

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

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

Le mercredi 11 septembre 2024 à 10h00

Lieu : Salle des thèses, Faculté des Sciences Site St Jérôme, Aix Marseille Université, 52 Avenue Escadrille
Normandie Niemen, 13013, Marseille

Titre : **Études expérimentales et computationnelles de complexes mononucléaires de cuivre inspirés par les LPMO**

Ecole doctorale : ED 250 - Sciences Chimiques

Spécialité : Sciences Chimiques

Composition du jury :

Mme Jalila SIMAAN	Aix Marseille Université	Directrice de thèse
Mme Maylis ORIO	Aix Marseille Université	Co-encadrante de thèse
M. Alexandre MARTINEZ	Ecole Centrale de Marseille	Co-directeur de thèse
Mme Hélène JAMET	Université Grenoble Alpes	Présidente
M. Frédéric AVENIER	Université Paris-Saclay	Rapporteur
M. Thomas FABRICE	Université Grenoble Alpes	Rapporteur

Résumé (FR)

L'objectif de cette thèse était centré sur l'étude expérimentale et théorique de complexes mononucléaires de cuivre inspirés des LPMOs (lytic polysaccharide monooxygenase) afin de mieux comprendre le mécanisme d'activation du dioxygène par des sites à Cu et les mécanismes d'oxydation de liaisons C/O-H. Premièrement, trois complexes mononucléaires de cuivre inspirés des LPMO, et basés sur des ligands de type N3 avec une fonction amide riche en électrons, ont été préparés. Leurs structures, propriétés spectroscopiques/électrochimiques/spectro-électrochimiques, leur réactivité avec des substrats modèles (EtOH, DHA et cellobiose) et les mécanismes mis en jeu ont été étudiés par des approches expérimentales et théoriques. Les intermédiaires à haut degré d'oxydation (CuIII) sont supposés avoir une réactivité importante sur des substrats organiques. Par la suite, plusieurs stratégies ont été appliquées pour moduler la stabilité du CuIII en modifiant les ligands avec plusieurs groupes électro-attracteurs/donneurs (-Cl, -Me, -OMe) ou en introduisant des substituants en seconde sphère de coordination (-o-NHCOC(CH3)3). Plusieurs complexes ont été préparés et caractérisés et leurs propriétés électrochimiques ont été obtenues. Enfin, un protocole DFT pour calculer les potentiels redox CuIII/CuII de complexes mononucléaires de cuivre a été développé sur la base de la différence d'énergie libre de Gibbs entre les états CuII et CuIII. Deux stratégies computationnelles et douze bases ont été comparées sur 19 complexes modèles de Cu sélectionnés de la littérature. Les résultats montrent qu'une combinaison de la fonctionnelle CAM-B3LYP, de la base def2-TZVP et du modèle de

solvation CPCM a donné une valeur de MAD (déviation moyenne absolue) la plus basse à 0.185 V. De plus, en utilisant le protocole DFT établi, plusieurs nouveaux complexes mononucléaires de Cu ont été préparés et les potentiels redox CuIII/CuII calculés correspondent bien aux résultats expérimentaux.

Mots-clés : LPMO, Complexes de Cu bio-inspirés, Intermédiaires réactifs, Calculs DFT, Réaction d'oxydation

Abstract (EN)

The goal of this thesis was focused on the experimental and theoretical analysis of LPMO-inspired (lytic polysaccharide monooxygenase) mononuclear Cu complexes to better understand the dioxygen activation mechanism by Cu sites and the oxidation processes of active Cu intermediates on C/O–H bonds. Firstly, three LPMO-inspired mononuclear Cu complexes based on N3-coordinating ligands with electron-donating amide functions were prepared. Their structures, spectroscopic/electrochemical/spectro-electrochemical properties, reactivity with model substrates (EtOH, DHA and cellobiose) and possible mechanisms were investigated by experimental and theoretical approaches. High-valent CuIII intermediates are described as efficient catalysts for oxidation of substrates. Subsequently, synthetic strategies were applied to modulate the stability of the CuIII species by modifying the supporting ligands with several electron-withdrawing/donating groups (–Cl, –Me, –OMe) and by incorporating second coordination-sphere elements (–(o–NHCO(CH₃)₃)). Several mononuclear Cu complexes were obtained and crystallized. And their redox properties were investigated. Secondly, DFT protocol for calculating the CuIII/CuII redox potentials of mononuclear Cu complexes was developed based on the Gibbs free energy difference between CuII and CuIII states. 2 computational strategies and 12 basis sets were compared on 19 selected model Cu complexes from the literature. The results show that a combination of CAM-B3LYP functional, def2-TZVP basis set and CPCM solvation model through computational strategies 1 gave a lowest MAD (mean absolute deviation) value at 0.185 V. Furthermore, by using the developed DFT protocol, several new mononuclear Cu complexes were prepared and the calculated CuIII/CuII redox potentials matches well with the experimental results.

Keywords: LMPO, Bioinspired Cu complexes, Reactive intermediates, DFT calculations, Oxidation reaction