnalités différentes. Auparavant, l'obtention de deux fonctions chimiques différentes sur le squelette de ces hydrocarbures a été rendue possible par des séquences de protection / déprotection.

Notre premier objectif était de développer une nouvelle approche synthétique gouvernée par la réaction contrôlée de manière cinétique dans des milieux acides forts donnant accès direct à des diamantoïdes difonctionnalisés. Cette stratégie a été développée avec succès pour les diamantoïdes phosphorylés qui, après réduction, ont donné une nouvelle classe de phosphines alkyle primaires qui se sont révélées relativement stables à l'air. La post-fonctionnalisation de ces phosphines a également été réalisée.

Des progrès révolutionnaires ont été accomplis au cours de la dernière décennie dans le domaine des nanomatériaux à base de carbone sp^2 , tels que les fullerènes, les nanotubes de carbone et les graphènes. En comparaison, les matériaux basés sur du carbone sp^3 , tels que ceux incorporant des diamantoïdes, composés qui combinent à la fois quelques caractéristiques uniques du diamant et des nanostructures de carbone, restent mal connus à ce jour. La synthèse d'un nouveau matériau organohybride ayant une structure constituée d'un coeur organique (diamantoïde) et d'une surface métallique (typiquement, palladium ou platine) sera discutée.

L'indole est un hétérocycle azoté largement intégré en chimie médicinale comme sous-unité structurale de médicaments pour le traitement du diabète de type 2, du cancer et du VIH. Ce motif est également présent dans une variété de produits naturels, constituant ainsi une cible en synthèse organique. Nous nous sommes intéressés par l'activation C-H en position C2 du (N-H) indole. Cette réaction a été conduite en milieux aqueux, sous air, et à l'aide des phosphines primaires diamantoïdes utilisées ici comme ligands du palladium en milieu biphasique. Les iodures d'aryle ont été testés en tant que partenaires de couplage, et la réaction s'est révélée sélective pour la position C2 avec des très bons rendements. Avec les bromures d'aryle, une perte de sélectivité a été observée mais la réaction s'est révélée possible. Les limitations de la réaction ont été déterminées et corrélées à un cycle catalytique plausib