



**Réactivité du couple Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>II</sup> en catalyse homogène :  
mécanismes réactionnels, applications aux couplages croisés  
et à l'activation de liaisons E-H (E = C, Si, B)**

Vincent Wowk

► **To cite this version:**

Vincent Wowk. Réactivité du couple Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>II</sup> en catalyse homogène : mécanismes réactionnels, applications aux couplages croisés et à l'activation de liaisons E-H (E = C, Si, B). Chimie. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. ⟨NNT : 2023UPSLC023⟩. ⟨tel-04835829⟩

**HAL Id: tel-04835829**

**<https://pastel.hal.science/tel-04835829v1>**

Submitted on 13 Dec 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Réactivité du couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  en catalyse homogène :  
mécanismes réactionnels, applications aux couplages  
croisés et à l'activation de liaisons E–H (E = C, Si, B)**

Soutenue par

**Vincent WOWK**

Le 10 novembre 2023

École doctorale n° 406

**Chimie moléculaire Paris-  
Centre**

Spécialité

**Chimie moléculaire**



Composition du jury :

Alejandro Perez-Luna  
Directeur de Recherche CNRS,  
Sorbonne Université

*Président*

Antoine Simonneau  
Chargé de Recherche CNRS,  
Université Toulouse III

*Rapporteur*

Armelle Ouali  
Directeur de Recherche CNRS,  
Université de Montpellier

*Rapporteur*

Blanca Martin-Vaca  
Prof. Des Universités,  
Université Toulouse III

*Examineur*

Amandine Guérinot  
Maître de Conférences,  
ESPCI Paris

*Examineur*

Guillaume Lefèvre  
Directeur de Recherche CNRS,  
ENSCP, Université PSL

*Directeur de thèse*



## Remerciements

---

Je souhaite dans un premier temps remercier Antoine Simonneau et Armelle Ouali d'avoir accepté d'être les rapporteur·rice·s de cette thèse de doctorat, ainsi que Alejandro Perez-Luna, Blanca Martin-Vaca et Amandine Guérinot pour leur travail d'examineur·rice·s et leur participation dans la composition de ce jury de thèse. Je voudrais également adresser mes remerciements aux membres de mon comité de suivi de thèse, Laurence Grimaud et Giovanni Poli pour leur écoute et leur accompagnement au cours de ces trois années de doctorat.

J'aimerais bien évidemment adresser ma plus sincère gratitude à Guillaume Lefèvre, mon directeur de thèse, pour m'avoir confié ces projets à la fois gratifiants et frustrants. Merci de m'avoir suivi, guidé et conseillé pendant ces années si importantes pour moi. Je suis reconnaissant du temps que tu as consacré pour me permettre de gagner en rigueur et en organisation, me permettant ainsi d'acquérir un esprit critique sur mon travail. Je te remercie également de la liberté de travail que tu m'as confiée et qui témoigne d'une marque de confiance envers ma personne. Tu as réussi à me faire aimer encore plus cette chimie qui te tient à cœur et tu peux être fier de toi, la preuve je continue dans le domaine ! Je te souhaite le meilleur pour ta carrière académique (déjà remplie de prix sur les étagères) et t'adresse tous mes vœux pour les années à venir.

Je remercie Virginie Vidal de m'avoir accueilli au sein de son équipe et j'adresse mes pensées à l'ensemble des membres de l'équipe CSB2D. Je remercie aussi tout le personnel et les étudiants de Chimie ParisTech que j'ai pu côtoyer au cours de ces années, en particulier les étudiants des groupes Gasser et Thomas.

Un travail de thèse sur la catalyse au fer ne serait rien sans l'aide et la contribution de collaborateurs et collaboratrices. So, I would like to thank Michael Neidig and his team, especially Alexis Bauer and Aleksa Radovic who tried to understand a complex mixture of iron species. Je souhaiterais également remercier Lise-Marie Chamoreau pour sa patience, sa disponibilité et ses explications précises malgré le matériel capricieux et les conditions pas forcément optimales. Merci à Éric Brémond pour ses contributions théoriques et à Karim Hammad pour son expertise technique et bien sûr pour le temps consacré à nos projets.

Que serait une thèse sans une vie de laboratoire formidable et un cadre de travail idéal. De ce fait, je voudrais dire à Lidie que je lui serai immuablement reconnaissant pour le temps consacré à ma formation au début de mon stage "Covid", pour tous les conseils et les bonnes pratiques de laboratoire que tu m'as enseignée mais surtout pour m'avoir appris à maîtriser ce formidable outil qu'est la boîte à gants. Je remercie Pablo pour sa bonne humeur et ses petits tips au quotidien rendant la vie au laboratoire plus simple. Je te remercie également pour ton sujet me permettant de répondre à la question si souvent posée : Mais ça sert à quoi ce que tu fais ? Je te souhaite le meilleur dans ce parcours industriel qui pour l'instant te réussit plutôt bien. Au cours de cette dernière année, deux



nouvelles personnes formidables ont rejoint l'équipe. Faycel, Adrien, je tenais à vous féliciter pour cette première année de thèse rondement menée et merci de m'avoir aidé à terminer la mienne dans les meilleures conditions possibles. Le laboratoire, la GC et la RMN de paillasse sont à vous désormais, faites-en bon usage et continuez à produire une chimie de qualité permettant à Guillaume d'augmenter son nombre de prix sur ses étagères. Je voudrais également remercier tous les stagiaires qui se sont investis dans les projets de l'équipe et qui ont fourni un travail exceptionnel : Anne Clisson, Jiasheng Feng, Clément Tanguy et Till Neumann. J'aimerais remercier Till pour avoir accepté de travailler avec moi lors de cette dernière année et pour avoir écouté avec attention mes idées bonnes ou mauvaises. Je te souhaite de réaliser une thèse aussi riche et soutenue que la mienne et de profiter pleinement de ta nouvelle vie lyonnaise. Enfin, par où commencer... Je souhaite témoigner ma plus profonde gratitude à Mæ qui est devenue une amie bien plus qu'une collègue après ces trois années partagées. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi, merci pour les fous rires partagés, merci pour les connaissances scientifiques que tu m'as apportées. J'espère que tu vas devenir l'enseignante de physique-chimie que j'aurais aimé avoir tout au long de mon cursus scolaire et je sais que tu en es capable. Je te souhaite tout le bonheur et l'épanouissement le plus total.

Je tiens à remercier tous mes amis sur Paris et ceux dans le sud. Merci à toi Alban, pour ta joie de vivre et les très nombreuses parties de jeux de sociétés (Marvel Champion's, Arkham Horror, Lord of the Rings ou encore Aeon's End) qui m'ont permis de déconnecter après le laboratoire. Merci également pour les gâteaux aux pommes qui ont fait des heureux auprès de la communauté scientifique.

Si j'ai pu continuer à croire en mes rêves c'est bien grâce à ma famille. Merci à Yves et Laure pour tout l'amour que vous n'avez cessé de m'octroyer depuis ma naissance. Merci d'être des grands-parents merveilleux. À mes sœurs Caroline et Morgane, je vous souhaite tout le bonheur du monde et la réussite dans tout ce que vous entreprendrez. Je n'ai pas été très présent au cours de ces huit dernières années et je sais que cela vous a impacté mais sachez que si j'ai fait ces choix c'est parce que je veux que vous soyez fières de moi. À mes parents, qui m'ont toujours soutenu dans mes décisions et mon choix de carrière, merci pour votre amour et votre confiance. Voici une étape de plus vers l'obtention du Prix Nobel !

Enfin, j'aimerais conclure ces remerciements par la personne qui partage ma vie et me supporte au quotidien depuis bientôt six ans, Diane. Si je suis arrivé jusque-là c'est bien grâce à ton soutien perpétuel. Merci d'être tous les jours à mes côtés. Merci de me préparer des plats remplis d'amour à chaque repas. Merci de me faire découvrir un nombre incalculable de choses. Merci de m'aimer malgré mon caractère parfois très irritant. Je ne saurais également te remercier pour le bonheur et l'amour que tu as su apporter à notre vie avec l'adoption de ces deux petites boules de poils, Freyja la princesse et Líf la démonsse. Freyja nous a malheureusement quitté si soudainement mais je n'oublierai jamais tout le soutien qu'elle a su m'apporter durant ces trois mois de rédaction en me surveillant et en me forçant à faire des poses. Tu es une personne tellement généreuse, dévouée et attentionnée que tu en oublies

de penser à toi. Je t'admire et m'estime chanceux de pouvoir être à tes côtés. Je suis comblé de constater que notre relation est basée sur une confiance mutuelle imperturbable. Je me suis totalement laissé porter par toi pendant ces trois dernières années mais maintenant je vais prendre les choses en mains et te montrer que tu peux être fière et heureuse de ce que tu m'as apporté. J'ai hâte de découvrir ce que l'avenir nous réserve maintenant que les études sont terminées. Je t'aime.



Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés entre octobre 2020 et septembre 2023 sous la direction de Guillaume Lefèvre au sein de l'équipe "Catalysis, Synthesis of Biomolecules and Sustainable Development" (CSB2D) dirigée par Virginie Vidal et qui fait partie de l'Institut of Chemistry for Life and Health Sciences (*i*-CLEHS, UMR 8060 CNRS), hébergé par l'établissement Chimie ParisTech, membre de l'Université PSL.

Le manuscrit présenté ici se compose de cinq chapitres répartis dans trois grandes parties, qui, bien qu'indépendantes, ont été écrites pour être lues dans l'ordre. Dans la première partie de cette thèse de doctorat, l'accent est porté sur l'identification et l'implication des degrés d'oxydation du fer en catalyse dans les réactions de couplage croisé. Ainsi le chapitre 1 met en évidence à l'aide d'une étude bibliographique les différents mécanismes proposés au fil du temps pour ce type de couplage. Le chapitre 2 porte sur la mise en évidence via des études expérimentales et théoriques d'un tout nouveau chemin réactionnel pour le couplage croisé ferrocatalysé entre dérivés aromatiques et hétéroaromatiques. La deuxième partie s'intéresse au devenir des contre-cations métalliques au cours des transformations catalysées par le fer. Elle est constituée de deux chapitres, le premier mettant en lumière le rôle bénéfique de ces cations en s'appuyant sur les premières études répertoriées dans la littérature (chapitre 3) et le second présentant l'utilisation des cations alcalins comme additifs lors des réactions d'activation C–H ferrocatalysées (chapitre 4). Enfin, la troisième partie décrit la réactivité d'un complexe de  $\text{Fe}^0$  vis-à-vis de substrats organiques contenant des éléments du groupe principal. Le cinquième chapitre expose donc la synthèse de nouveaux complexes associant le fer et des éléments des groupes 13 et 14 (B et Si). Chaque chapitre possède une introduction spécifique au sujet traité et les différentes parties sont précédées d'une introduction générale sur la chimie du fer. Une conclusion générale clôture les trois parties et elle est suivie d'une partie expérimentale qui contient les informations concernant les manipulations et analyses effectuées.

La mise en forme des résultats et le choix des couleurs sont des choix esthétiques réalisés pour assurer une meilleure expérience de lecture et faciliter la compréhension. Les chiffres en exposant sont associés aux références bibliographiques citées à la fin du manuscrit alors que les lettres de l'alphabet sont des notes de bas de page.



## Table des matières

Remerciements .....	3
Avant-propos .....	7
Liste des abréviations.....	13
<b>Généralités sur le fer en chimie moléculaire .....</b>	<b>17</b>
Historique du fer en chimie organométallique et en catalyse homogène au cours du XIX <sup>e</sup> et XX <sup>e</sup> siècle.....	17
Quels sont les avantages du fer par rapport aux autres métaux de transition ? .....	22
Le développement des couplages croisés ferrocatalysés depuis la fin du XX <sup>e</sup> siècle.....	25
Problématique et objectifs de la thèse .....	32
<b>Première partie – Le fer et ses bas degrés d’oxydation (de -II à +II) en couplage croisé.....</b>	<b>37</b>
Introduction .....	37
Chapitre 1 – État de l’art des différentes approches mécanistiques envisagées pour les réactions de couplage croisé ferrocatalysées .....	39
1.1 Une réaction modèle : la réaction de Kumada.....	39
1.2 Les mécanismes biélectroniques .....	40
1.3 Les mécanismes monoélectroniques .....	56
1.4 Une catalyse largement dominée par le Fe <sup>II</sup> .....	60
1.5 Activité des degrés +I et 0 du fer en couplage croisé .....	65
Chapitre 2 – Importance des procédés à deux électrons pour les couplages croisés aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysés.....	69
2.1 État de l’art.....	69
2.2 Études expérimentales : une réaction, deux mécanismes .....	76
2.3 Conclusions.....	108
<b>Deuxième partie – Guider la réactivité des organofers via une synergie Fe/cation des groupes principaux.....</b>	<b>111</b>
Introduction .....	111
Chapitre 3 – Les rôles des cations des groupes principaux ainsi que leurs sels dans les couplages croisés catalysés au fer .....	113
3.1 L’utilisation des cations des groupes principaux en catalyse au fer.....	113

3.2 Exemples d'espèces intermétalliques Fe/[M] bien définies .....	114
3.3 Le rôle clé des cations $[M]^{n+}$ dans la distribution des états de repos du fer lors d'une transformation catalytique.....	116
3.4 Les cations solvatés des groupes principaux, un rôle à jouer dans le contrôle du degré de transmétallation du fer .....	119
3.5 Vers un contrôle du DO du fer obtenu par les cations $[M]^{n+}$ .....	123
3.6 Perspectives et conclusions.....	125
Chapitre 4 – Les cations alcalins, un additif puissant dans les réactions d'activation C–H ferrocatalysées.....	127
4.1 L'activation de liaisons C–H, un défi majeur du XXI <sup>e</sup> siècle.....	127
4.2 État de l'art sur la génération des liaisons C–[Fe] .....	128
4.3 Études expérimentales : le rôle du cation $[M]^{n+}$ sur la spéciation des espèces métalliques .....	136
4.4 Couplage croisé entre arènes et électrophiles organiques.....	161
4.5 Métathèse de liaisons C–D/B–H et couplage déshydrogénant.....	176
4.6 Conclusions.....	194
<b>Troisième partie – Réactivité du <math>Fe^0</math> vis-à-vis de substrats organiques contenant des éléments du groupe principal.....</b>	<b>197</b>
Introduction .....	197
Chapitre 5 – Synthèse de nouveaux complexes associant le fer et des éléments des groupes 13 et 14 (B et Si).....	199
5.1 Importance des liaisons C–B et C–Si .....	199
5.2 Réactivité de $[Fe^0(dmpe)_2]$ vis-à-vis de boranes et de silanes .....	206
5.3 Réactivité de $[HFe^II SiR_3(dmpe)_2]$ envers les liaisons C–X et C–H .....	222
5.4 Conclusions.....	229
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>233</b>
Première partie – Le fer et ses bas degrés d'oxydation (de -II à +III) en couplage croisé.....	233
Deuxième partie – Guider la réactivité des organofers via une synergie Fe/cation des groupes principaux.....	234
Troisième partie – Réactivité du $Fe^0$ vis-à-vis de substrats organiques contenant des éléments du groupe principal.....	236
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>239</b>

Chapitre 2 – Importance des procédés à deux électrons pour les couplages croisés aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysés.....	239
Chapitre 4 – Les cations alcalins, un additif puissant dans les réactions d'activation C–H catalysées par le fer .....	249
Chapitre 5 – Synthèse de nouveaux complexes associant le fer et des éléments des groupes 13 et 14 (B et Si).....	261
<b>Annexes .....</b>	<b>267</b>
Production scientifique .....	267
Couverture intérieure : <i>Dalton Transactions</i> , 28 July 2022, Issue 28.....	268
<b>Références .....</b>	<b>269</b>





## Liste des abréviations

### Abréviations et acronymes pour des molécules ou groupes chimiques

15-C-5	1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane
18-C-5	1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane
2-MeTHF	<b>2-Méthyltétrahydrofurane</b>
2-Np	<b>2-Naphtyle</b>
2-PyCl	<b>2-Chloropyridine</b>
acac	<b>acétylacétonate</b>
Alk-	<b>Alkyle</b>
Ar-	<b>Aryle</b>
BAr <sup>F</sup> <sub>20</sub>	tétrakis(pentafluorophényl)borate
Bn-	<b>Benzyle</b>
Bopa	<b>Bis(oxazolinyphényl)amido</b>
Bu-	<b>Butyle</b>
Chp	<b>Cycloheptyle</b>
Chx	<b>Cyclohexyle</b>
cod	1,5-cyclooctadiène
Cp*	1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle
Cp-	<b>Cyclopentadiényle</b>
CTAB	bromure de cetyltriméthylammonium ( <b>Cetyltrimethylammonium bromide</b> )
DCM	<b>Dichlorométhane</b>
dcype	1,2-bis( <b>dicyclohexylphosphino</b> )éthane
dipp	2,6- <b>diisopropylphényle</b>
dmpe	1,2-bis( <b>diméthylphosphino</b> )éthane
DMSO	<b>Diméthylsulfoxyde</b>
d <sub>n</sub>	nomenclature d'un solvant deutéré
dppbz	1,2-bis( <b>diphénylphosphino</b> ) <b>benzène</b>
dppe	1,2-bis( <b>diphénylphosphino</b> )éthane
dp <sup>h</sup>	1,2-bis( <b>diphénylphosphino</b> ) <b>hexane</b>
dp <sup>pp</sup>	1,2-bis( <b>diphénylphosphino</b> ) <b>propane</b>
Et-	<b>Ethyle</b>
Et <sub>2</sub> O	éther diéthylique
Hex-	<b>Hexyle</b>
hmds-	bis(triméthylsilyl)amidure
<sup>i</sup> Pr	<b>Isopropyle</b>
IMes•HCl	chlorure de 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium

## Introduction générale

IPr•HCl	chlorure de 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolium
MAO	<b>M</b> éthyl <b>al</b> umino <b>ox</b> ane
Me-	<b>M</b> éthyle
Mes-	<b>M</b> ésityle = 2,4,6-triméthylphényle
NBS	<b>N-b</b> romosuccinimide
<i>n</i> Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	tétra- <i>n</i> -butylammonium
NHC	Carbène N-Hétérocyclique ( <b>N-H</b> eterocyclic <b>C</b> arbene)
NMP	<b>N-m</b> éthyl-2- <b>pyr</b> rolidone
Oct-	<b>O</b> ctyle
PEG	<b>P</b> olyéthylène <b>glycol</b>
Ph-	<b>Ph</b> ényle
pin	<b>P</b> inacolato
Py-	<b>Py</b> ridyle
SciOPP	1,2-bis{bis[3,5-di(tert-butyl)phenyl]}phosphinobenzène
SIPr•HCl	chlorure de 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolinium
TBAB	bromure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
<sup>t</sup> Bu	<b>T</b> ert- <b>but</b> yle
TEMPO	(2,2,6,6- <b>té</b> traméthyl <b>pi</b> péridin-1-yl) <b>ox</b> idanyl
TfO-	Triflate = trifluorométhylsulfonate
THF	<b>Té</b> trahydro <b>f</b> urane
TMEDA	N,N,N',N'- <b>té</b> traméthyl <b>é</b> thylè <b>n</b> ed <b>ia</b> mine
TMP	2,2,6,6- <b>té</b> traméthyl <b>pi</b> péridine
Tol-	<b>T</b> olyle
trip	<b>T</b> ripyle = 2,4,6-triisopropylphényl

## Acronymes

AO	<b>A</b> ddition <b>oxy</b> dante
BDE	Énergie de dissociation de liaison ( <b>B</b> ond- <b>D</b> issociation <b>E</b> nergy)
cat.	<b>cat</b> alyseur
C–E	<b>C</b> arbone– <b>É</b> lément
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité ( <b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory)
DO	<b>D</b> egré d' <b>oxy</b> dation
DRX	<b>D</b> iffraction des <b>ray</b> ons <b>X</b>
E–H	<b>É</b> lément– <b>H</b> ydrogène
EIH	<b>É</b> change <b>I</b> sotopique de l' <b>H</b> ydrogène
équiv. = éq.	<b>é</b> quivalent (quantité de matière)
ER	<b>É</b> limination <b>ré</b> ductrice

GC	Chromatographie en phase gazeuse ( <b>G</b> az <b>C</b> hromatography)
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée ( <b>H</b> ighest <b>O</b> ccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital)
[M]	<b>M</b> étal / Cation <b>m</b> étallique
MET	<b>M</b> icroscope <b>é</b> lectronique en <b>t</b> ransmission
MS	Spectrométrie de masse ( <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry)
NPs	<b>N</b> ano- <b>P</b> articules
Nu <sup>-</sup>	<b>Nu</b> cléophile
Ox.	<b>O</b> xydant sacrificiel
redox	<b>r</b> éduction- <b>o</b> xydation
RMN	<b>R</b> ésonance <b>M</b> agnétique <b>Nu</b> cléaire
RPE	<b>R</b> ésonance <b>P</b> aramagnétique <b>É</b> lectronique
RR	Recombinaison radicalaire ( <b>R</b> adical <b>R</b> ebound)
SCE	Électrode Saturée au Calomel ( <b>S</b> aturated <b>C</b> alomel <b>E</b> lectrode)
SET	Transfert monoélectronique ( <b>S</b> ingle <b>E</b> lectron <b>T</b> ransfer)
SN <sub>Ar</sub>	<b>S</b> ubstitution <b>nu</b> cléophile <b>a</b> romatique
t.a.	<b>T</b> empérature <b>A</b> mbiante
TM	<b>T</b> rans <b>m</b> étallation
UV	<b>U</b> ltra- <b>V</b> iolet

## Symboles et unités

M	Concentration molaire	Hz	<b>H</b> ertz
δ	Déplacement chimique en spectroscopie RMN ou isomérique en spectroscopie Mössbauer	J	<b>J</b> oule
		K	<b>K</b> elvin
		L	<b>L</b> itre
		m	<b>m</b> ètre
ΔE <sub>Q</sub>	Éclatement Quadrupolaire	m/z	masse sur charge
ΔG	enthalpie libre	min	<b>m</b> inute
η	haptacité	mol	<b>m</b> ole
λ	Longueur d'onde	ppm	<b>p</b> artie <b>p</b> ar <b>m</b> illion
T	<b>T</b> empérature	s	<b>s</b> econde
t	<b>t</b> emps	V	<b>V</b> olt
Å	<b>Å</b> ngström	° C	Degré <b>C</b> elsius
atm	<b>a</b> tmosphère		
cal	<b>c</b> alories		
eV	<b>e</b> lectron <b>V</b> olt		
g	<b>g</b> ramme		
h	<b>h</b> eure		



## Généralités sur le fer en chimie moléculaire

---

Ces travaux de thèse ont pour but de mettre en évidence et de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les réactions de couplage ferrocatalysées. Dû à sa très grande réactivité vis-à-vis de divers substrats, le fer semble être un parfait candidat pour endosser le rôle de catalyseur dans de nombreuses réactions. Cependant son implication reste encore très loin d'être totalement comprise et maîtrisée. Cette introduction abordera l'utilisation du fer en chimie organométallique, ses avantages comparés aux autres métaux de transition puis une description de son activité en tant que catalyseur pour diverses réactions de couplage. Les objectifs de la thèse seront également définis dans cette partie.

### Historique du fer en chimie organométallique et en catalyse homogène au cours du XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècle.

L'étude et la maîtrise de la chimie du fer ne date pas d'aujourd'hui. En effet dès ses débuts, l'Homme a su apprendre à façonner divers objets composés de fer et à améliorer leurs propriétés. En revanche, son utilisation à une échelle moléculaire est bien plus récente. Ce n'est qu'au cours du XIX<sup>e</sup> siècle que les premières structures de complexes métalliques voient le jour. Simultanément en 1891, Mond et Berthelot découvrent le pentacarbonyle de fer  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$  (Figure 1.a.).<sup>1,2,3</sup> C'est avec cette structure que la chimie des organofers débute.

À la suite de cette découverte, plusieurs chimistes vont se lancer dans la recherche de nouveaux composés constitués de fer. En 1930, soit pratiquement 40 ans après la découverte du pentacarbonyle de fer, Reilhen et Hieber vont découvrir respectivement les complexes  $[\text{Fe}^0(\eta^4\text{-butadiène})(\text{CO})_3]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})_2(\text{CO})_4]$  (Figure 1.b. et Figure 1.c.).<sup>4,5</sup>

Cependant en 1951, Kealy et Pauson vont faire une découverte qui fera de la chimie organométallique une branche à part entière de la chimie organique traditionnelle. Ils décrivent la réaction entre le bromure de cyclopentadiénylmagnésium et le chlorure de fer menant à l'obtention d'une poudre orangée de formule  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ .<sup>6</sup> Un an plus tard, Woodward et Wilkinson vont élucider la structure de ce nouveau complexe qui sera baptisé ferrocène (Figure 1.d.).<sup>7</sup> Cette structure vaudra à ce dernier l'obtention du Prix Nobel de Chimie en 1973.

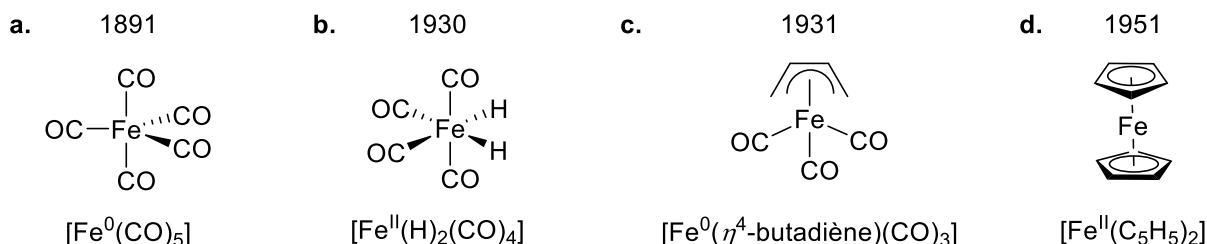


Figure 1 : Structures des premiers complexes organofers découverts au cours du XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècle : le pentacarbonyl de fer (a.), le bishydrure tétracarbonylferreux (b.), le butadiène de tricarbonyl de fer (c.) et le ferrocène (d.)

Malheureusement, au cours de la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle toutes ces découvertes n'arrivent pas à s'imposer et à trouver d'application dans l'industrie. C'est pourtant dans cette période que les prémices de la catalyse homogène vont voir le jour. En effet l'utilisation d'un catalyseur organométallique comme nouvelle stratégie de synthèse représente une révolution incontestable à cette époque. On peut par exemple citer l'évolution du procédé de carbonylation.

En 1913, BASF met en évidence la formation d'acide acétique à haute pression et haute température à partir de méthanol et de monoxyde de carbone. En 1941, Reppe à BASF va démontrer l'efficacité des carbonyles métalliques du groupe VIII en tant que catalyseurs pour les réactions de carbonylation. Cela va conduire au développement d'un procédé haute pression, haute température (700 bars, 250 °C) avec un catalyseur à base d'iodure de cobalt (CoI<sub>2</sub>). Ce procédé de carbonylation à base de cobalt sera commercialisé en 1960. À la fin des années 1960, Monsanto va découvrir un procédé permettant la formation d'acide acétique à basse pression avec un système catalysé par le complexe de rhodium [Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Ce système va démontrer une activité et une sélectivité nettement plus élevées que le procédé à base de cobalt. Cette voie de synthèse sera ensuite délaissée au début des années 90 au profit du procédé Cativa catalysé par de l'iridium et permettant la réduction du nombre de sous-produits et une meilleure stabilité du catalyseur (Figure 2.a.).<sup>8</sup>

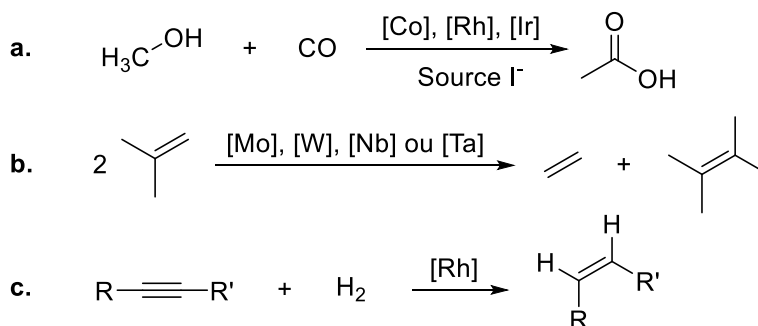


Figure 2 : Exemples de réactions métallocatalysées développées au XX<sup>e</sup> siècle.

Parmi les autres grandes découvertes de cette période, la métathèse des oléfines catalysée par des complexes de molybdène et de tungstène découverte par Banks en 1964 fait partie de l'une des applications les plus concrètes de la chimie organométallique dans l'industrie.<sup>9</sup> Cette métathèse sera

également reprise quelques années plus tard en 1974 par Schrock avec l'utilisation des carbènes de tantale (Figure 2.b.).<sup>10</sup> Un autre type de réaction va également se voir propulser dans le domaine industriel grâce à l'utilisation de catalyseurs. Il s'agit des réactions d'hydrogénation pour les liaisons C=C ou C=O. Wilkinson, Osborn et Schrock vont développer des catalyseurs à base de rhodium capables de réaliser par exemple, l'hydrogénation sélective des alcynes en alcènes *cis* (Figure 2.c.).<sup>11,12,13</sup>

Durant tout cet essor de la catalyse homogène, de nombreux métaux voient leurs utilisations considérablement augmenter dans des procédés toujours plus novateurs. Cependant le fer reste quant à lui essentiellement employé dans le domaine de la sidérurgie pour la fabrication de fonte et d'acier. Néanmoins, quelques procédés industriels reposant sur une catalyse au fer ont été développés. Nous pouvons citer par exemple les procédés Haber-Bosch et Fischer-Tropsch qui nécessitent l'utilisation d'oxyde de fer pour respectivement réaliser la synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène (Figure 3.a.)<sup>14</sup> et la transformation du monoxyde de carbone en hydrocarbures (Figure 3.b.)<sup>15</sup>. Toutefois, ces applications relèvent d'une catalyse hétérogène et aucun procédé d'importance industrielle équivalente n'existe pour l'instant en catalyse homogène.

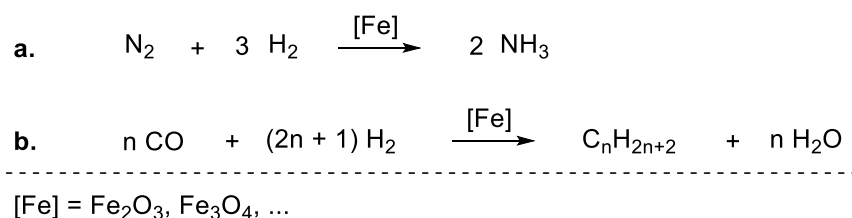


Figure 3 : Exemples de procédés industriels catalysés au fer : Haber-Bosch (a.) et Fischer-Tropsch (b.).

Et pourtant, c'est en 1941 que Kharasch et Fields vont montrer que  $\text{FeCl}_3$  ainsi que d'autres sels métalliques sont capables de réaliser la réaction de couplage croisé entre un arylmagnésien et un halogénure aromatique. Il s'agit de l'une des toutes premières réactions de formation de liaison C–C. Malheureusement, l'utilisation de substrats phénylés de part et d'autre du système ne permet pas d'affirmer que la formation du produit Ar–Ar provient bien de la réaction de couplage croisé et non de la réaction d'homocouplage de l'arylmagnésien (Figure 4).<sup>16</sup>

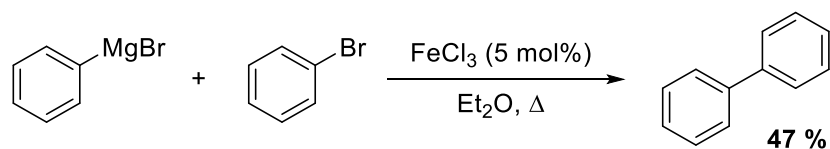


Figure 4 : Couplage croisé entre un arylmagnésien et un halogénure aromatique développé par Kharasch et Fields en 1941.

Puis, 30 ans plus tard, Kochi va développer la première réaction de couplage croisé  $\text{C}_{\text{sp}3}$ – $\text{C}_{\text{sp}2}$  entre un réactif de Grignard de type  $\text{AlkylMgBr}$  et un halogénure organique vinylique. Cette réaction va permettre la mise en valeur du fer pour la première fois et plus particulièrement de  $\text{FeCl}_3$  comme catalyseur pour une réaction de formation de liaison C–C (Figure 5).<sup>17</sup>



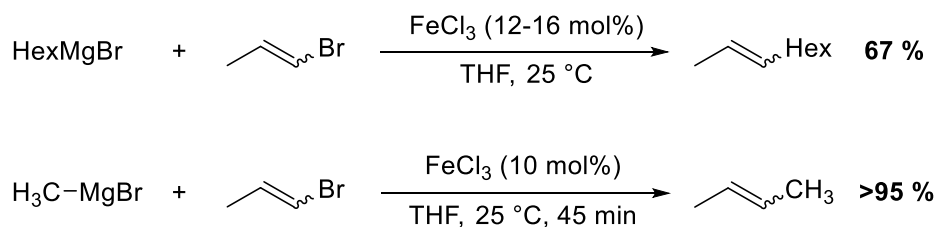


Figure 5 : Premières réactions de couplage croisé  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^2}$  ferrocatalysées développées par Kochi en 1971.

Dans les années suivantes, un fort attrait pour les métaux du bloc d a vu le jour permettant le développement durant les années 1970/1980 d'une grande partie de la chimie organométallique que nous connaissons aujourd'hui, incluant bien évidemment les réactions de couplage croisé (Figure 6). Ces réactions apportent une toute nouvelle approche à la chimie de synthèse en permettant la création d'une liaison covalente entre deux atomes de carbone de molécules distinctes, généralement un nucléophile organométallique et un électrophile organique.

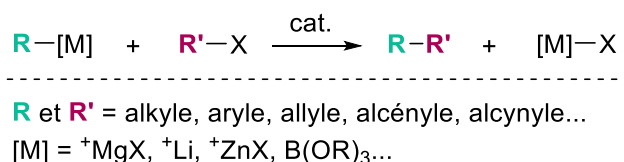


Figure 6 : Réaction de couplage croisé entre un nucléophile organométallique  $\text{R-[M]}$  et un électrophile organique  $\text{R'-X}$ .

Malheureusement à l'époque, les résultats obtenus par le fer furent largement ignorés par la communauté scientifique qui préféra s'aventurer dans la brèche ouverte par l'activité bien plus élevée du palladium et du nickel. De plus, la quantité de sous-produits observée avec ces métaux est bien plus faible (exemple : homocouplage du nucléophile).

C'est en 1972 que le nickel fut mis en avant pour la première fois lors de réactions de couplage croisé. Kumada<sup>18</sup> et Corriu<sup>19</sup> vont simultanément réaliser le couplage entre organomagnésiens et halogénures organiques avec des rendements pouvant atteindre les 98 % après seulement quelques tests. Pour finir, en 2010 les travaux sur le développement des réactions de couplage croisé catalysées au palladium dans les années 1970 conduits par Heck<sup>20</sup>, Negishi<sup>21</sup> et Suzuki<sup>22</sup> furent récompensés du Prix Nobel de Chimie (Figure 7).

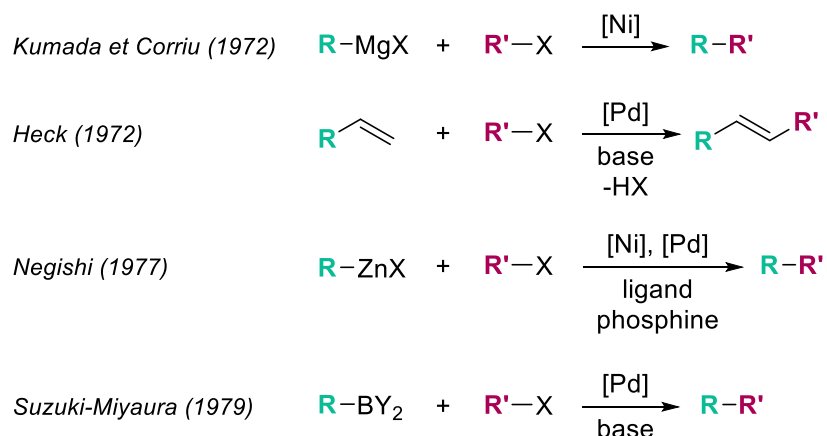


Figure 7 : Réactions de couplage croisé catalysées par du palladium et/ou du nickel.

Au cours des vingt-cinq dernières années, le concept de « durabilité » est apparu comme l'un des sujets clés lors des discussions dans les domaines de la politique, de la société ainsi que celui des sciences. Les besoins des populations en perpétuelle croissance, la nécessité de produire des produits de haute qualité avec un minimum de déchets et, la faible consommation en énergie font partie des défis majeurs de notre époque dans le domaine de l'environnement. Ces dernières deviennent considérables lorsque nous prenons en compte l'augmentation de la population mondiale et la diminution des ressources fossiles. Pour ce qui est du domaine de la chimie, ce concept de « durabilité » est clairement défini par la mise en place des douze principes de la chimie verte formulés dans les années 1990 par Anastas et Warner (Figure 8).<sup>23</sup>

Figure 8 : Les douze principes de la chimie verte. Source : © 2019 Parlons sciences.<sup>24</sup>

## Introduction générale

L'utilisation de catalyseurs afin de diminuer la quantité d'énergie nécessaire à un procédé (principe n° 9), le choix de ressources renouvelables abondantes plutôt que l'emploi de réactifs plus rares (principe n° 7) ou encore l'usage de réactifs et la conception de produits moins toxiques pour l'Homme et l'environnement (principe n° 3) sont des préceptes à mettre en place afin de développer une chimie plus respectueuse et responsable.

Bien que la plupart des réactions catalytiques remplissent les critères d'une transformation durable, bien souvent le prix élevé des catalyseurs qui sont principalement des métaux nobles ainsi que la toxicité qui leur est associée contredisent ces critères. De ce fait, cette contradiction a depuis la fin du vingtième siècle suscité un fort intérêt pour le développement de nouvelles voies de synthèse utilisant une catalyse beaucoup plus durable.

C'est donc tout naturellement que le fer, du fait de ses avantages et ses propriétés, est revenu au premier plan de la recherche dans une optique de catalyse plus durable.

## Quels sont les avantages du fer par rapport aux autres métaux de transition ?

Si nous regardons l'abondance relative des atomes naturellement présents dans la croûte terrestre en fonction de leur numéro atomique, parmi les métaux fréquemment utilisés dans l'industrie, le fer ( $Z = 26$  ; 63 000 ppm) est environ  $10^3$  fois plus abondant que le cuivre, le zinc ou encore le nickel.<sup>25</sup> Cette abondance fait du fer le quatrième élément le plus présent dans la croûte terrestre (5,6 %). Comparativement aux métaux les plus rares comme l'iridium, le platine ou bien le palladium, le fer est près de  $10^7$  fois plus abondant (Figure 9).<sup>26</sup> Pour en revenir aux principes de la chimie verte cités précédemment, ce foisonnement donne au fer un avantage considérable par rapport aux autres métaux de transition utilisés en catalyse.

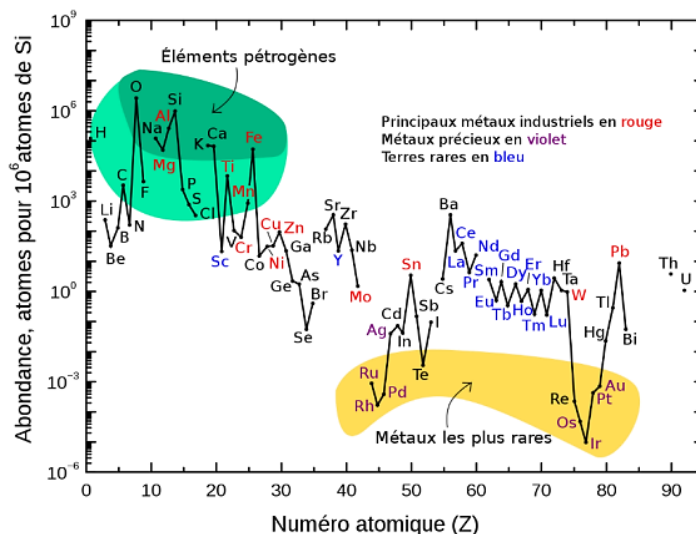


Figure 9 : Abondance relative des atomes naturellement présents dans la croûte terrestre.

Le prix d'un élément en tant que matière première étant directement corrélé à son abondance, le fer fait partie des matériaux les moins chers au monde. Actuellement, un kilogramme de minerai de fer possède un coût de revient d'environ 12 centimes d'euro, contrairement au palladium dont le coût est de 40 000 euros par kilogramme.<sup>27</sup>

Pour continuer avec les douze principes de la chimie verte, le fer remplit parfaitement son rôle en tant que réactif non toxique pour l'Homme et l'environnement (principe n° 3). En effet, celui-ci est déjà présent naturellement et sous de multiples formes dans de nombreux organismes vivants dont le corps humain. Nous pouvons rappeler à titre d'exemple que le transport de l'oxygène dans les globules rouges est rendu possible par l'hémoglobine, une métalloprotéine constituée de quatre molécules d'hème, un complexe de fer(II) dont le cation métallique est contenu au centre d'un anneau organique appelé porphyrine (Figure 10).<sup>28</sup>

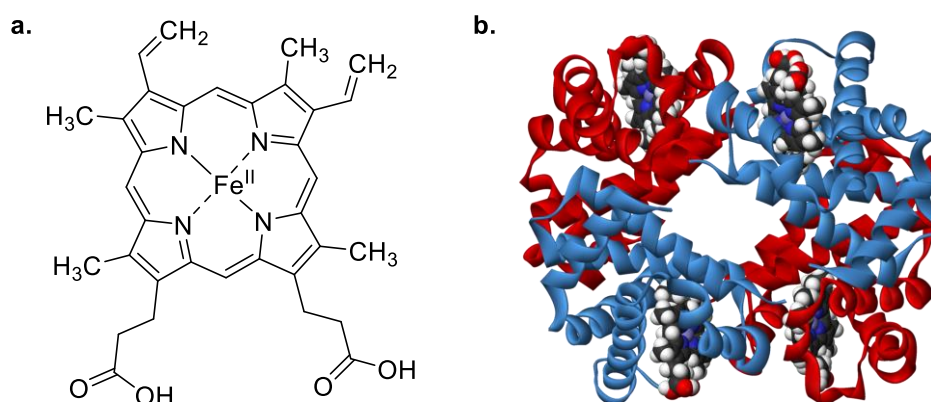


Figure 10 : Structure de l'hème b (a.) de l'hémoglobine (b.).

Un corps humain adulte présente 3 à 5 grammes de fer.<sup>29</sup> Il s'agit du métal de transition le plus répandu dans les organismes vivants. Le nickel est présent à moins de 500 µg dans le corps humain et la plupart de ses dérivés sont classés cancérogènes (Niveau 1) par le Centre International de Recherche contre le Cancer.<sup>30</sup> Le palladium quant à lui n'est pas assimilé par les êtres vivants, causant des problèmes de bioaccumulation chez certaines espèces animales et végétales.<sup>31,32</sup>

Les trois propriétés que nous venons de citer à savoir l'abondance, l'abordabilité et la faible toxicité font du fer un métal bien plus attrayant que les autres métaux de transition d'un point de vue industriel. Ceci est notamment vrai dans les domaines pharmaceutique, agroalimentaire ou cosmétique qui travaillent à la synthèse de molécules en lien avec les organismes vivants.

Avec neuf degrés d'oxydation (DO) formels, de -II à +VI, le fer moléculaire est le métal de transition avec le plus large panel de degrés d'oxydation. Cela entraîne une large gamme d'activité redox comparativement au nickel ou au palladium. Cette différence de réactivité rend théoriquement le fer capable de catalyser les mêmes réactions de couplage que les autres métaux mais également de présenter des chemins de réactivité supplémentaires. Les techniques électrochimiques comme la

voltammétrie cyclique sont donc particulièrement adaptées à l'étude des mécanismes impliquant des complexes de fer.

Qui plus est, la configuration électronique du fer est  $4s^2 3d^6$ , ce qui le rend capable d'accommoder divers états de spin pour chaque degré d'oxydation. Si nous prenons le cas de l'ion  $Fe^{II}$  porteur de 6 électrons en couche externe, en fonction de la géométrie du complexe et de la valence de ce dernier, sept configurations électroniques peuvent être adoptées (Figure 11).<sup>33</sup> Au fur et à mesure d'une transformation chimique, la nature ou la géométrie de la sphère de coordination du fer est susceptible de changer ce qui mène l'état de spin de ce dernier à évoluer également. Dans ce contexte, les techniques d'analyse telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN, paramagnétique ou non) ou la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sont alors d'une aide précieuse pour suivre l'évolution des composés du fer lors d'un processus catalytique.

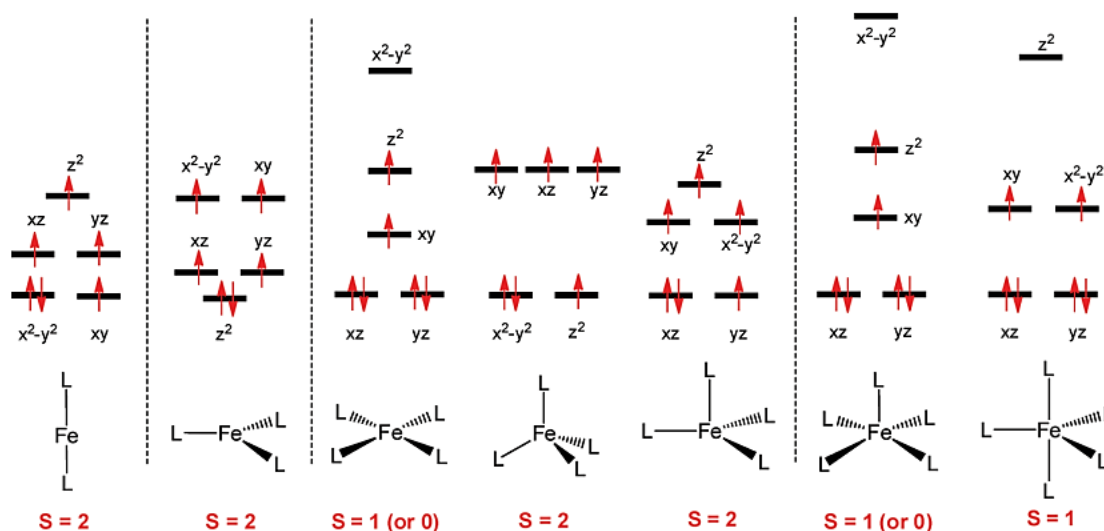


Figure 11 : Configurations électroniques et états de spin accessibles pour des complexes de  $Fe^{II}$  ( $d^6$ ) selon leurs sphère de coordination.

L'état de spin est également un facteur à prendre en compte dans la réactivité des complexes de fer. Dans le cas des espèces de fer haut-spin à 5 électrons ou plus ( $DO < +III$ ) par exemple, celles-ci auront toutes les orbitales partiellement occupées, ce qui permettra donc de faciliter la décooordination d'un ligand si celle-ci est requise du fait du peuplement des orbitales moléculaires anti-liantes. Les réactions parasites, telle que la B-élimination d'hydrure, qui nécessiteraient des orbitales vides du métal pourront également être empêchées.<sup>34</sup>

De plus, parmi les isotopes stables du fer, le fer 57 avec une abondance naturelle de 2,2 % est très important pour la spectroscopie Mössbauer. Cette méthode peut nous renseigner précisément sur les états de spin et d'oxydation des noyaux de fer, leurs propriétés magnétiques ainsi que, dans certains cas, la géométrie de leur sphère de coordination (Figure 12).<sup>35,36,37</sup> Il s'agit d'une technique à la fois qualitative et quantitative fournissant des informations sur la distribution des espèces contenant du fer dans les milieux réactionnels. Cependant, à cause de la faible proportion de  $^{57}\text{Fe}$ , cette méthode est extrêmement coûteuse.

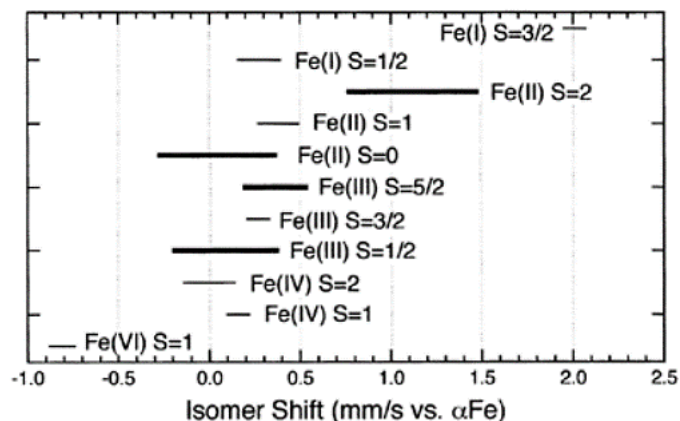


Figure 12 : Valeurs des déplacements isomériques pour des noyaux de fer selon le degré d'oxydation et l'état de spin du centre métallique (référence : fer de structure cristalline cubique centrée à 300 K ; les quatre états en gras correspondent aux formes les plus communes).

C'est grâce à tous ces avantages que le fer a pu bénéficier d'une renaissance dans les applications catalytiques des réactions de couplage à la suite de l'émergence de la notion de chimie durable.

## Le développement des couplages croisés ferrocatalysés depuis la fin du XX<sup>e</sup> siècle

Au fil des vingt-cinq dernières années, le fer a suscité un intérêt de plus en plus grandissant en tant que catalyseur pour les réactions de couplage croisé. Plusieurs groupes de recherche se sont alors lancés dans l'optimisation et l'étendue des applications de ce métal en catalyse. Nous pouvons citer par exemple les travaux de Cahiez en 1998 qui mettent en avant l'efficacité de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme co-solvant dans les réactions de couplage croisé entre réactifs Grignard et électrophiles vinyliques. Cet ajout a permis une augmentation significative du rendement de 5 à 87 % (Figure 13).<sup>38</sup>

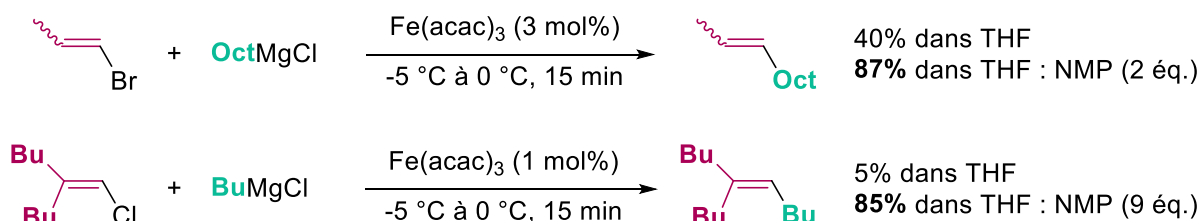


Figure 13 : Impact de la NMP sur le couplage alkyle-alcényle catalysé par le fer développé par Cahiez.

Malgré les très bons rendements et les conditions douces fournies par la méthode de Cahiez, un inconvénient majeur de cette dernière est l'exigence de NMP. En effet, la NMP s'est récemment révélée très préoccupante en raison de sa toxicité aiguë, puisqu'elle a été classée comme réactif reprotoxique.<sup>39</sup> Afin de contourner ce problème et de développer de nouvelles réactions de couplage ferrocatalysées non toxiques et durables, des efforts ont été déployés dans la recherche d'additifs appropriés comme substitut de la NMP.

Dans ce contexte, Cahiez et Lefèvre ont développé une méthode plus écologique de couplage croisé catalysée par le fer entre les réactifs alkyle Grignard et les halogénures organiques  $C_{sp^2}$  (alcényle ou aryle).<sup>40</sup> En combinant une charge catalytique de  $FeCl_3$  avec des sels d'alcoolate de magnésium tels que  $EtOMgCl$  dans du THF, une conversion complète des halogénures d'alcényle/aryle a été observée et les produits de couplage croisé ont été obtenus avec des rendements bons à excellents (Figure 14). De plus, cette réaction peut également être réalisée à l'échelle du gramme (jusqu'à 50 mmol pour les réactions de couplage alkyle-alcényle et jusqu'à 10 mmol pour les couplages alkyle-aryle).

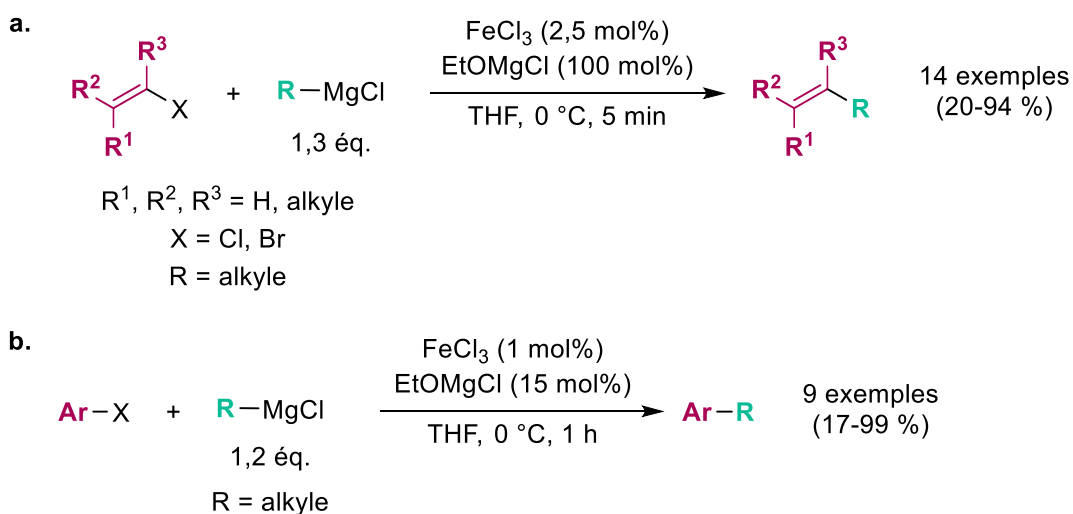


Figure 14 : Couplages croisés développés par Cahiez et Lefèvre entre réactifs alkyle Grignard et halogénures d'alcényle (a.) ou d'aryle (b.) impliquant  $EtOMgCl$  comme additif.

Le rôle bénéfique des sels d'alcoolate de magnésium dans le résultat des réactions de couplage croisé alkyle-alcényle catalysées par le fer peut donc présenter un double intérêt pour la synthèse totale de molécules d'intérêt comme par exemple les phéromones d'insectes.<sup>41</sup> Il s'agit d'un sujet de recherche étudié dans l'équipe CSB2D du laboratoire *i*-CLEHS par Pablo Chourreu Alba De Luna et

Adrien Tintar, étudiants en doctorat sous la direction de Guillaume Lefèvre (2019-2022 et 2022-2025) et en partenariat avec l'entreprise M2i Group. En effet, les réactifs de Grignard  $\alpha,\omega$ -difonctionnalisés comportant un groupe alcoolate de magnésium terminal peuvent être utilisés à la fois comme partenaires nucléophiles et comme source additive d'alcoolate de magnésium. Ils permettent donc le développement de procédures de couplage croisé catalysées par le fer avec des halogénures d'alcényle ou de diényle, ne nécessitant pas l'utilisation de solvants toxiques tels que la NMP (Figure 15).<sup>42</sup> De plus, ces procédures peuvent être réalisées à de grandes échelles industrielles (kilogramme), conduisant à des processus plus écologiques, efficaces et économiquement viables.

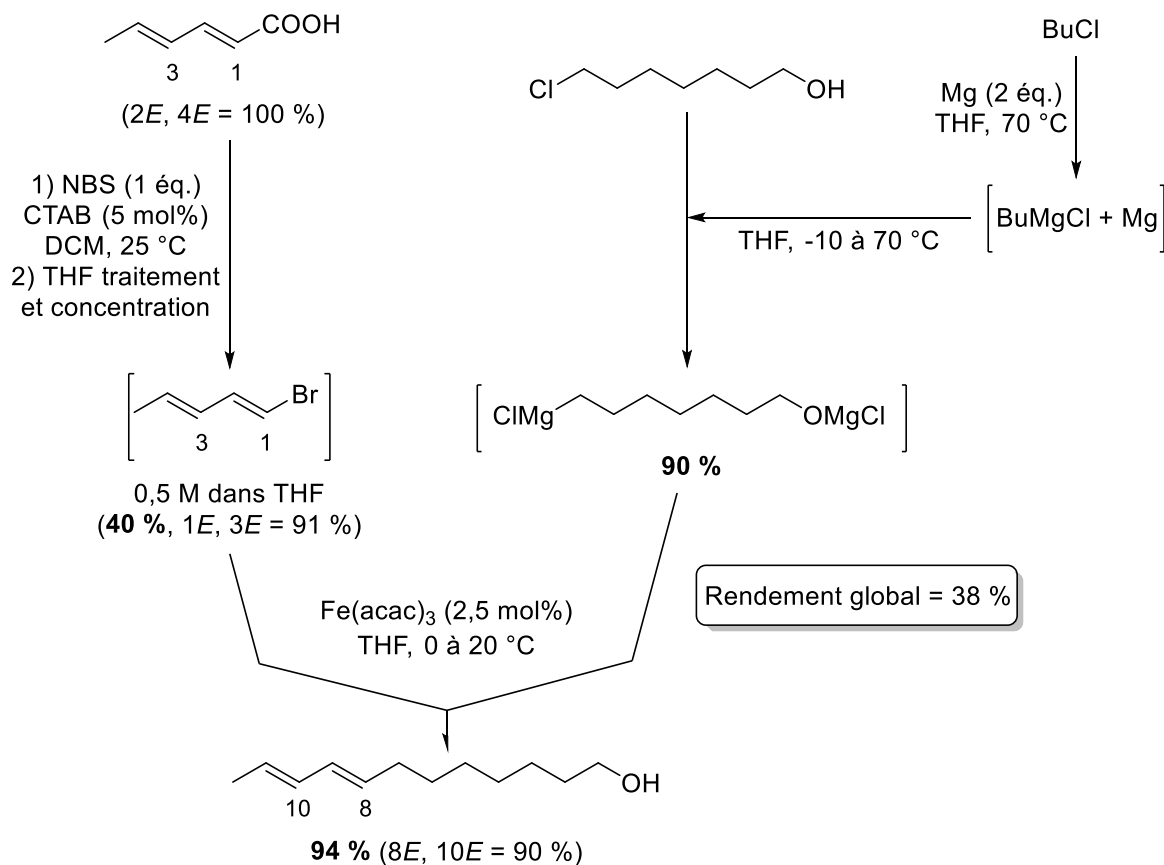


Figure 15 : Synthèse de la phéromone sexuelle de la carpocapse des pommes à l'aide d'un couplage croisé catalysé au fer entre un réactif de Grignard  $\alpha,\omega$ -difonctionnalisé et un bromure de diényle.

L'utilisation de co-ligands comme les diamines<sup>43,44,45</sup>, les diphosphines<sup>46,47,48</sup> ou les carbène N-hétérocycliques (NHC)<sup>49,50,51</sup> a également fait partie des stratégies qui ont permis l'amélioration de la conversion et la sélectivité des réactions ferrocatalysées. L'exemplification de ce type de réaction à un large panel de nucléophiles organométalliques comme les dérivés magnésiens, zinciques<sup>52</sup>, cuivreux<sup>53</sup>, boranes<sup>54</sup> ainsi que les dérivés de l'aluminium<sup>55</sup> ; sans oublier l'efficacité envers divers électrophiles organiques tels que les halogénures, sulfonates<sup>56</sup>, phosphates<sup>57</sup>, carboxylates<sup>58</sup> ou sélénates<sup>59</sup> ont fait de la catalyse au fer une excellente alternative à la catalyse réalisée par les métaux nobles (Figure 16).



## Introduction générale

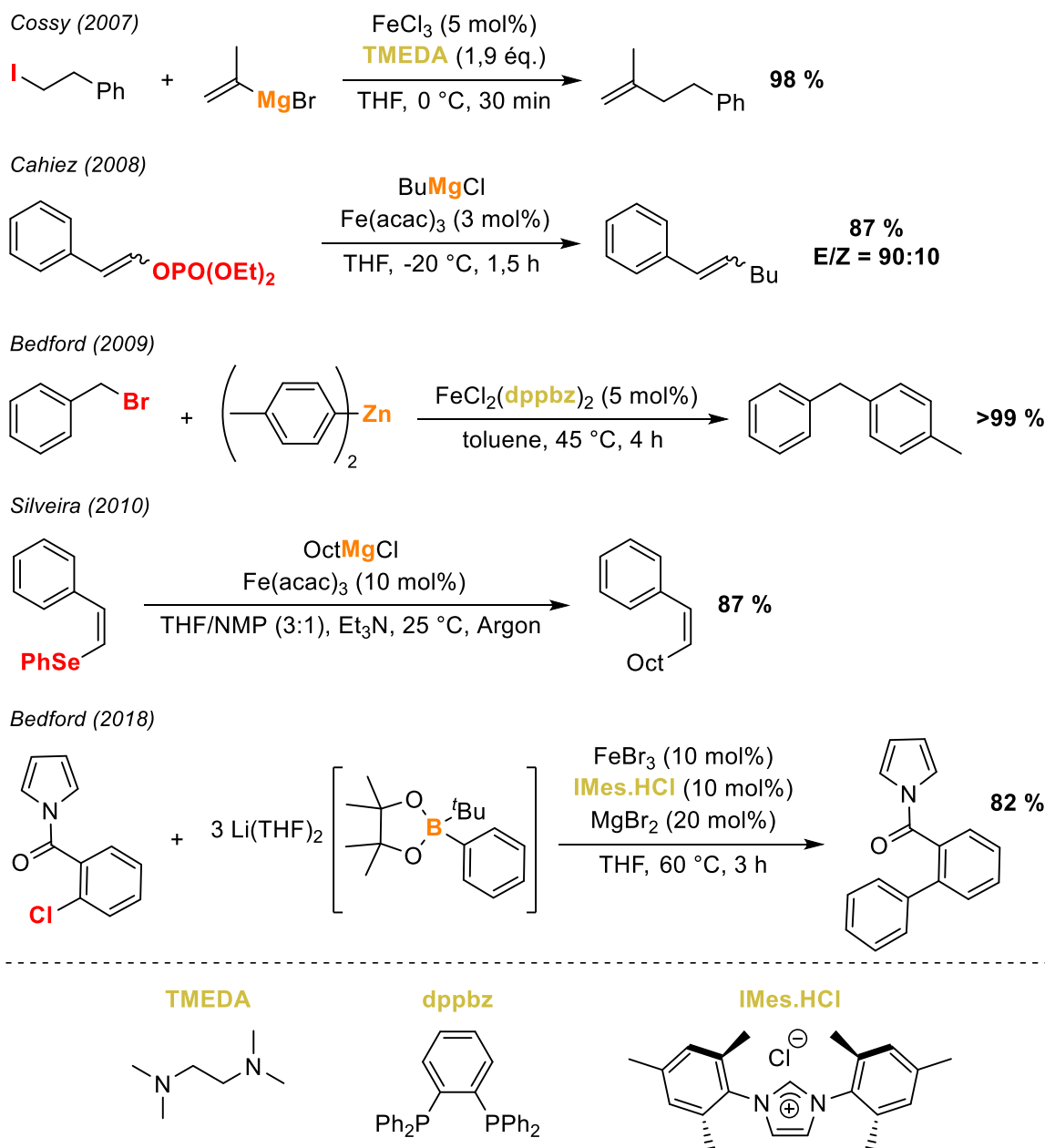


Figure 16 : Exemples de couplages croisés catalysés au fer avec divers co-ligands (jaune) ainsi qu'une variété de nucléophiles (orange) et d'électrophiles (rouge).

Au début du XXI<sup>e</sup> siècle, une nouvelle voie de synthèse pour la réalisation de couplages croisés catalysés au fer a été envisagée. Il s'agit de la réaction de couplage oxydatif qui consiste en l'activation d'une liaison C–H par un catalyseur au fer qui permet ainsi de réaliser le couplage entre des hydrocarbures de type alkyl–H ou aryl–H et des nucléophiles organométalliques (Figure 17). Cette méthode initie le premier pas vers une voie plus durable car elle montre que des liaisons C–H sont activables en conditions ferrocatalysées.

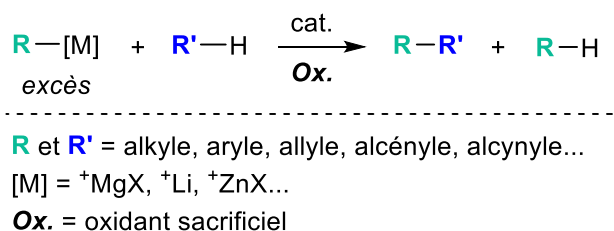


Figure 17 : Réaction de couplage oxydatif entre un organométallique R-[M] et un hydrocarbure R'-H.

En 2008, Nakamura a mis en évidence le premier exemple de couplage oxydatif C-C catalysé par le fer comprenant une activation de liaison C-H.<sup>60</sup> En présence d'une quantité catalytique de Fe(acac)<sub>3</sub>, le couplage entre des 2-arylpypyridines, des 2- et 6-arylpypyrimidines et du 2-phénylpyrazole avec des organozincs formés *in situ* a pu être réalisé avec des rendements pouvant atteindre 99 %.

Orientée par l'atome d'azote (effet CIPE)<sup>61</sup>, l'activation de la liaison C-H s'est effectivement produite en position 2 du substituant aryl. De la 1,10-phénanthroline et 2 équiv. de 1,2-dichloro-2-méthylpropane (DCIB) ont été utilisés comme additifs. Le DCIB a joué le rôle d'oxydant sacrificiel durant le couplage afin de régénérer le catalyseur (Figure 18).

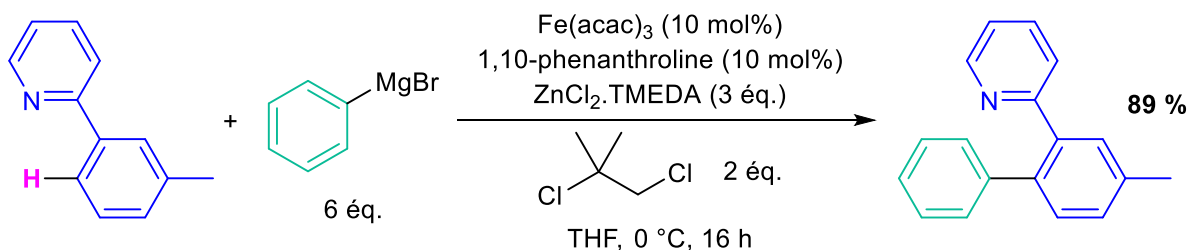


Figure 18 : Réaction de couplage croisé oxydatif catalysée au fer et développée par Nakamura en 2008.

Malheureusement, ce type de couplage croisé souffre de limitations notables, la première est l'emploi d'un oxydant sacrificiel ; la seconde est l'utilisation d'un excès d'organométalliques. De plus, la nécessité de groupes directeurs pour la fonctionnalisation et la présence de nombreux sous-produits indésirables issus de la réduction de l'électrophile ou de l'homocouplage du nucléophile sont également des problèmes critiques.

Malgré tous ces efforts, les systèmes ferrocatalysés présentent encore des défauts qui rendent l'utilisation d'autres métaux encore indispensable pour certains types de couplages. Si nous prenons l'exemple du couplage d'Hiyama qui utilise des nucléophiles silylés, à l'heure actuelle, il n'existe aucune version de celui-ci où le fer est employé en tant que catalyseur. C'est le palladium qui domine dans ce type de réactions.<sup>62</sup> De la même manière, les réactions de Suzuki-Miyaura impliquant des partenaires nucléophiles borés sont très peu développées en catalyse au fer (Figure 19).<sup>46,54</sup> Nous constatons donc que l'utilisation de nucléophiles doux reste une grande difficulté et représente un enjeu de taille pour la recherche dans le domaine de la catalyse au fer.

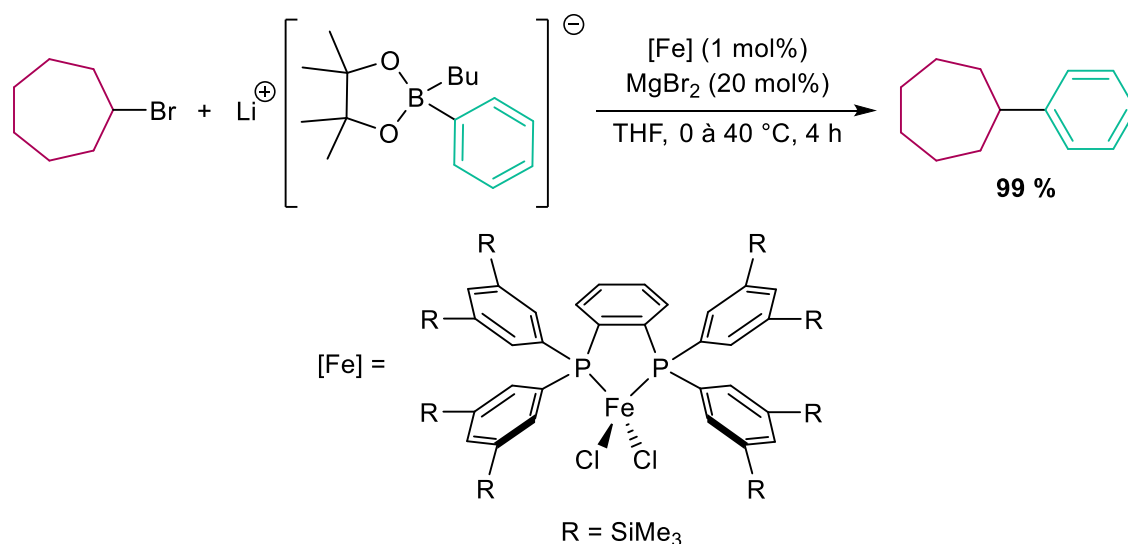
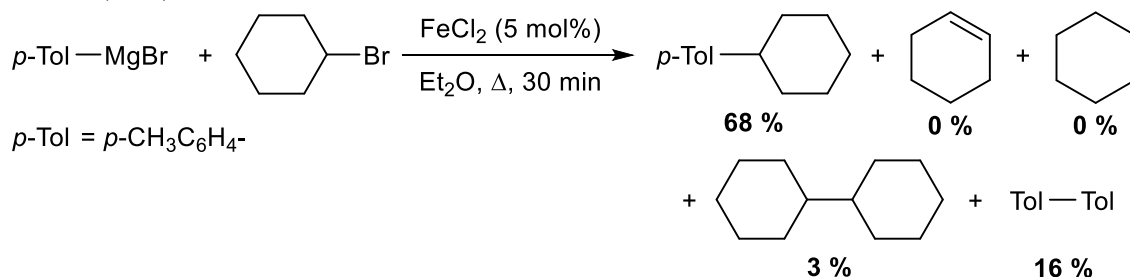


Figure 19 : Rare exemple de Suzuki-Miyaura catalysée au fer et développée par Nakamura en 2010.

Si l'aspect pratique et peu onéreux d'utiliser un sel de fer tel que FeCl<sub>3</sub> ou Fe(acac)<sub>3</sub> comme catalyseur semble très attrayant, la pauvre sélectivité et l'instabilité des espèces actives nécessite souvent l'emploi de grandes charges catalytiques qui vont à l'encontre des principes de la catalyse.<sup>63</sup> Pour finir, la formation de sous-produits indésirables comme les produits de B-élimination (dans le cas d'alkylmagnésiens)<sup>64</sup> ou d'homocouplage (pour les arylmagnésiens)<sup>65</sup> entravent fortement la formation du produit de couplage. Ces produits peuvent atteindre des rendements très imposants (Figure 20).

Bedford (2006)



Chai (2007)

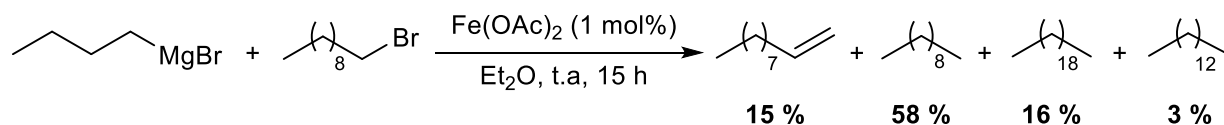


Figure 20 : Exemples de sous-produits formés lors de couplages aryle-alkyle et alkyle-alkyle non optimisés.

Comme vu précédemment, l'utilisation de co-solvants ou co-ligands permet d'améliorer la sélectivité et le rendement de la réaction au détriment de la formation de ces sous-produits. Néanmoins, pour l'instant aucun ligand ne s'est avéré assez robuste pour promouvoir l'activité du fer vis-à-vis d'un large panel de réactions.

Tous ces problèmes sont engendrés par le fait que la réactivité du fer est actuellement peu comprise et maîtrisée. En effet, dû à sa large gamme de degrés d'oxydation, le fer possède un potentiel inégalé vis-à-vis des réactions de couplage croisé. Cependant cette réactivité impressionnante est curieusement ce qui rend son exploitation difficile. Contrairement aux métaux nobles qui sont limités à des procédés à 2 électrons ( $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$  ou  $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$  par exemple), le fer peut effectuer des transformations monoélectroniques ou biélectroniques (Figure 21).

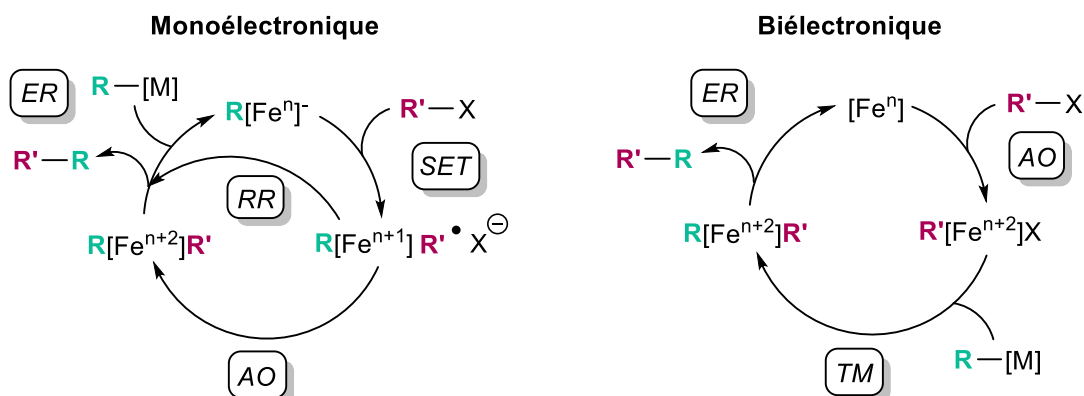


Figure 21 : Représentation générale des deux mécanismes possibles pour des couplages croisés ferrocatalysés : single electron tranfer (SET), recombinaison radicalaire (RR), addition oxydante (AO), élimination réductrice (ER) et transmétallation (TM).

De plus, les conditions expérimentales semblent jouer un rôle extrêmement important dans ce type de catalyse. La température, le solvant, l'ordre et le temps d'ajout des réactifs sans oublier le type d'hybridation des partenaires de couplage, la nature du nucléophile dont le rôle peut également servir de réducteur ou encore le choix des ligands et additifs utilisés qui déterminent le degré d'oxydation et l'état de spin du fer font que plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu simultanément au cours d'une même réaction ferrocatalysée.

Seulement, si nous souhaitons envisager des procédés catalytiques capables d'être un jour utilisés dans l'industrie, une bonne compréhension de la réactivité du fer est indispensable afin d'exploiter totalement ses capacités en tant que catalyseur. Cette compréhension des mécanismes a permis au palladium de dominer les autres métaux pour de nombreuses applications industrielles.<sup>66</sup>

Une normalisation du comportement du fer selon le précurseur employé et la nature des partenaires de couplage mis en jeu permettrait de fournir des éléments de réponse capitaux pour l'optimisation de l'usage de ce métal si fantasque en catalyse.

### Problématique et objectifs de la thèse

Nous venons de constater à la suite de cet historique sur le fer en catalyse que la compréhension des chemins catalytiques se traduisant par la nature de l'espèce catalytiquement active, le degré d'oxydation ainsi que les effets des ligands et additifs utilisés est très délicate. Elle est néanmoins nécessaire afin de rendre à ce métal tous les honneurs qui lui sont dus.

Grâce à ces études, nous pourrons développer des nouvelles méthodologies et catalyseurs susceptibles d'améliorer les procédés ferrocatalysés déjà existants mais également étendre ses utilisations à un plus large éventail de réactions.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont pour but d'apporter de nouveaux éléments dans l'interprétation des mécanismes des réactions de couplage ferrocatalysés à travers les études de divers systèmes. La faible durée de vie des espèces formées *in situ* couplée à la complexité des systèmes étudiés ont nécessité l'utilisation de techniques spectroscopiques complémentaires à la chimie organométallique classique telles que la RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique ou la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ . Les techniques de DRX, de voltampérométrie cyclique ou encore de calculs DFT ont également été employées.

La première partie de ce manuscrit sera axée sur un état de l'art des différentes approches mécanistiques qui ont été envisagées pour la compréhension des cycles catalytiques des réactions de couplage croisé ferrocatalysés (Chapitre 1). Ensuite, nous nous intéresserons aux bas degrés d'oxydation du fer et plus particulièrement au degré 0, via l'étude de la réaction de couplage croisé aryle-(hétéro)aryle mettant en évidence l'importance des procédés à deux électrons et l'implication du couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  pour la première fois dans ce type de couplage (Figure 22, Chapitre 2).

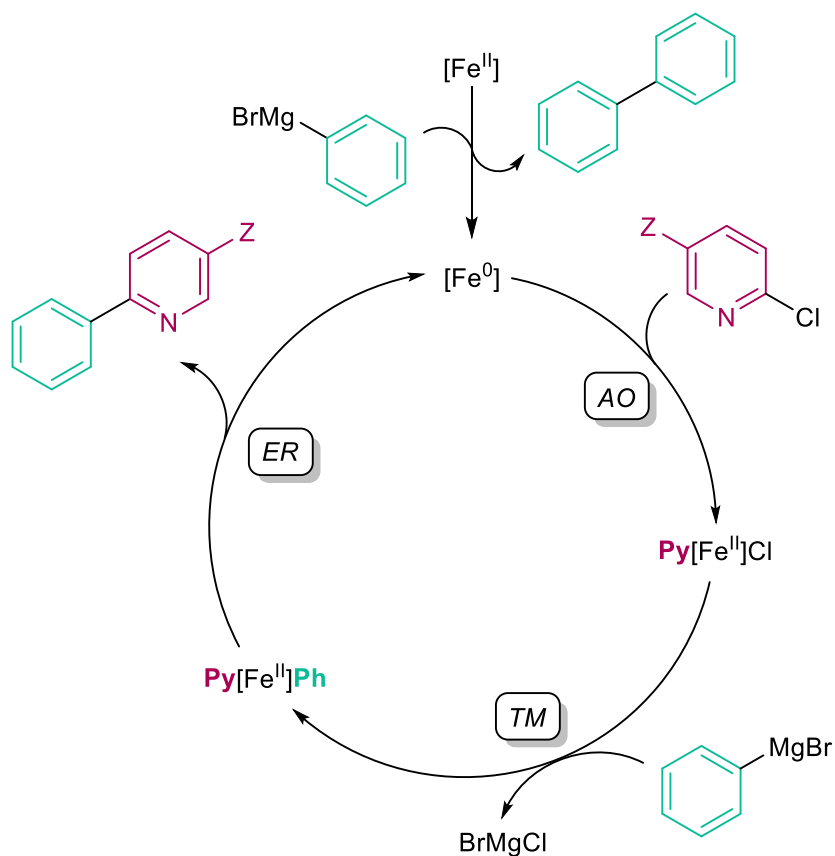
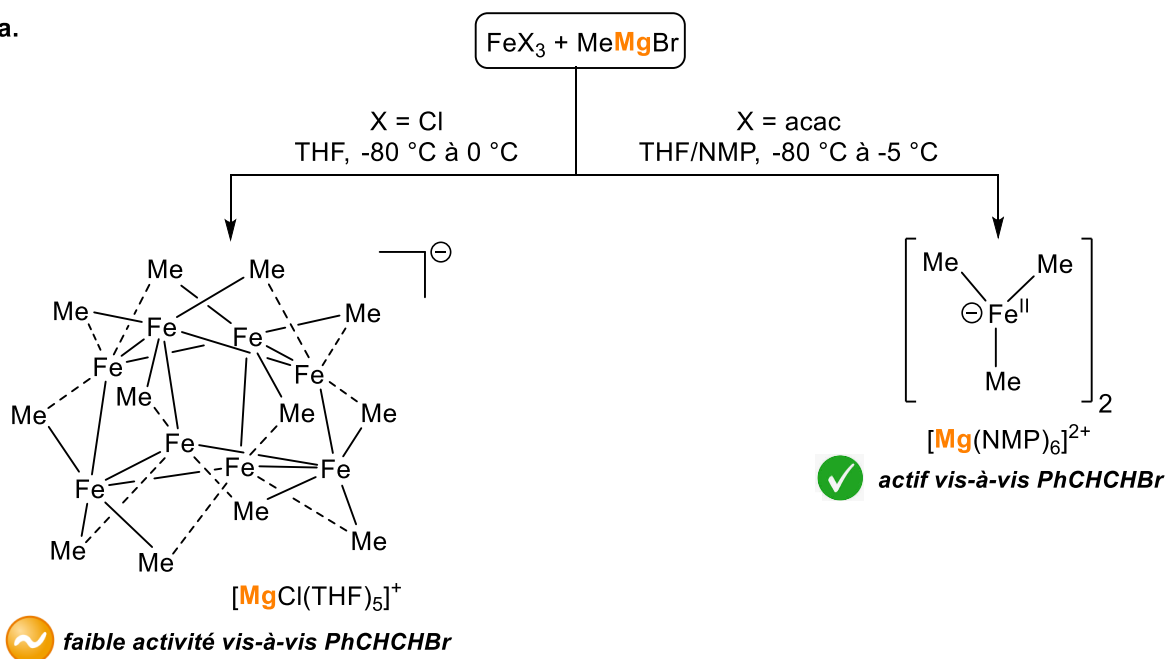


Figure 22 : Cycle catalytique simplifié pour les couplages aryle-(hétéro)aryle, implication du couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ .

La seconde partie mettra en lumière le rôle clé joué par les cations des groupes principaux dans les étapes élémentaires du processus de couplage. Généralement ignorés, ces cations  $[\text{M}]^{n+}$  présentent pourtant une stratégie puissante pour contrôler la distribution des états d'oxydation du fer au sein des réactions ferrocatalysées. Dans un premier temps, un état de l'art sur l'effet synergique apporté par la paire  $\text{Fe}/[\text{M}]^{n+}$  dans un processus de couplage sera réalisé (Figure 23.a., Chapitre 3). Puis, nous investiguerons l'effet du contre-cation  $[\text{M}]^{n+}$  sur la distribution des espèces lors de l'activation d'hydrocarbure type aryle-H par la plateforme  $\text{FeX}_2(\text{dmpe})_2$  en présence de  $\text{M}(\text{hmds})$  comme source de cations  $[\text{M}]^{n+}$  (Figure 23.b., Chapitre 4).

a.



b.

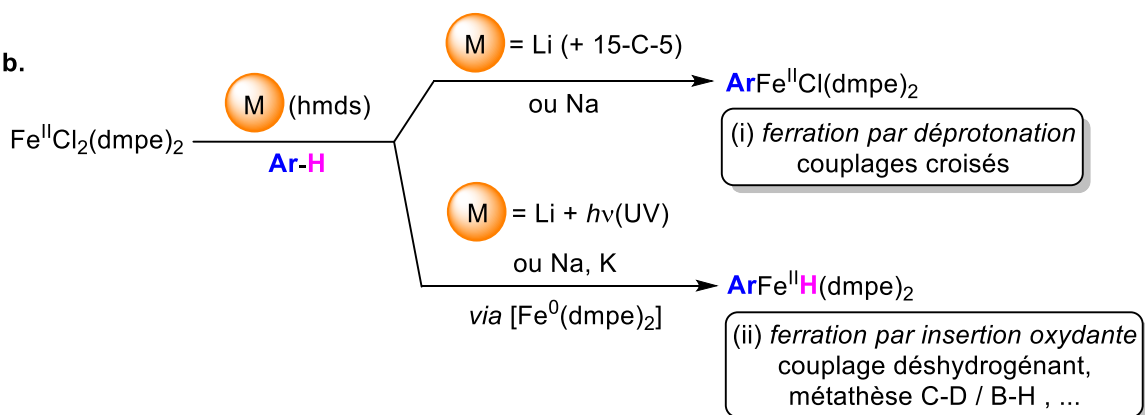


Figure 23 : Rôle du contre-cation  $\text{Mg}^{2+}$  dans les couplages alkyle-vinyle en présence de NMP (a.) ; Espèces et chemins réactionnels envisagés après traitement de  $\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2$  par  $\text{M}(\text{hmds})$  (b.).

Pour finir, la troisième partie de cette thèse portera sur la synthèse de nouveaux complexes de type élément-hydrure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  obtenus à partir de réactions entre un organofer(0) non isolable et différentes liaisons E–H (boranes, silanes). La réactivité de ces complexes envers les liaisons C–X et C–H de substrats organiques sélectionnés sera évaluée et nous discuterons des applications potentielles de tels complexes pour la silylation de liaisons C–H ou l'échange isotopique de l'hydrogène (EIH) (Figure 24, Chapitre 5).

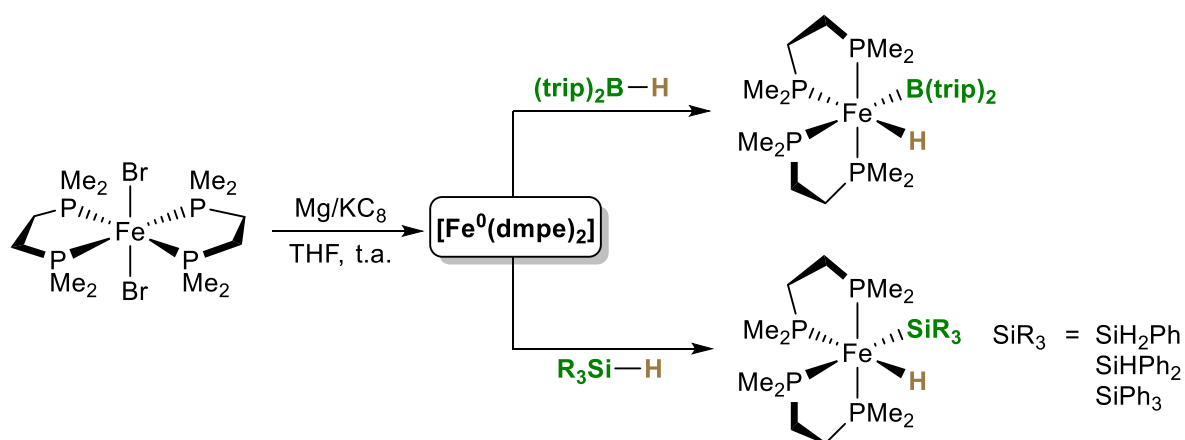


Figure 24 : Réactivités de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  avec un borane ou un silane pour donner les complexes boryl-hydruure ou silyl-hydruure de fer.

Les procédures expérimentales des manipulations décrites dans les chapitres 2, 4 et 5, ainsi que les caractérisations non proposées dans le corps de texte seront disponibles dans la partie expérimentale du manuscrit.





## Première partie – Le fer et ses bas degrés d'oxydation (de -II à +II) en couplage croisé

---

### Introduction

---

Dans les sections précédentes, nous avons constaté que le fer possède la capacité de changer facilement de degré d'oxydation, ce qui a pour avantage de lui conférer des propriétés redox rares. Cette large gamme de DO le rend alors capable de réaliser des transformations biélectroniques, mais également monoélectroniques (Figure 21). Grâce à cette faculté, les catalyseurs à base de fer sont des candidats idéaux pour les réactions de couplage croisé. Toutefois, avec une réactivité aussi impressionnante, il est difficile de comprendre parfaitement le chemin réactionnel effectué lors d'une transformation ferrocatalysée. Des études mécanistiques sont donc nécessaires pour déterminer le comportement du fer vis-à-vis de divers substrats et ainsi comprendre comment s'effectue le changement de DO.

Si le palladium effectue généralement des cycles catalytiques à deux électrons impliquant les degrés 0, +II et +IV, les catalyseurs à base de nickel évoluent plutôt via les couples  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ .<sup>67</sup> Alors qu'en est-il pour le fer ? Dans la littérature, pour les réactions de couplage croisé, les degrés d'oxydation allant de -II à +III semblent s'imposer. Cependant, le sujet est encore largement questionné et le débat est loin d'être clos.

Cette première partie de manuscrit sera divisée en deux chapitres. Le premier proposera un état de l'art des différentes approches et hypothèses mécanistiques émises au cours des dernières années sur les degrés d'oxydation actifs du fer en catalyse.

Le second abordera l'étude mécanistique de la réaction entre réactifs de Grignard  $\text{ArMgBr}$  aromatiques et halogénures d'hétéroaryles pour le couplage croisé aryle-(hétéro)aryle. Deux mécanismes fortement différents peuvent être engagés dans ce type de couplage. Un premier mécanisme implique les espèces  $\text{ate-Fe}^{\text{II}}$   $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  formées aux premiers stades du processus. Dans ce cas, l'étape clé est un transfert monoélectronique entre  $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  et l'halogénure d'hétéroaryle, conduisant à une séquence de couplage  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Un mécanisme alternatif a également été dévoilé pour les substrats plus difficiles à réduire. Dans ce cas, l'évolution de  $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  donne des espèces  $\text{Fe}^0$  transitoires qui sont capables d'activer les halogénures d'hétéroaryle par addition oxydante à deux électrons, faisant intervenir le couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ . Ces résultats mettent en évidence la variété des modèles mécanistiques qui peuvent être impliqués dans les couplages croisés catalysés par le fer.

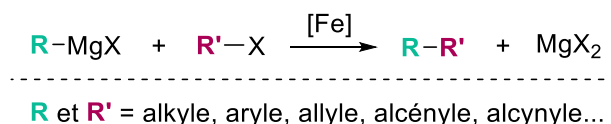


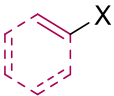
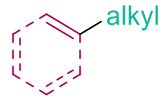
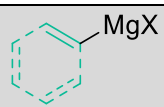
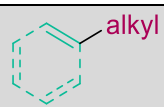
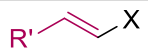
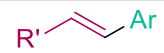


## Chapitre 1 – État de l'art des différentes approches mécanistiques envisagées pour les réactions de couplage croisé ferrocatalysées

### 1.1 Une réaction modèle : la réaction de Kumada

Malgré les premiers exemples de formation de liaisons C–C ferrocatalysées dans les années 1970, ce n'est que dans les années 2000 que les mécanismes de ces réactions commenceront à être étudiés. Afin d'obtenir des premières données mécanistiques, une réaction modèle a été sélectionnée. Il s'agit de la réaction de Kumada faisant intervenir un partenaire nucléophile organomagnésien et un halogénure organique. Cette réaction a largement été étudiée dans sa version ferrocatalysée et présente la plus grande variété d'hybridation possible pour les deux partenaires de couplage (Tableau 1).

Tableau 1 : Réactions de Kumada ferrocatalysées développées au cours des années 2000, d'après Wallentin.<sup>68</sup>



Hybridations	Nucléophile	Électrophile	Produit
$\text{sp}^3\text{-sp}^3$	alkyl-MgX	alkyl-X	alkyl-alkyl
$\text{sp}^3\text{-sp}^2$	alkyl-MgX		
$\text{sp}^2\text{-sp}^3$		alkyl-X	
$\text{sp}^2\text{-sp}^2$	Ar-MgX		
$\text{sp}^2\text{-sp}$	Ar-MgX	$\equiv\text{-X}$	$\equiv\text{-Ar}$
$\text{sp-sp}^3$	$\text{R}\text{-}\equiv\text{-MgX}$	alkyl-X	$\text{R}\text{-}\equiv\text{-alkyl}$
$\text{sp-sp}^2$	$\text{R}\text{-}\equiv\text{-MgX}$		

Il est donc normal de constater que la grande majorité des cycles catalytiques discutés dans la littérature pour ces réactions de couplage s'inspirent du cycle de la version palladocatalysée.

Ce dernier est constitué d'un enchainement de trois étapes élémentaires : une addition oxydante (AO) suivie d'une transmétallation (TM) et pour finir une élimination réductrice (ER). Toutefois, l'ordre des deux premières étapes est encore largement débattu (Figure 25). Le centre métallique passe donc d'un degré d'oxydation n vers un degré n+2 à la suite de l'AO et retrouve à son

degré d'oxydation  $n$  après l'ER. L'hypothèse principale consiste à imaginer qu'un couple  $\text{Fe}^n/\text{Fe}^{n+2}$  catalyse cette réaction. Durant ces vingt dernières années, plusieurs couples redox du fer répondant à cette hypothèse ont été proposés. Les couples  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  identiques à ceux du nickel sont majoritairement énoncés mais certains groupes émettent l'éventualité de DO plus faible avec le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$  ou plus élevé avec le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ .

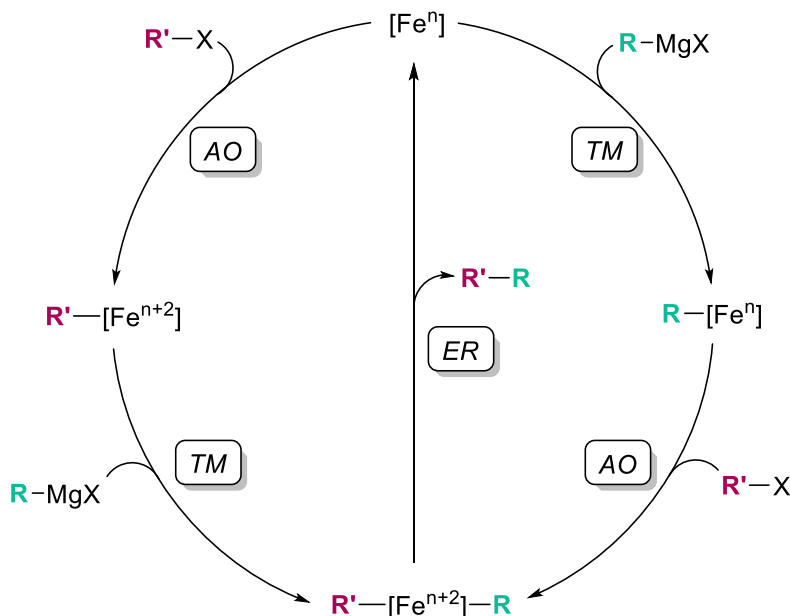


Figure 25 : Cycles catalytiques proposés pour la réaction de Kumada dans sa version ferrocatalysée (R = alkyle, aryle, alcényle ; R' = alkyle, aryle, alcényle).

## 1.2 Les mécanismes biélectroniques

### 1.2.1 Le couple $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

C'est Kochi qui en 1976, va proposer le couple  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  pour le couplage entre alkyles Grignards et halogénures vinyliques qu'il avait lui-même développé quelques années plus tôt.<sup>69</sup> À l'aide de plusieurs études comme l'analyse de la distribution des produits, la cinétique de la réaction ainsi que le piégeage de radicaux, il entrevoit la possibilité que le  $\text{Fe}^{\text{I}}$  soit formé *in situ* par réaction rapide entre  $\text{FeCl}_3$  et l'organomagnésien.

Ce dernier réaliserait une AO du bromure vinylique avec une rétention de configuration, puis la TM du groupement aliphatique du réactif de Grignard s'effectuerait pour finir par l'étape d'ER qui régénérerait l'espèce active de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  en même temps que la formation du produit de couplage (Figure 26). Kochi appuie cette hypothèse par l'observation d'un signal en RPE correspondant à une espèce avec un spin de  $1/2$ , état de spin courant pour du  $\text{Fe}^{\text{I}}$ . La structure DRX de cette espèce de spin  $S = 1/2$  sera finalement obtenue en 2016 par le groupe de Neidig comme étant un cluster multimétallique  $[\text{Fe}_8\text{Me}_{12}]^-$  de DO moyen pour le fer de 11/8.<sup>70</sup>

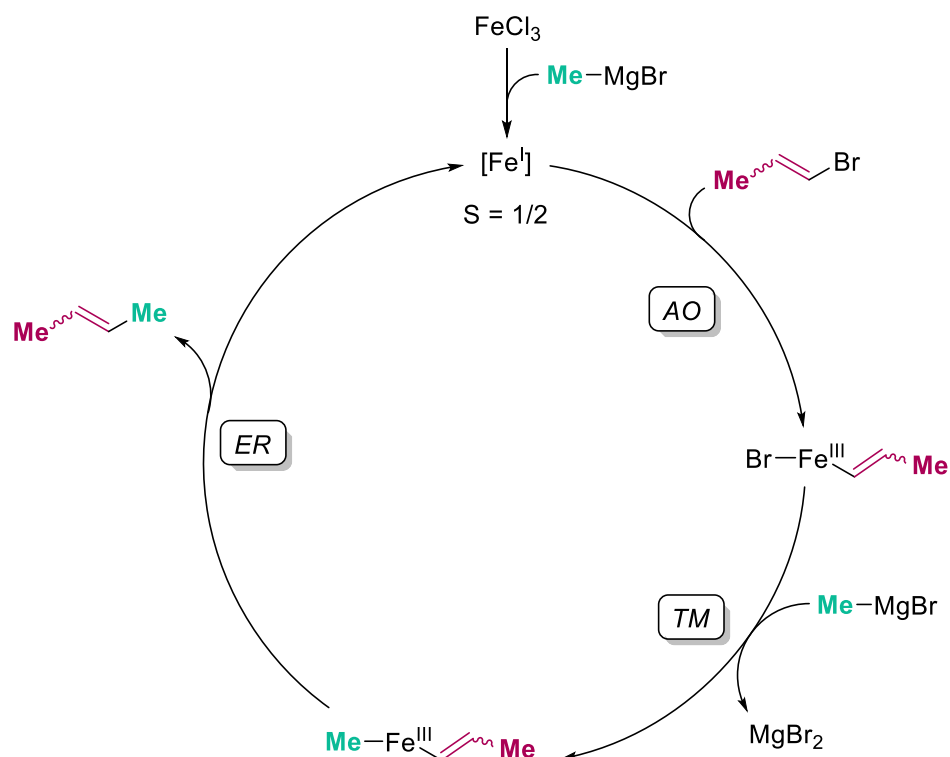


Figure 26 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  proposé par Kochi pour le couplage de Kumada alkyle-vinyle.

En 2009, le groupe de Norrby va confirmer ce mécanisme  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  pour un couplage alkyle-aryle à l'aide du 4-trifluorométhylchlorobenzène et du bromure d'octylmagnésium ( $\text{OctMgBr}$ ), sur le motif de calculs DFT (théorie fonctionnelle de la densité) qui sont favorisés pour ce couple de DO. Le groupe va comparer plusieurs cycles catalytiques dont le cycle  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  mais celui-ci sera rapidement exclu pour cette réaction à cause d'une forte barrière énergétique empêchant la réalisation de l'étape d'élimination réductrice et donc la régénération du  $\text{Fe}^0$ .<sup>71</sup>

Quatre ans plus tard, ce même groupe a mené des expériences de dosage sous atmosphère inerte sur la réduction d'un précurseur de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ou de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en présence de bromure de phénylmagnésium ( $\text{PhMgBr}$ ). Avec les deux types de précurseurs testés, le groupe met en évidence que le plus bas degré d'oxydation atteint dans ces conditions serait +I.<sup>72</sup> En effet, de manière reproductible, une molécule de biphenyle ( $\text{Ph-Ph}$ ) issue du Grignard utilisé ainsi que du fer réduit avec une stœchiométrie proche de 1 sont obtenus quand on part d'une source de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (Figure 27).

$$\text{Ph-MgBr} \xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{Fe}^n\text{X}_n} \text{Ph-Ph}$$


---

$\text{Fe}^n\text{X}_n$	Pureté	éq. de Ph-Ph par mol de $[\text{Fe}]$
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_3$	98 %	0,95
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$	98 %	0,997
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$	99,99 %	1,0
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2$	99,99 %	0,596 ; 0,603 ; 0,492

Figure 27 : Titration du biphenyle produit par réduction d'un sel de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ou de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  développée par Norrby en 2013.

En présence d'un excès de réactif de Grignard, les mêmes résultats sont obtenus, ce qui exclut l'hypothèse d'une réduction supplémentaire en  $\text{DO} < +\text{I}$  et conclut qu'il existe un lien entre les  $\text{DO} +\text{III}$ ,  $+\text{II}$  et  $+\text{I}$  du fer.

Dans le cas des réactifs alkylmagnésiens, les observations de Norrby sont différentes. En se plaçant à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , la couleur de la solution fonce après l'ajout d'un excès de Grignard et des sels apparaissent dans le milieu réactionnel. Dans ces conditions, la réduction du fer vers des  $\text{DO}$  inactifs inférieurs à  $+\text{I}$  n'est pas exclue et cela entraîne une désactivation du catalyseur d'après Norrby.<sup>73</sup> Pour lui, l'explication du fait que l'ajout lent du nucléophile favorise la formation du produit de couplage est la preuve que la sur-réduction de l'espèce active de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  est empêchée.

Pour conclure sur les travaux de Norrby, des calculs effectués sur les halogénures d'aryles employés comme électrophiles ont permis de trancher sur l'ordre des étapes du cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Il semble que ce mécanisme favorise l'étape de transmétallation avant celle d'addition oxydante (Figure 28).

La distinction est réalisée entre les halogénures vinyliques et aryliques qui impliquent un mécanisme  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et les électrophiles  $\text{sp}^3$  pour lesquels Norrby n'exclut pas la possibilité qu'un autre cycle biélectronique soit favorisé, voire même une transformation monoélectronique.<sup>74</sup>

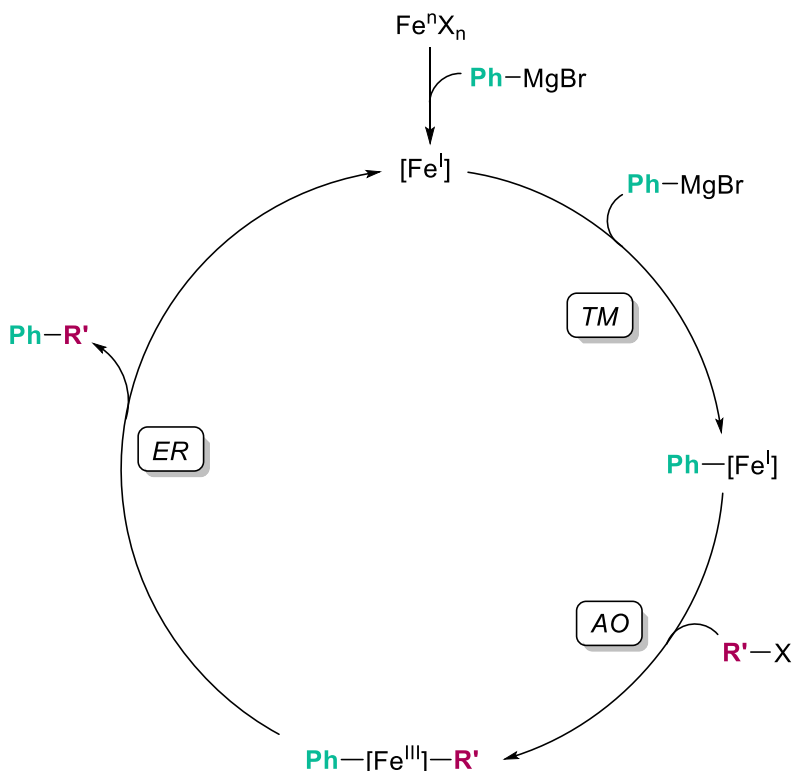


Figure 28 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^I/\text{Fe}^{III}$  proposé par Norrby pour les couplages de Kumada aryle- $\text{R'}$  ( $\text{R'}$  = aryle, vinyle).

En parallèle, Bauer et Werner mettent en avant les techniques spectroscopiques d'absorption des rayons X pour confirmer le possible cycle catalytique  $\text{Fe}^I/\text{Fe}^{III}$  dans le cas d'un couplage aryle-aryle et ainsi infirmer le rôle des DO -II et +II.<sup>75</sup> Ils démontrent que l'ajout d'un Grignard sur  $\text{FeCl}_3$  réduit ce dernier en nanoparticules bimétalliques de  $\text{Fe}^I$  qui après addition oxydante de l'électrophile conduit à une oxydation de ces nanoparticules en  $\text{Fe}^{III}$ . Néanmoins, le cœur des nanoparticules contient toujours du  $\text{Fe}^I$  et les auteurs suggèrent que le DO de l'espèce active est complètement lié à la nature de l'organomagnésien utilisé et donc varie d'une réaction de couplage à une autre.

Cependant, les espèces de  $\text{Fe}^I$  parfaitement définies restent de nos jours assez rares dans la littérature. Quelques exemples de nouvelles espèces de  $\text{Fe}^I$  formées en l'absence de ligands additionnels ont toutefois pu être isolés ces dernières années et permettent d'obtenir des informations cruciales concernant leur réactivité vis-à-vis des partenaires de couplage.



Ainsi, Fürstner montre que la réaction de couplage aryle-allyle pourrait bien être catalysée par le couple  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Le complexe isolé  $[\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{I}}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  peut réagir via une addition oxydante avec un chlorure d'allyle, pour former le complexe de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  :  $[\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Cl})]$  ( $\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -pentaméthylcyclopentadiényle). Ce dernier effectue une étape de transmétaallation avec le partenaire nucléophile ( $\text{PhMgBr}$  ou  $\text{PhLi}$ ) pour donner le complexe  $[\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Ph})]$ . Le complexe de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  est ensuite régénéré par élimination réductrice du produit de couplage sous atmosphère d'éthylène (Figure 29).<sup>76</sup>

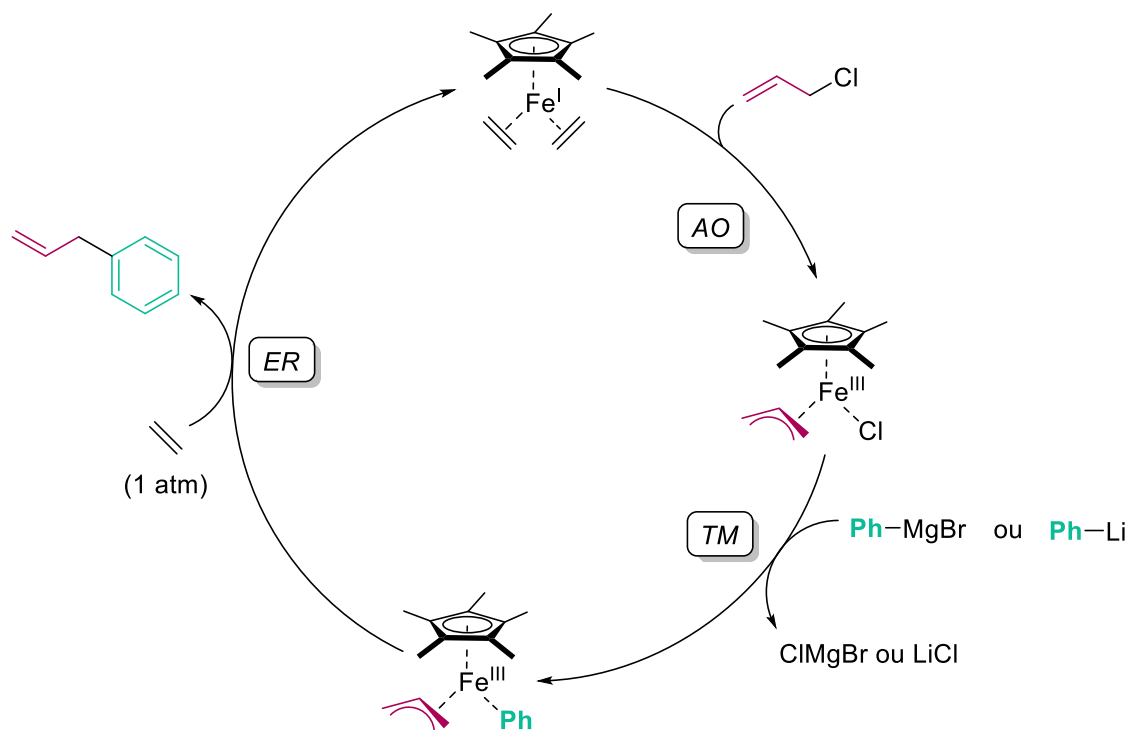


Figure 29 : Réactivité du complexe  $[\text{Cp}^*\text{Fe}^{\text{I}}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  avec un chlorure d'allyle développée par Fürstner en 2008.

Hu et son équipe vont également mettre en évidence la réactivité d'espèce de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  dans le cadre du couplage croisé aryle-alkyle. La réduction du cluster de fer  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$  par du phényllithium dans l'éther diéthylique, conduit à la formation du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Ph})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  qui présente une réactivité stœchiométrique intéressante vis-à-vis d'électrophiles  $\text{C}_{\text{sp}2}$  et  $\text{C}_{\text{sp}3}$  bromés.

Le produit de couplage est obtenu sans ajout supplémentaire de partenaire nucléophile. Malheureusement les rendements sont très faibles dans le cas des dérivés aryles et modérés pour les dérivés alkyles (Figure 30).<sup>77</sup>

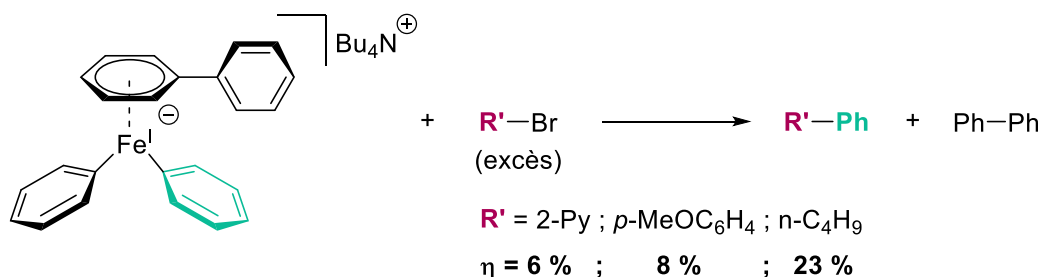


Figure 30 : Réactivité du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Ph})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  vis-à-vis d'électrophiles bromés développée par Hu en 2017.

Si dans le cas d'arylmagnésiens ou de bromure de méthylmagnésium ( $\text{MeMgBr}$ ), le mécanisme des réactions de couplage croisé semble mettre en évidence un couple  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  ; pour les nucléophiles alkylmagnésiums à plus longue chaîne, le constat est bien différent. En effet, l'observation d'espèces de fer avec un DO formel de -II suggère la possibilité qu'un cycle  $\text{Fe}^{\text{-II}}/\text{Fe}^0$  soit impliqué dans ce type de transformation.

### 1.2.2 Le couple $\text{Fe}^{\text{-II}}/\text{Fe}^0$

Parmi le large éventail de degrés d'oxydation auquel le fer peut prétendre, le degré d'oxydation -II a suscité un intérêt particulier auprès de la communauté scientifique depuis le milieu des années 1970. C'est Collman qui pour la première fois en 1975, présente le tétracarbonylferrate de disodium  $[\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{-II}}(\text{CO})_4]$  (Figure 31.a.). Ce dernier possède une activité vis-à-vis des halogénures aliphatiques pour la formation de dérivés carbonylés et Collman le définit comme un analogue d'un réactif de Grignard.<sup>78</sup> Quelques années plus tard, Jonas réalise la réduction du ferrocène à l'aide de lithium métallique sous flux d'éthylène conduisant au complexe  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Fe}^{\text{-II}}\text{Li}_2]$  qui après ajout de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) dans l'éther diéthylique mène à l'édifice moléculaire  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Fe}^{\text{-II}}\text{Li}_2(\text{TMEDA})_2]$  (Figure 31.b.).<sup>79</sup> Bogdanović va finalement mettre en évidence en 2000 un complexe  $[\text{Fe}^{\text{-II}}(\text{MgX})_2]$  par réduction de  $\text{FeCl}_2$  avec du 1-bromoheptane et un large excès de  $\text{Mg}^0$ , qu'il nommera "réactif de Grignard inorganique" (Figure 31.c.).<sup>80</sup>

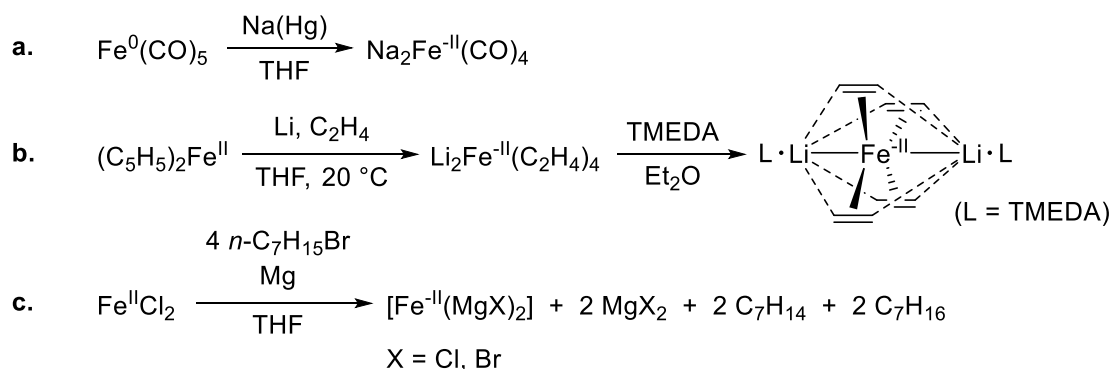


Figure 31 : Exemples de complexes de  $\text{Fe}^{\text{-II}}$  : Collman en 1975 (a.), Jonas en 1979 (b.) et Bogdanović en 2000 (c.).

Dans chacun de ces exemples, les auteurs ne présentent aucune application catalytique du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en couplage croisé. Néanmoins, Fürstner va utiliser le complexe de Bogdanović [ $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgX})_2$ ] généré *in situ* à l'aide du complexe de Jonas [ $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{TMEDA})_2$ ] comme catalyseur du couplage entre halogénures d'aryle  $\text{sp}^2$  et alkylmagnésiens  $\text{sp}^3$ . Les observations montrent que les résultats obtenus sont proches de ceux utilisant  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  seul (Figure 32.a).<sup>81</sup> Le complexe [ $(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{TMEDA})_2$ ] s'est également avéré catalyser le couplage croisé entre halogénures d'alkyle et divers arylmagnésiens. Les iodures d'alkyle primaires et les bromures d'alkyle secondaires, ainsi que les halogénures de propargyle et d'allyle réagissent plus lentement, donnant les produits arylés souhaités avec des rendements pratiquement quantitatifs dans la plupart des cas ; seuls les halogénures tertiaires et les chlorures d'alkyle se sont avérés inertes (Figure 32.b.).

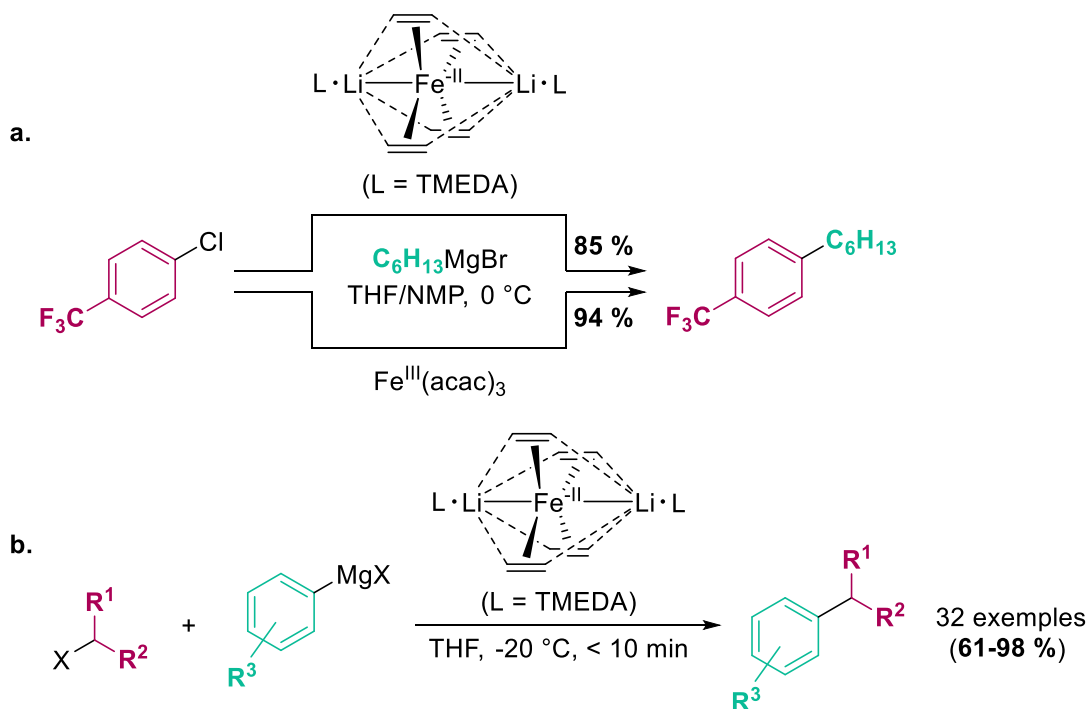


Figure 32 : Couplages croisés alkyle-aryle catalysés par du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  développés par Fürstner en 2004.

Fürstner propose alors un cycle catalytique complet, dans lequel le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  serait formé par réduction *in situ* d'un précatalyseur (un sel de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) par l'organomagnésien. Ce  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , fortement nucléophile, pourrait alors directement réaliser l'addition oxydante de la liaison  $\text{C}-\text{X}$  de l'électrophile, formant ainsi un centre métallique au degré d'oxydation zéro. Un autre équivalent de magnésien transmèterait ensuite sur le fer, pour finalement libérer le produit aryle-alkyle lors de l'élimination réductrice et régénérer [ $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgX})_2$ ] (Figure 33). Il défend également l'idée que plusieurs complexes ou clusters de type [ $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgX})_2$ ]<sub>n</sub> jouent un rôle décisif dans le cycle catalytique.

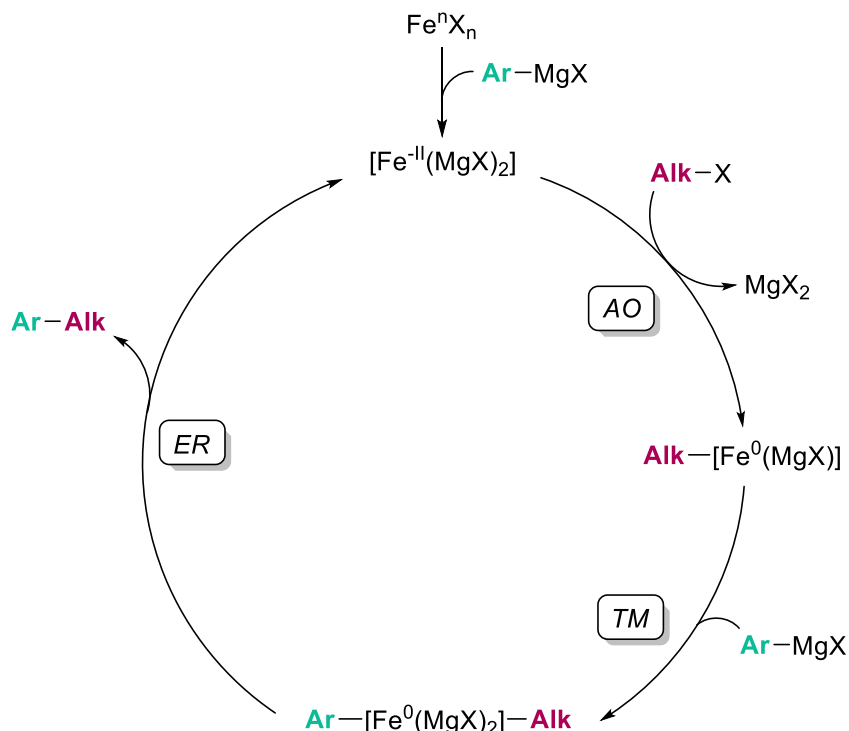


Figure 33 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$  proposé par Fürstner pour le couplage croisé alkyle-aryle.

En se basant sur l'observation d'un mélange 1 : 1 d'alcène et d'alcane lors de la réduction de  $\text{FeX}_2$  par le nucléophile alkylmagnésien, Bogdanovic propose la séquence suivante pour la formation de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgX})_2]$ . Deux étapes de transmétallation sont dans un premier temps réalisées formant l'espèce  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{alkyl})_2]$  ; une  $\beta$ -élimination d'hydrure suivie d'une élimination réductrice conduit à une espèce  $\text{Fe}^0$  qui va ensuite subir exactement la même séquence de transmétallation,  $\beta$ -élimination et élimination réductrice entraînant la formation de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgX})_2]$  (Figure 34). L'extension de ce concept à  $\text{MeMgBr}$  est rendue impossible dû à l'absence d'hydrogène en position  $\beta$  du magnésium. Cette différence fondamentale est cohérente avec les observations de Fürstner selon lesquelles différents donneurs de groupement méthyle n'ont pas réussi à alkyliser le 4-chlorobenzoate de méthyle en présence de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , alors que ce substrat réagit avec les réactifs de Grignard éthyle ou alkyle avec une plus longue chaîne.<sup>65</sup>

Dans ces conditions, les réactifs de Grignard  $\text{sp}^2$  ne possédant également pas d'hydrogène en position  $\beta$ , ces derniers ne devraient pas pouvoir conduire à un degré d'oxydation du fer inférieur à 0.

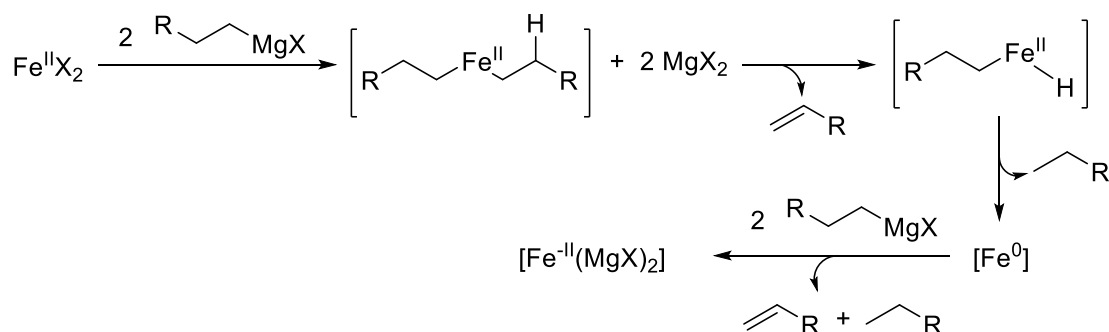


Figure 34 : Mécanisme de formation de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgX})_2]$  proposé par Bogdanovic.

Pour finir, Fürstner a présenté de nombreux résultats mettant en avant l'efficacité des couplages entre alkyle Grignards et électrophiles  $\text{sp}^2$ . Malheureusement, ce type de transformation souffre de l'utilisation d'électrophiles le plus souvent appauvris.<sup>82,83</sup>

Le groupe de Ren va finalement venir appuyer le mécanisme proposé par Fürstner à l'aide d'une étude théorique par calculs DFT de la réaction entre le bromure d'hexylmagnésium (HexMgBr) et le 4-chlorobenzoate de méthyle catalysée par  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgBr})_2]$  (Figure 35). Les résultats obtenus ont montré qu'un mécanisme biélectronique peut être favorisé, impliquant un couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$ .<sup>84</sup>

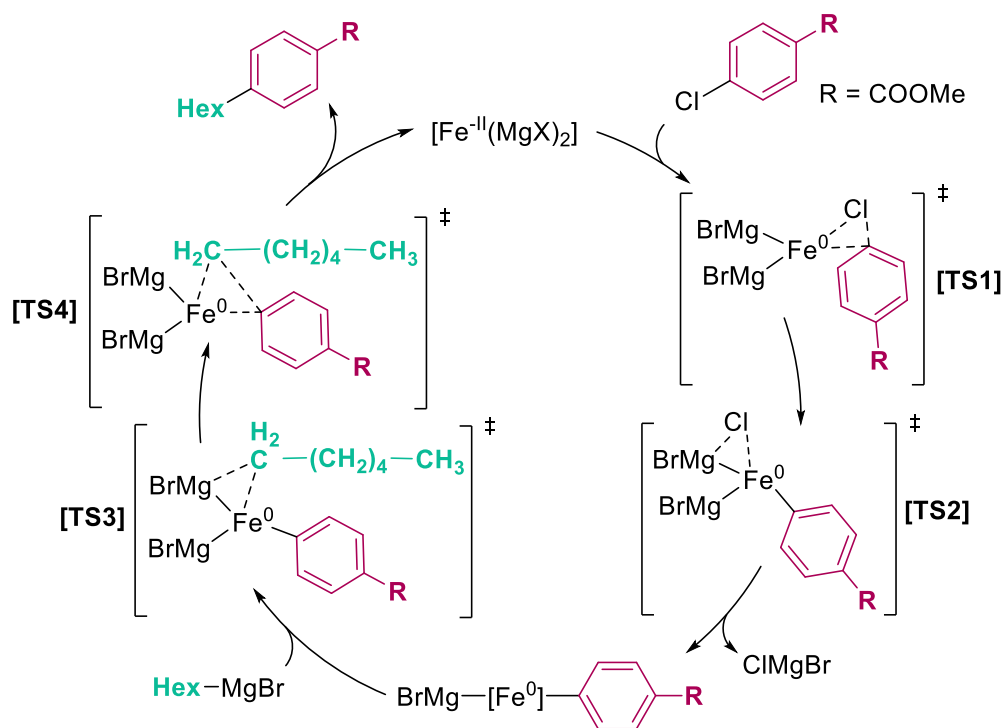


Figure 35 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$  calculé par Ren en 2013 pour le couplage croisé alkyle-aryle.

Deux ans plus tard, Ren va également modéliser les résultats expérimentaux de Jacobi von Wangelin pour la réaction de couplage croisé initialement catalysée par  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  entre  $\text{PhMgCl}$  et l'ortho-chlorostyrène dans laquelle le mécanisme n'avait pas été discuté (Figure 36).<sup>85</sup> Les calculs de

Ren sont réalisés en modélisant  $\text{PhMgBr}$  comme nucléophile et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgBr})_2]$  comme catalyseur. À notre connaissance, il s'agit de l'unique mention d'un complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le cas d'un organomagnésien d'hybridation  $\text{sp}^2$  et aucune explication sur la formation de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgBr})_2]$  n'a été apportée. De nos jours, aucune donnée expérimentale n'a été présentée afin de confirmer ces résultats.<sup>86</sup>

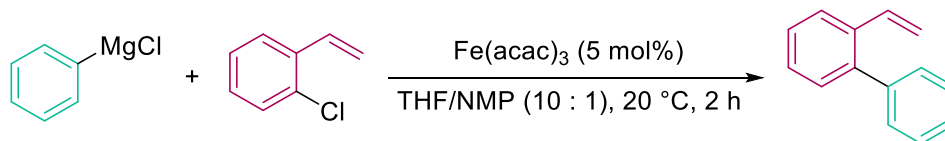


Figure 36 : Réaction de couplage aryle-aryle développée par Jacobi von Wangelin pour laquelle un mécanisme  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$  a été calculé par Ren en 2015.

Finalement, l'implication du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans les cycles catalytiques reste assez rare, et semble limitée à l'utilisation de nucléophiles  $\text{sp}^3$ . Si des DO bas comme +I ou -II générés à l'aide d'organomagnésiens semblent catalyser certaines réactions de couplage croisé, cette réponse est loin de faire consensus au sein de la communauté scientifique. Une spéciation récente a permis de mettre en avant la formation de complexes de  $\text{Fe}^0$  dans des systèmes impliquant eux aussi des organomagnésiens. Cette découverte nous laisse donc envisager des cycles catalytiques  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ .

### 1.2.3 Le couple $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$

En effet, de plus en plus d'études suggèrent que pour les partenaires de couplage nucléophiles  $\text{sp}^2$  type aryl- ou vinyl-magnésiens, le fer subit une réduction vers le degré d'oxydation zéro. Le groupe de Shilov a montré en 1983 que  $\text{FeCl}_3$  peut être réduit par un nucléophile fort ( $\text{PhLi}$ ) en un édifice moléculaire de structure  $[\text{Ph}_4\text{Fe}^0][\text{Li}(\text{OEt}_2)_4]$  (Figure 37).<sup>87</sup>

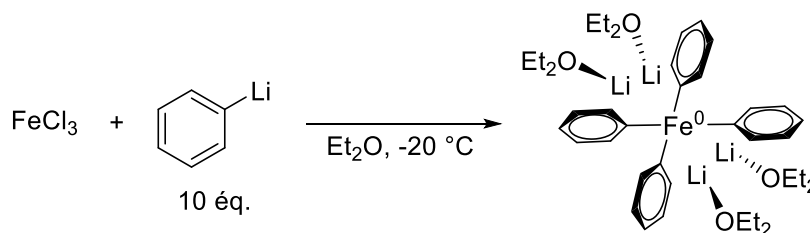


Figure 37 : Réaction de réduction de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{Fe}^0$  par  $\text{PhLi}$  développée par Shilov en 1983.

Quelques années auparavant, le groupe de Meunier avait déjà démontré que le *ate*-complexe de  $\text{Fe}^0$   $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^0\text{MgBr}]$  ( $\text{Cp}$  = cyclopentadiényle ;  $\text{dppe}$  = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane) pouvait réagir avec les électrophiles d'hybridation  $\text{sp}^3$ . À l'aide du 1-bromo-5-hexène jouant le rôle d'horloge radicalaire, le groupe décrit la formation de produits cyclisés : le méthylcyclopentane et un complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dont l'un des ligands correspond à la cyclisation de l'électrophile (Figure 38.a.). Cependant, lorsque la réaction est menée en présence du complexe bromé  $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]$  et de l'organomagnésien dérivé de l'électrophile, seul l'organofer(II) linéaire est obtenu (Figure 38.b.).

Ils émettent alors l'hypothèse que l'activation de l'électrophile par l'*ate*-complexe de  $\text{Fe}^0$  s'effectue par voie radicalaire.<sup>88</sup>

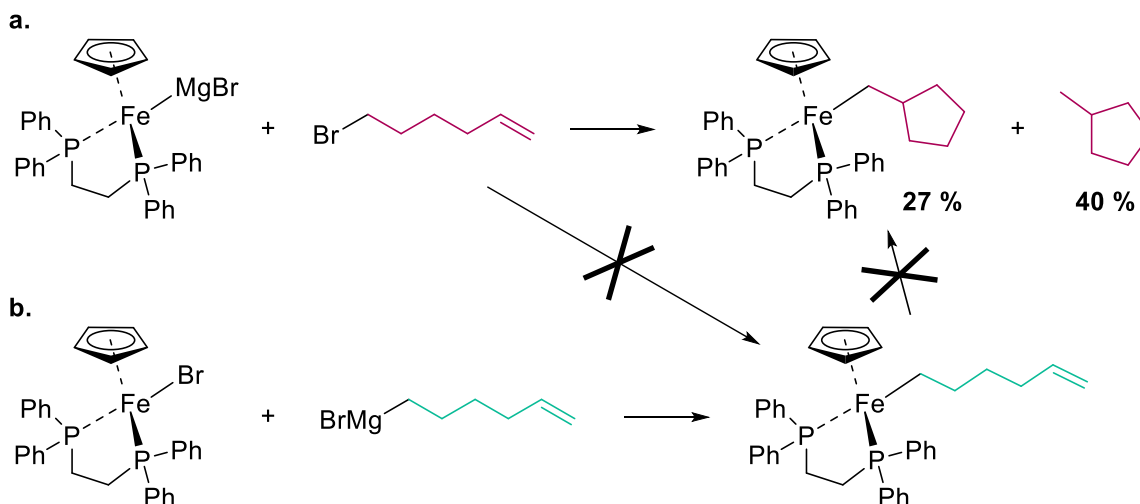


Figure 38 : Réactivité du *ate*-complexe  $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^0\text{MgBr}]$  et du complexe  $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]$  avec le 1-bromo-5-hexène développée par Meunier en 1978.

En reprenant les travaux effectués sur les complexes de  $\text{Fe}^0$  à savoir, la génération de ces derniers par réduction d'un sel de fer à l'aide d'un nucléophile fort d'hybridation  $\text{sp}^2$  et leur réactivité vis-à-vis des électrophiles  $\text{sp}^3$ , Cahiez propose l'un des premiers cycles catalytiques  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  (Figure 39).<sup>89</sup> La formation de l'espèce active se réalise par réaction entre  $\text{FeCl}_3$  et un excès d'arylmagnésien pour former le tétra-arylferrate(III) qui va ensuite effectuer l'élimination réductrice du produit  $\text{Ar}-\text{Ar}$  et générer le  $\text{Fe}^0$ . La première étape consiste en la transmétallation de réactif de Grignard conduisant à l'espèce diarylée. Cette dernière va promouvoir dans un second temps un transfert à un seul électron avec l'électrophile suivi de l'élimination d'un équivalent de sel de magnésium permettant ainsi la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Le cycle se termine par l'élimination réductrice du produit de couplage et la régénération de l'espèce active.

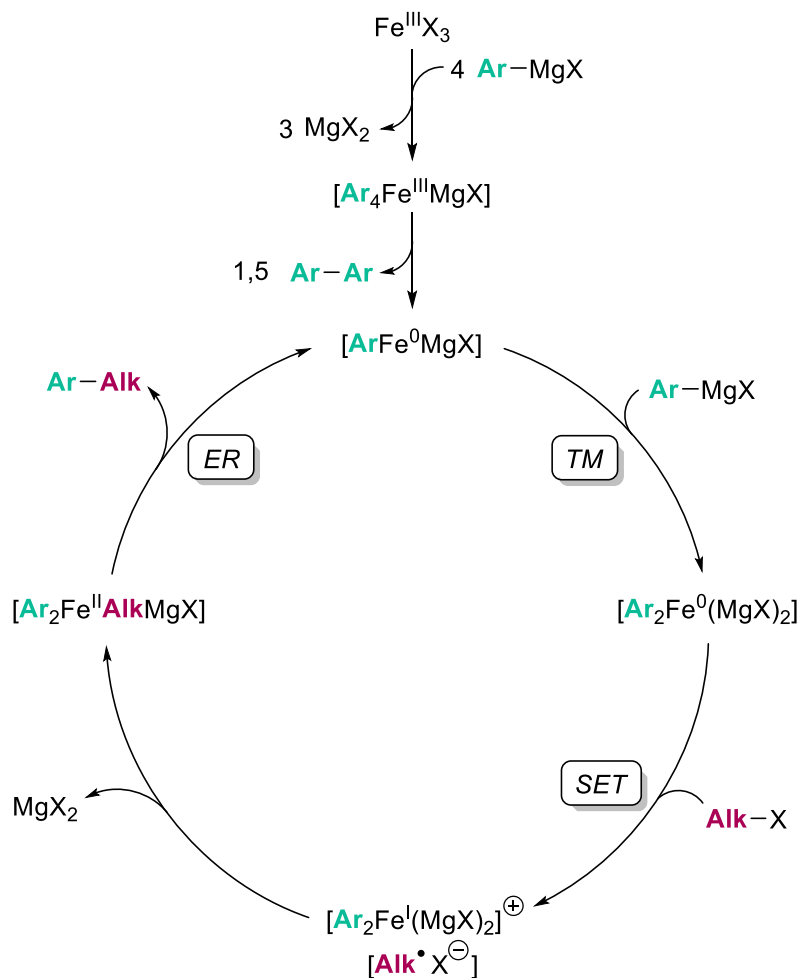


Figure 39 : Premier exemple de cycle catalytique  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  proposé par Cahiez en 2007 pour le couplage croisé aryle-alkyle.

Toutefois, ce mécanisme est purement hypothétique puisque Cahiez ne propose aucune preuve expérimentale confirmant la structure des complexes de fer proposés. Ce cycle catalytique va inspirer Nakamura qui un an plus tard va soutenir l'hypothèse d'un cycle  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  pour la réaction de couplage croisé alcynyle-vinyle (Figure 40). Il propose une réduction de  $\text{FeCl}_3$  *in situ* grâce à un alcynylmagnésien, néanmoins la structure de l'espèce active  $\text{Fe}^0$  et le nombre de groupements alcynyle que celle-ci pourrait porter ne sont décrits.<sup>90</sup>



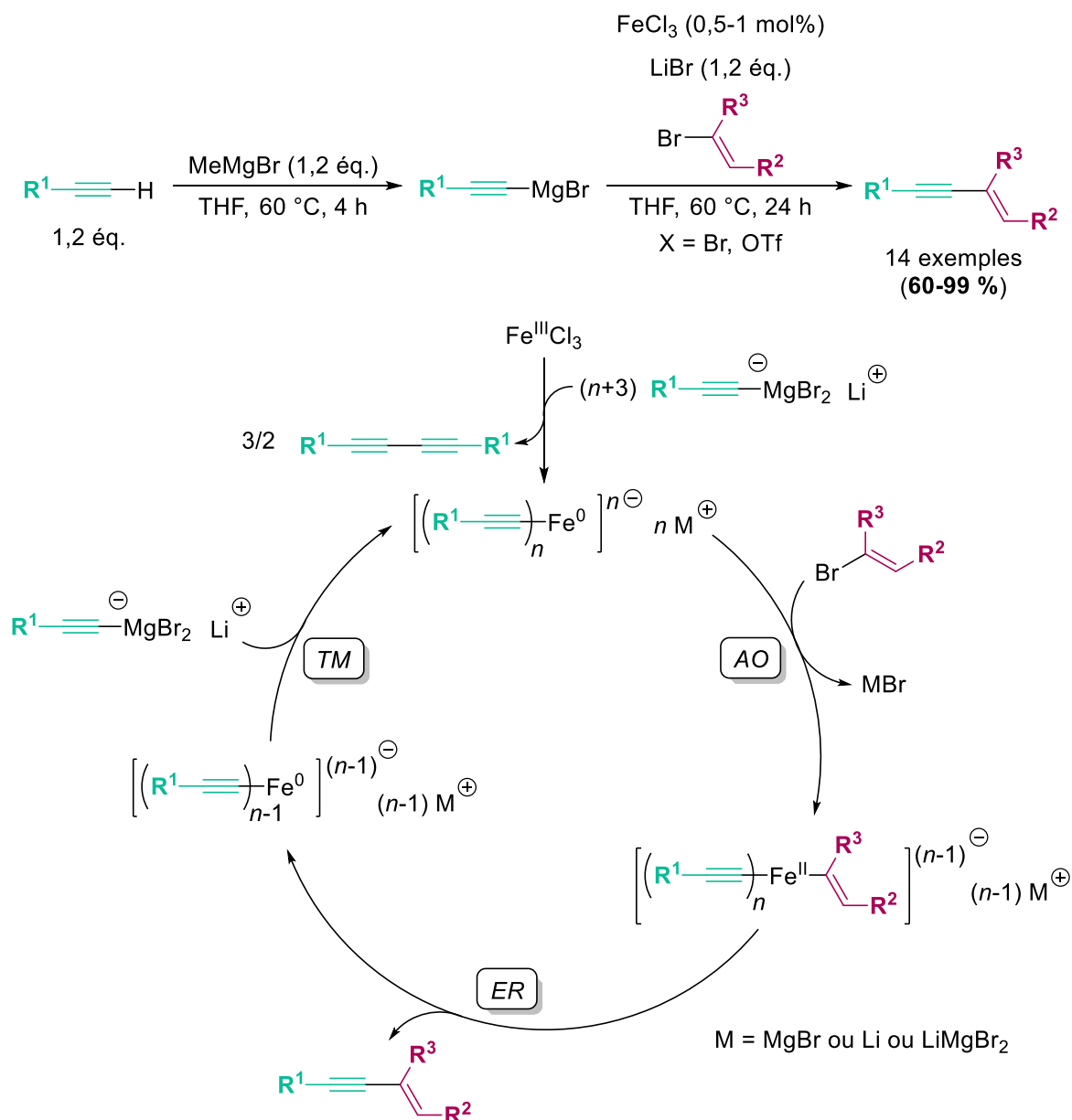


Figure 40 : Coupage croisé alcynyle-vinyle et cycle catalytique  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  associé, proposé par Nakamura en 2008.

En l'absence de ligand pour être stabilisé, le  $\text{Fe}^0$  se trouve dans un état sous-coordiné. Cet aspect le rend propice à se dégrader, le plus souvent en s'agglomérant au cours de la réaction. Dans ce cas, nous basculons dans le domaine de la catalyse hétérogène pour lequel, Knochel et Cahiez ont rapporté en 2003 dans le cadre d'un couplage aryle-(hétéro)aryle l'efficacité de la poudre métallique de fer comme catalyseur de la réaction (Figure 41).<sup>91</sup>

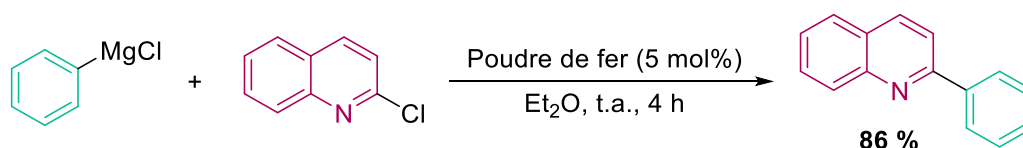


Figure 41 : Réaction de couplage croisé aryle-(hétéro)aryle catalysée par de la poudre de fer et développée par Knochel et Cahiez en 2003.

Le rôle des nanoparticules (NPs) de fer de  $[\text{Fe}^0]$  en couplage croisé est lui aussi investigué. Le groupe de Bedford observe la formation de NPs à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) lors de la réduction *in situ* de  $\text{FeCl}_3$  avec  $\text{PhMgBr}$ . Ces dernières sont stabilisées par l'ajout de diphosphine (dpph = 1,6-bis(diphénylphosphino)hexane) ou de polyéthylèneglycol (PEG) et présentent une activité en couplage aryle-alkyle.<sup>92</sup> De plus, l'utilisation d'horloges radicalaires montre la formation des produits attendus pour un mécanisme basé sur une transformation radicalaire. Ces observations conduisent le groupe à rejoindre le mécanisme proposé par Cahiez, qui privilégie l'hypothèse d'une activation radicalaire de l'électrophile (Figure 42).

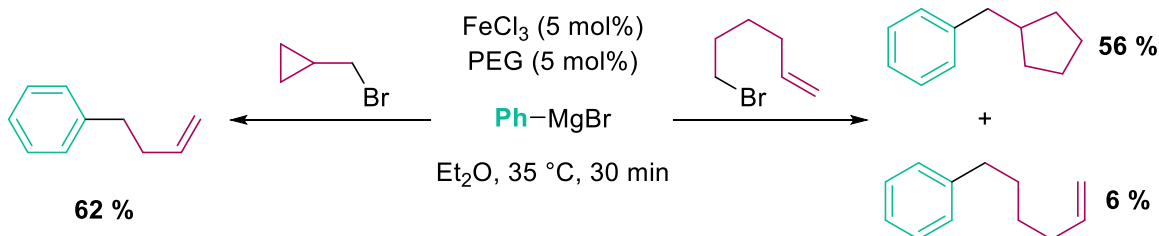


Figure 42 : Rôle des NPs de fer  $[\text{Fe}^0]$  formées *in situ* dans le couplage aryle-alkyle étudié par Bedford en 2006.

À la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène, le groupe de De Vries rapporte en 2010 que les NPs de  $[\text{Fe}^0]$  solubles sont catalytiquement actives pour la réduction des oléfines. Les NPs d'environ 2,5 nm de diamètre sont formées *in situ* par l'ajout de 3 équivalents d'organomagnésien sur  $\text{FeCl}_3$  et sont aussi bien obtenues avec des alkylmagnésiens ( $\text{MeMgCl}$  ou  $\text{EtMgCl}$ ) qu'avec des arylmagnésiens ( $\text{PhMgBr}$ ).<sup>93</sup> Ces nanoparticules sont observées par microscope électronique à transmission (Figure 43).

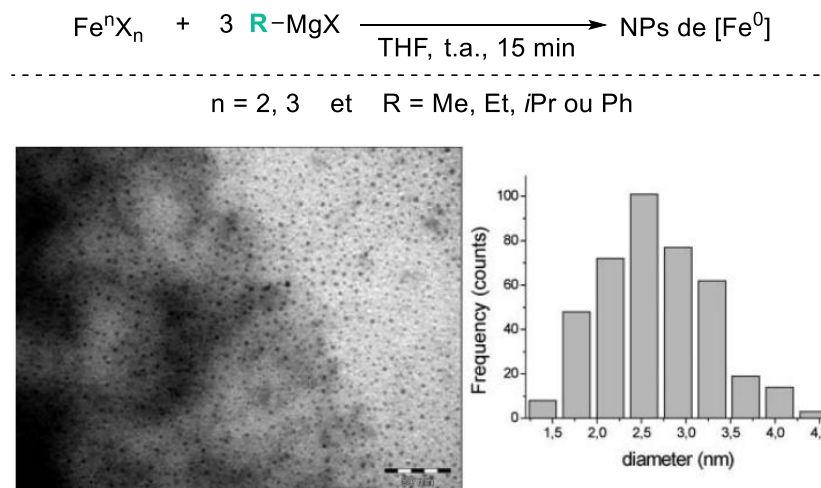


Figure 43 : Synthèse de NPs de  $[\text{Fe}^0]$  solubles *in situ* par réduction de  $\text{FeCl}_3$  via l'action de différents organomagnésiens développée par De Vries en 2010 (image TEM de la réduction par  $\text{EtMgCl}$ ).

Et pourtant, il a été démontré récemment par Lefèvre, Dorlet et Latour qu'il est parfaitement possible de stabiliser du  $\text{Fe}^0$  formé *in situ* et de réaliser une réaction de couplage croisé ferrocatalysée dans un milieu réactionnel totalement homogène. La mise en évidence du complexe  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Fe}^0]$  stabilisé par deux molécules de toluène, formé par réduction de  $\text{FeCl}_3$  en présence d'un excès de  $\text{PhMgBr}$  dans un mélange THF/toluène et actif pour le couplage aryle-(hétéro)aryle est l'un des rares exemples de  $\text{Fe}^0$  capable de réaliser un cycle catalytique  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ .<sup>94</sup> Ces résultats ont été rationalisés par spectroscopie RPE, Mössbauer et RMN.

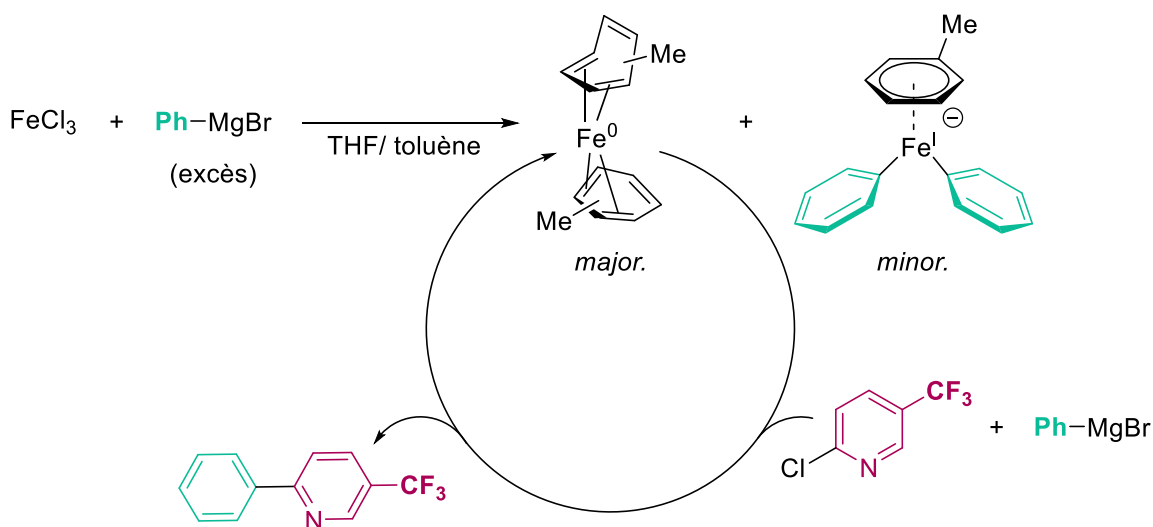


Figure 44 : Réaction de couplage aryle-(hétéro)aryle catalysée par un complexe de  $\text{Fe}^0$  généré *in situ* développée par Lefèvre, Dorlet et Latour en 2017.

### 1.2.4 Le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$

Finalement, le groupe de Nakamura va suggérer en 2009 l'implication d'un couple  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}$  dans le cas de la réaction de couplage croisé aryle-aryle catalysée par différents métaux ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Fe}$ ) en présence d'une source d'ion fluorure et d'un ligand NHC (Figure 45).<sup>95</sup> Il est fait mention du  $\text{DO}^{+4}$  pour le fer dans certains domaines comme la biochimie par exemple, où les conditions réactionnelles sont généralement oxydantes.<sup>96</sup> Cependant, ces exemples sont assez rares et dans le cas d'un couplage en présence d'un arylmagnésien (conditions réductrices), cette hypothèse est plutôt inattendue.

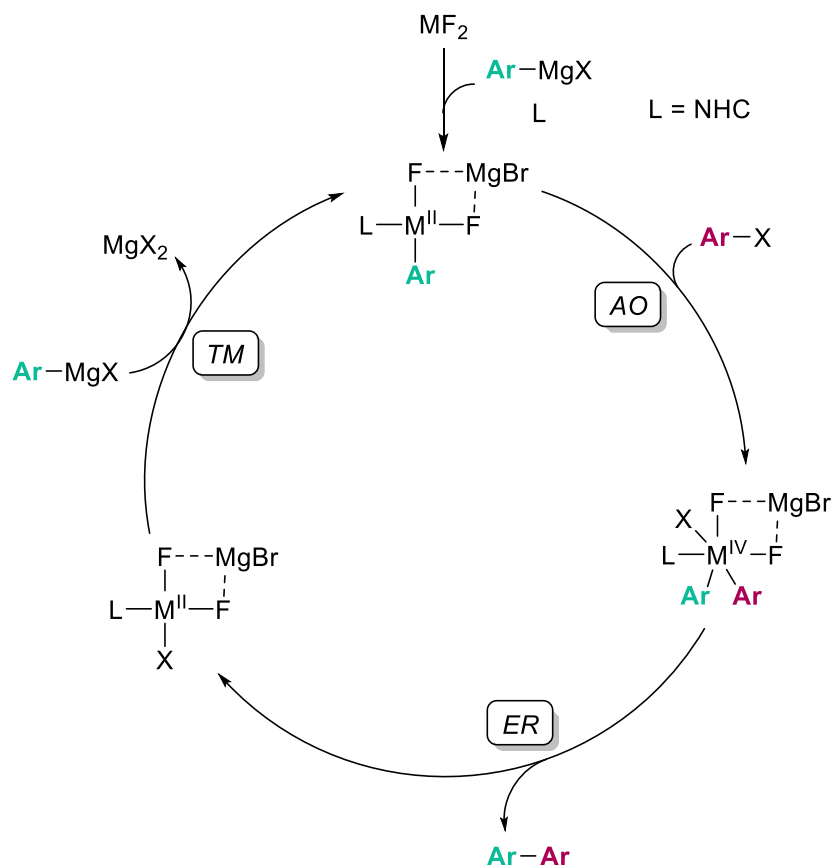


Figure 45 : Cycle catalytique  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}$  proposé par Nakamura en 2009 pour les couplages croisés aryle-aryle catalysés par  $\text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Fe}$  en présence d'une source d'ion fluorure et d'un ligand NHC.

L'équipe a réalisé des études cinétiques sur les trois métaux cités précédemment. Les données confirment que le mécanisme impliqué dans la réaction repose sur un cycle  $\text{M}^{\text{n}}/\text{M}^{\text{n}+2}$ . Toutefois, il est impossible pour les auteurs de trancher entre le couple  $\text{M}^0/\text{M}^{\text{II}}$  ou le couple  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}$ , c'est ce qui pousse le groupe à postuler un couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ .

Des calculs DFT vont également être réalisés afin d'approfondir ce postulat. Le nickel est pris pour exemple et d'après les résultats, le chemin  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$  est moins énergivore que le chemin  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$ . Ce résultat est extrapolé au fer et le mécanisme  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$  est calculé montrant qu'un tel chemin est possible. Malheureusement, les auteurs n'ont pas calculé le mécanisme impliquant le couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ .

De plus aucune caractérisation d'un complexe de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  n'a pu être proposée ce qui nous encourage à rester prudents concernant la possibilité qu'un couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$  intervienne dans une réaction de couplage croisé.

Comme nous avons pu le voir dans cette sous-partie, les mécanismes biélectroniques  $\text{Fe}^{\text{n}}/\text{Fe}^{\text{n}+2}$  ont largement été suggérés au cours de ces vingt-cinq dernières années. La nature des partenaires de couplage semble fortement influencer sur le couple impliqué dans le processus catalytique. Malgré toutes ces propositions, certains groupes partagent l'avis qu'un mécanisme monoélectronique  $\text{Fe}^{\text{n}}/\text{Fe}^{\text{n}+1}$  intervienne dans les réactions de couplage ferrocatalysées. Cette hypothèse est fréquemment retenue notamment lorsque le fer est mis en présence de ligands.

### 1.3 Les mécanismes monoélectroniques

Précédemment, nous avons constaté que les groupes de Meunier, Cahiez ou encore Bedford ont observé dans le cas d'un cycle catalytique  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  une activation radicalaire de l'électrophile.

Si le  $\text{Fe}^0$  semble favoriser ce type d'activation dans le cas d'électrophiles  $\text{sp}^3$ , plusieurs études expérimentales suggèrent également la possibilité d'une activation radicalaire avec un autre DO pour l'espèce active. En effet, Fürstner avait lui aussi rapporté l'hypothèse d'une transformation monoélectronique lors du couplage aryle-alkyle catalysé par le complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  développé par Jonas  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Li}_2(\text{TMEDA})_2]$ . L'observation principale pour appuyer ses propos est la perte de stéréochimie au cours de la réaction entre  $\text{PhMgBr}$  et le (R)-2-bromooctane (Figure 46.a.).<sup>81</sup> Pour la réaction avec un dérivé vinylique du 2-iodoacétal, il observe la cyclisation de l'électrophile ce qui est typique pour un chemin radicalaire (Figure 46.b.). Il nous encourage cependant à ne pas généraliser ses observations car d'autres composés pouvant suivre un chemin radicalaire ne se cyclisent pas dans des conditions identiques.

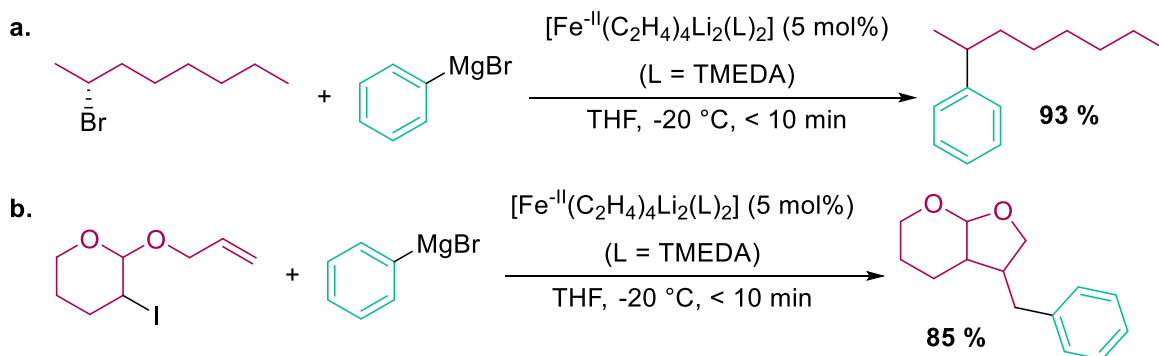


Figure 46 : Hypothèse d'une transformation monoélectronique avancée par Fürstner en 2004 pour le couplage aryle-alkyle catalysé par le complexe de Jonas.

C'est Bedford qui va proposer le premier cycle catalytique monoélectronique en présence de ligands phosphine, phosphite, arsine ou encore NHC pour les réactions de couplage aryle-alkyle ferrocatalysées. En revanche, aucune information sur les structures et les degrés d'oxydation rencontrés par le fer durant la réaction n'est proposée (Figure 47).<sup>49</sup>

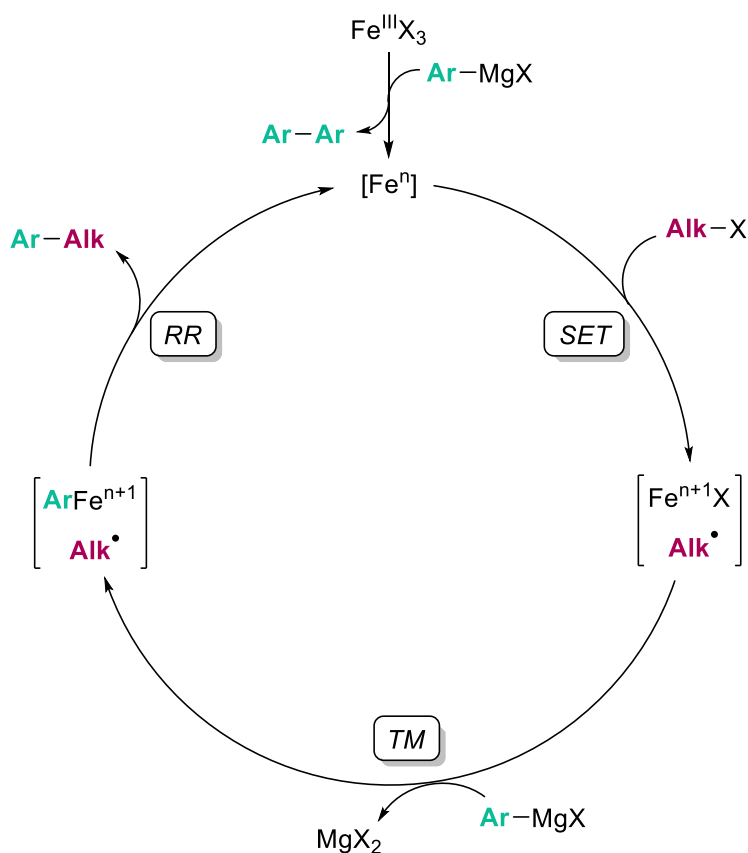


Figure 47 : Premier cycle catalytique monoélectronique  $\text{Fe}^n/\text{Fe}^{n+1}$  proposé par Bedford en 2006 pour le couplage croisé aryle-alkyle.

La caractérisation d'intermédiaires clés dans les systèmes ferrocatalysés en présence de ligands a permis la proposition de nouveaux mécanismes, en particulier ceux reposant sur une transformation monoélectronique. Le nombre croissant de cycles catalytiques impliquant le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  pour des réactions aryle-alkyle en est le parfait exemple.

Nous pouvons citer par exemple les travaux de l'équipe de Nagashima sur la réaction de couplage catalysée par  $\text{FeCl}_3$  entre le bromooctane et le bromure de mésitylmagnésium ( $\text{MesMgBr}$ ) en présence de TMEDA (Figure 48).<sup>97</sup> Ils décrivent la formation du complexe neutre  $[\text{Mes}_2(\text{TMEDA})\text{Fe}^{\text{II}}]$  et confirment sa structure par DRX et RMN  $^1\text{H}$ . Ce complexe mis en présence de bromoalcane pourrait promouvoir un transfert à un seul électron conduisant à la formation d'un radical alkyle et d'un complexe de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  penta-coordiné. Il en suit une étape de recombinaison radicalaire (RR) entre  $\text{alkyl}^\bullet$  et

Mes• issu du complexe qui permettrait la formation du produit de couplage avec un rendement de 76 %. Pour finir, une étape de transmétallation aboutirait à la régénération de l'espèce active.

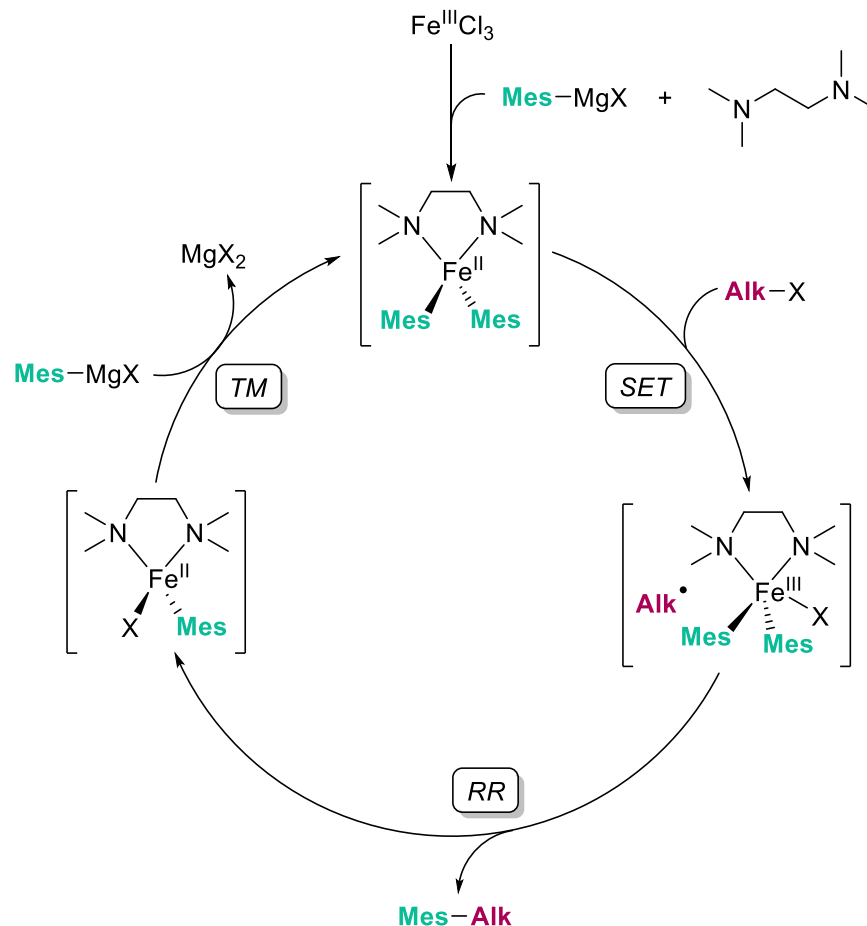


Figure 48 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  proposé par Nagashima en 2009 pour le couplage de Kumada aryle-alkyle en présence de TMEDA.

L'équipe généralise le mécanisme proposé grâce à des réactions menées en présence d'horloges radicalaires (le 1-bromo-5-hexène et le (bromométhyl)cyclopropane). Néanmoins, la réaction avec  $\text{PhMgBr}$  comme nucléophile présente des résultats légèrement différents au niveau de la distribution de produits de couplage ce qui reflète une différence de réactivité en fonction de l'encombrement stérique du nucléophile.

Nakamura va également émettre l'hypothèse d'un cycle monoélectronique impliquant un couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  pour des réactions similaires à celles de Nagashima mais en présence de NHC plutôt que de TMEDA. La différence avec le cycle proposé par Nagashima est l'étape de transmétallation de l'arylmagnésien qui intervient avant l'activation de l'électrophile (Figure 49). La réaction tolère plusieurs  $\text{ArMgX}$  dont  $\text{PhMgBr}$  et présente de très bons rendements.<sup>98</sup>

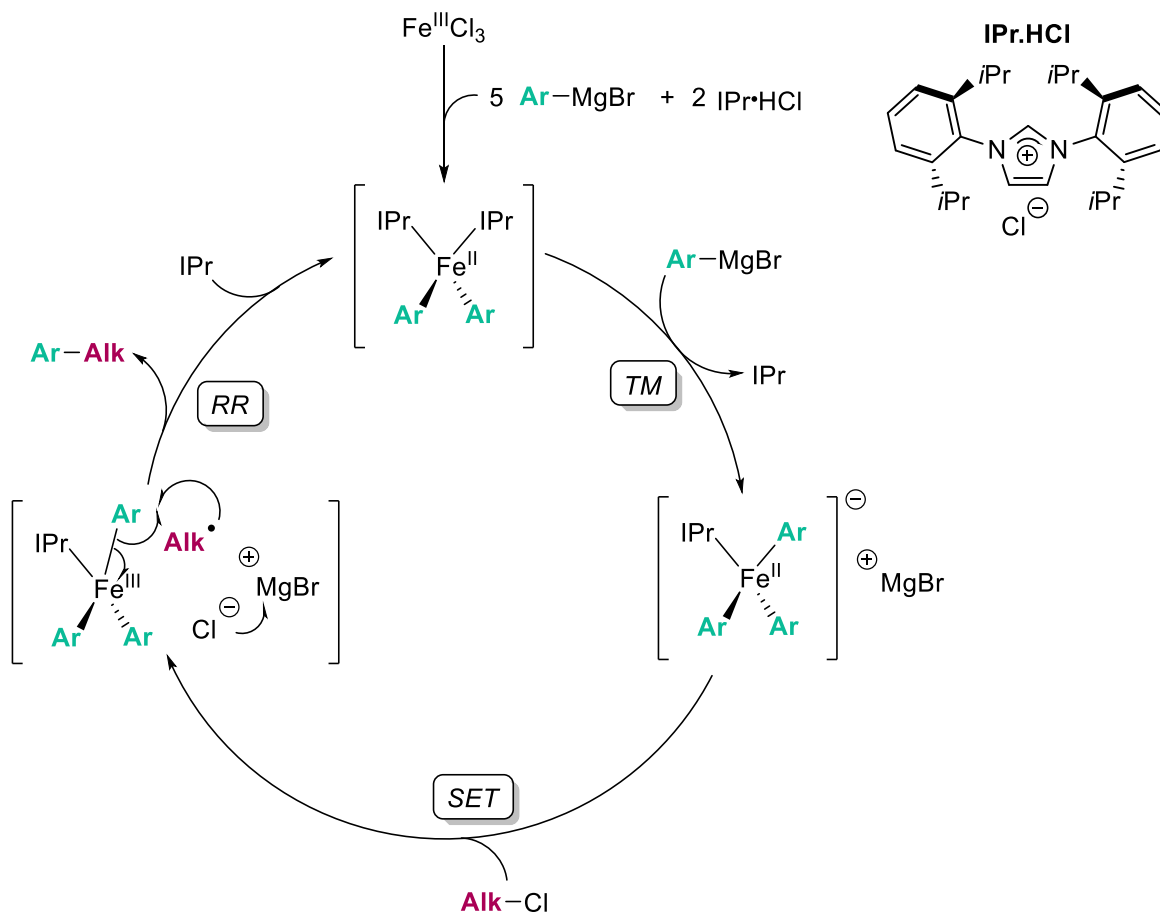


Figure 49 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  proposé par Nakamura en 2012 pour le couplage de Kumada aryle-alkyle en présence de NHC.

Un autre exemple de mécanisme monoélectronique est celui proposé par le groupe de Tonzetich toujours en présence de ligands NHC pour le couplage aryle-alkyle. Ce dernier est basé sur l'abstraction de l'halogène de l'électrophile par un complexe neutre  $[\text{Ar}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{IPr}]$ , structuellement caractérisé conduisant au radical alkyle (Figure 50).<sup>99</sup> Ainsi, cette hypothèse pourrait apporter une explication à la formation de produits d'homocouplage de l'électrophile puisque la recombinaison du radical libre  $\text{alkyl}\cdot$  s'effectuerait non plus dans mais hors de la sphère de coordination de l'intermédiaire  $[\text{Ar}_2(\text{IPr})\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}]$ .



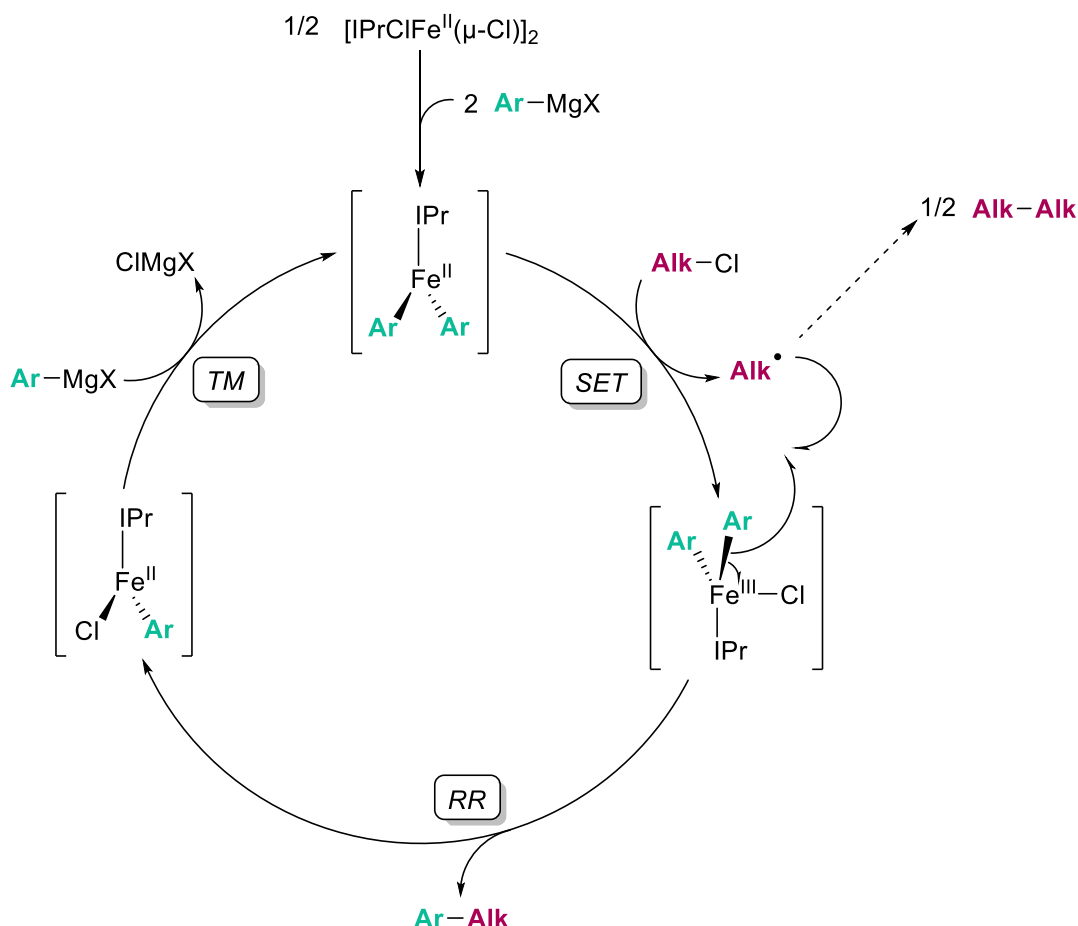


Figure 50 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  (simplifié) proposé par Tonzetich en 2015 pour le couplage de Kumada aryle-alkyle en présence de NHC.

La caractérisation d'intermédiaires actifs de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , rendue possible par stabilisation de ces espèces à l'aide de divers ligands (amines, phosphines, NHC, etc.) a permis la description de plusieurs mécanismes  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Ainsi l'hypothèse d'une réduction du précurseur de fer en des espèces de degrés -II, 0 ou +I initialement décrites comme espèces actives dans les cycles biélectroniques a été de plus en plus remise en question.

La mise en évidence d'espèces de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  catalytiquement actives a donc soulevé une nouvelle question : Est-il possible que l'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  assure à lui seul une transformation catalytique sans pré-réduction de ce dernier ?

## 1.4 Une catalyse largement dominée par le $\text{Fe}^{\text{II}}$

En 2015, le groupe de Neidig caractérise structuellement des composés organofer(II) formés *in situ* au cours des réactions ferrocatalysées de Kumada et Suzuki-Miyaura développées quelques années auparavant par Nakamura entre nucléophiles phénylés et électrophiles  $\text{sp}^3$  secondaires. À l'aide de la spectroscopie Mössbauer en solution gelée et de la DRX, Neidig identifie plusieurs complexes

organofers(II) formés par action de  $\text{PhMgBr}$  ou  $[\text{PhB}(\text{tBu})(\text{pin})]\text{MgBr}$  sur le complexe neutre  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{SciOPP})]$  ( $\text{SciOPP}$  = 1,2-bis{bis[3,5-di(tert-butyl)phenyl]}phosphinobenzène) puis lors du couplage avec le bromocycloheptane (Figure 51).<sup>100</sup> Aucun intermédiaire de plus bas DO indispensable à la catalyse n'est observé. Il en conclut donc que la seule présence de ligands diphosphines encombrés (comme la SciOPP), stabilise les espèces de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  formées au cours de la réaction et que ces dernières sont capables d'effectuer la formation de la liaison  $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{C}_{\text{sp}3}$ .

Le groupe constate cependant la formation d'une seule espèce de plus bas DO. Il s'agit du complexe  $[\text{Fe}^0(\eta^6\text{-PhPh})\text{SciOPP}]$  qui peut se former à la suite de l'élimination réductrice parasite d'une molécule de biphenyle ( $\text{Ph-Ph}$ ) au sein du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}_2(\text{SciOPP})]$ . Cette étape bien que lente poserait problème car ce complexe de  $\text{Fe}^0$  serait inactif vis-à-vis des deux partenaires de couplage.

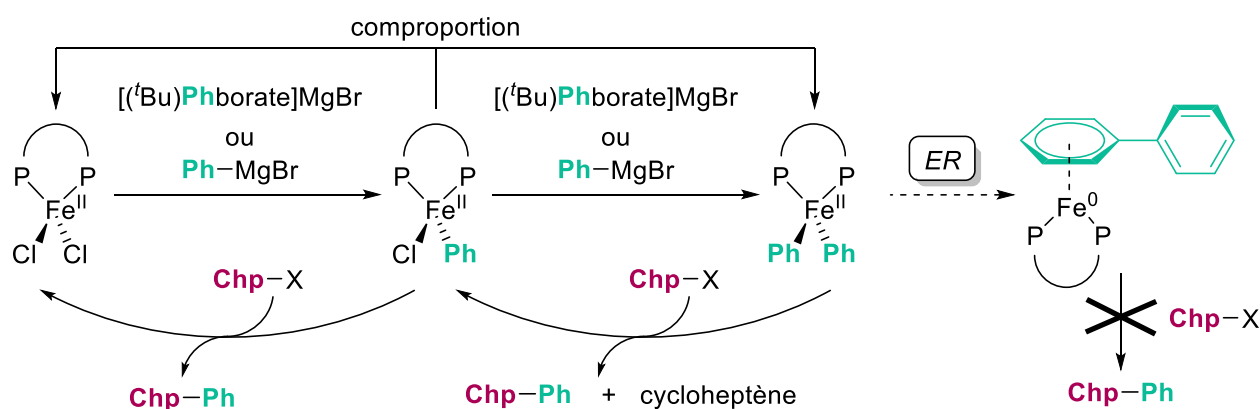


Figure 51 : Spéciation du fer au cours des réactions ferrocatalysées de Kumada et Suzuki-Miyaura aryle-alkyle en présence de ligand diphosphine (SciOPP) (Chp = cycloheptyle).

Deux ans plus tard, Neidig va également revenir sur les travaux de Nakamura concernant les réactions ferrocatalysées entre alcynylmagnésiens et halogénures d'alkyle. Pour ces réactions, Nakamura envisage la possibilité d'un cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  passant par une activation radicalaire de l'électrophile (Figure 52).<sup>101,102</sup>

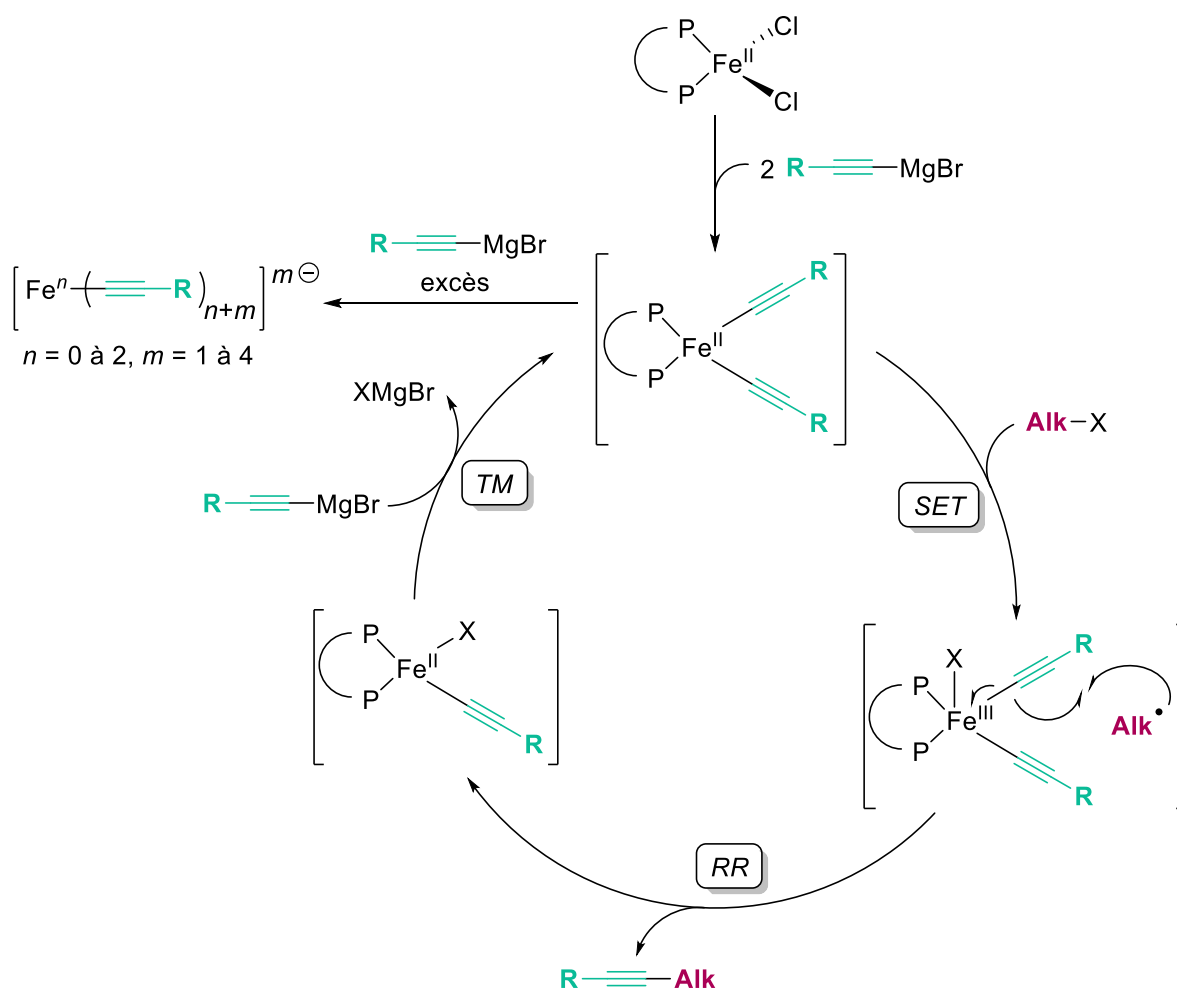


Figure 52 : Cycle catalytique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  proposé par Nakamura en 2011 pour le couplage croisé alcynyle-alkyle ( $\text{P}^{\text{P}} = \text{SciOPP}$ ).

À l'aide des spectroscopies Mössbauer, RPE et de plusieurs structures obtenues par DRX, l'équipe de Neidig confirme la présence des complexes mono-, bis- et tris-alcynylfer(II) stabilisés par des ligands SciOPP tout au long du processus de couplage ainsi que des espèces de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  minoritaires qui se sont avérées être très peu réactives vis-à-vis de l'électrophile. Il en conclut que les complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  formés par transmétallation de l'organomagnésien sont compétents pour assurer à eux seuls la catalyse de la réaction de couplage alcynyle-alkyle (Figure 53).<sup>103</sup>

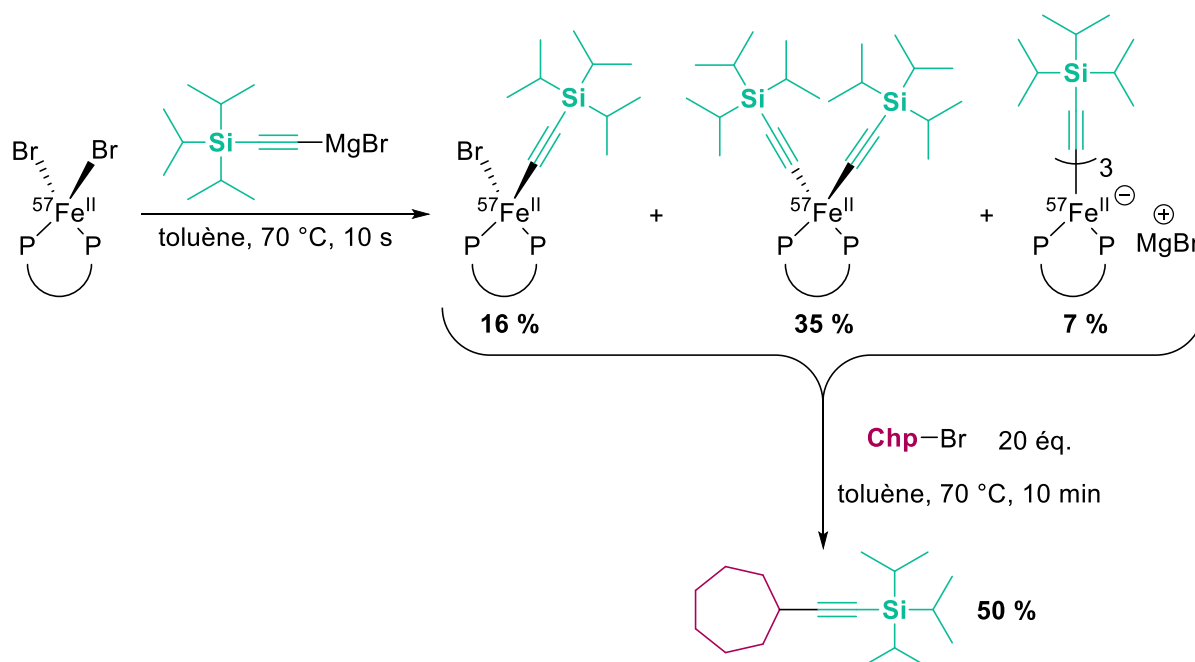


Figure 53 : Distribution des alcynylfer(II) déterminée par Neidig en 2017 à l'aide de la spectroscopie Mössbauer et réactivité de ces derniers vis-à-vis d'électrophile  $\text{sp}^3$  ( $\text{P}^*\text{P} = \text{SciOPP}$ ).

Le groupe de Deng avait lui aussi structuellement caractérisé le complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $[(\text{NHC})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ar}_2]$  ( $\text{NHC} = 1,3\text{-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène}$ ) et suggéré qu'il correspondait à l'espèce active lors de la réaction de couplage aryle-alkyle (Figure 54).<sup>104</sup>

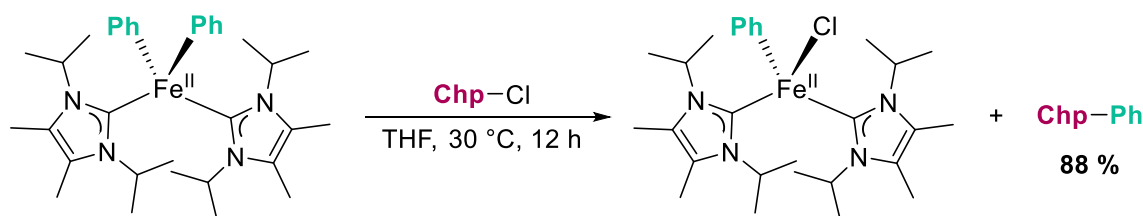


Figure 54 : Réactivité du complexe  $[(\text{NHC})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ph})_2]$  vis-à-vis d'électrophile  $\text{sp}^3$  développée par Deng en 2015.

Dans le cas de la réaction de couplage alkyle-alkyle ferrocatalysée, très peu rapportée dans la littérature, Cárdenas propose l'hypothèse qu'une espèce de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  serait catalytiquement active et qu'un mécanisme  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  impliquant une activation radicalaire de l'électrophile conduirait à l'obtention du produit de couplage.<sup>105</sup> En reprenant ces travaux, Neidig va encore une fois démontrer que la génération d'un DO inférieur à +II n'est pas nécessaire au cours du processus de couplage. En effet, grâce aux spectroscopies RPE, Mössbauer et tests catalytiques effectués sur les espèces isolées, il montre que le  $\text{Fe}^{\text{I}}$  représente à peine moins de 0,5 % de la quantité de fer totale durant la réaction.

De plus, il met en évidence à l'aide de sa structure DRX l'espèce catalytiquement active qui n'est autre que le complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $[(\text{IMes})\text{Fe}^{\text{II}}(1,3\text{-dioxan-2-yléthyl})_2]$  (Figure 55).<sup>106</sup>

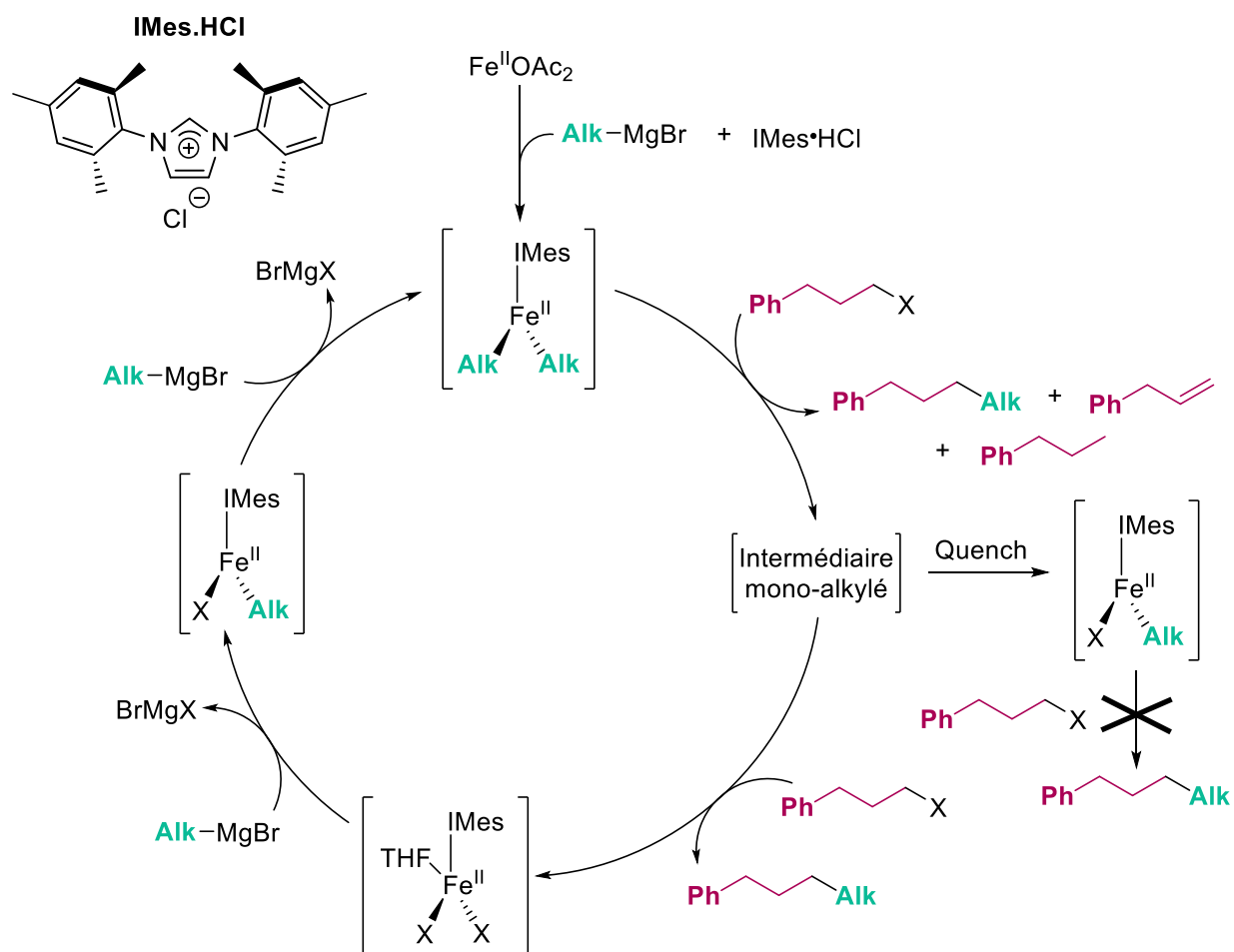


Figure 55 : Cycle catalytique proposé par Neidig en 2018 à l'aide de complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  stabilisés par des ligands NHC dans le cadre d'un couplage ferrocatalysé alkyle-alkyle (Alk = 1,3-dioxan-2-yléthyl).

L'évolution des techniques spectroscopiques permettant la spéciation du fer au cours du mécanisme réactionnel a permis des avancées considérables concernant la détection et la caractérisation des organofer(II). Dans les deux dernières sections de ce chapitre (1.3 et 1.4), différents groupes ont supposé une approche monoélectronique des processus de couplages ferrocatalysés faisant intervenir un couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Pendant la transformation, un complexe organofer(II) ou une espèce contenant au moins une liaison  $\text{C-Fe}^{\text{II}}$  s'est révélée être l'espèce active. Toutefois, ces découvertes n'abrogent pas pour autant toutes les études réalisées précédemment sur les couplage alkyle-aryle ou aryle-aryle pour lesquels la réduction du fer *in situ* vers des degrés d'oxydations plus faibles est habituellement établie. En effet, de par leur nucléophilie ou leur pouvoir réducteur plus élevé que les organofer(II), les espèces de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  et de  $\text{Fe}^0$  se sont révélées bien plus aptes à activer les électrophiles électrodéficients.

## 1.5 Activité des degrés +I et 0 du fer en couplage croisé

En s'intéressant aux espèces polyarylferr(II) formées par transmétallation entre un précurseur de fer et PhMgBr dans le THF, Neidig met en évidence la formation de nouveaux composés. Le premier correspondant au dimère  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}_2(\mu\text{-Ph})]_2^{2-}$  est isolé à  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  et présente à la fois un très grande instabilité au cours du temps et de la température mais également une inactivité vis-à-vis des électrophiles  $\text{sp}^3$ . Le second est obtenu en réalisant la même réaction mais à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Il s'agit du complexe tétranucléaire  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4\cdot 2\text{THF}]$  qui contient formellement deux centres métalliques au degré d'oxydation +I et deux autres au degré d'oxydation +II. Ce dernier possède une stabilité bien supérieure au dimère de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (jusqu'à 5 min à température ambiante) et il réagit rapidement avec le bromocyclohexane en quantité stœchiométrique (Figure 56).<sup>107</sup>

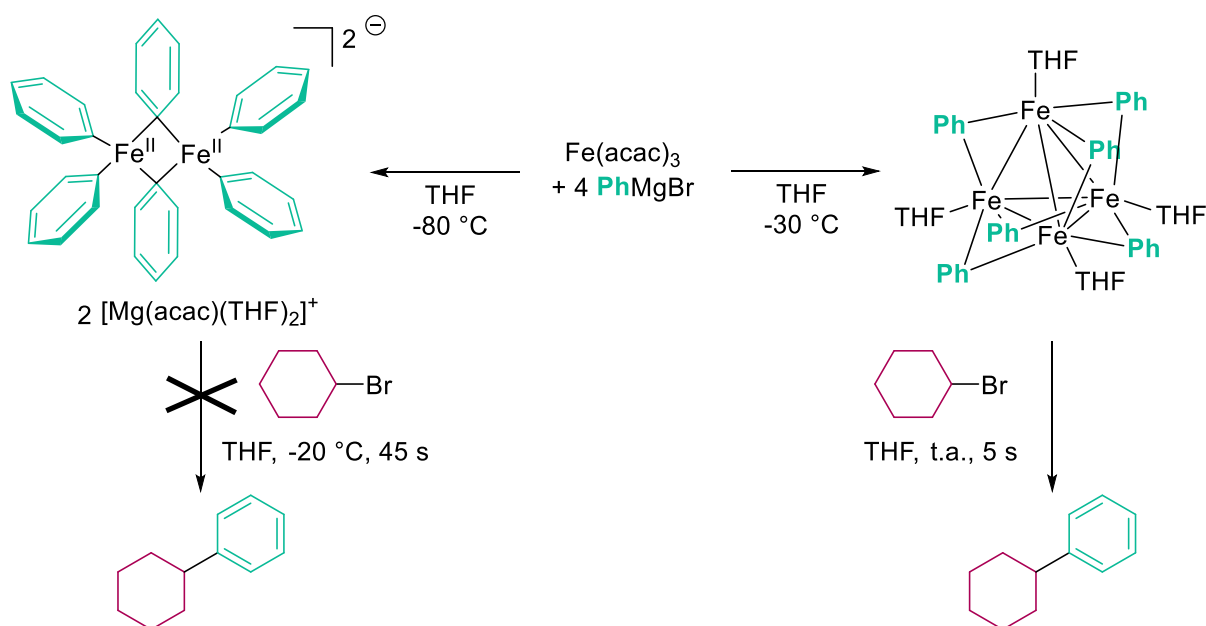


Figure 56 : Formation des complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}_2(\mu\text{-Ph})]_2^{2-}$  et  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4\cdot 2\text{THF}]$  par réaction de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  avec PhMgBr dans le THF et réactivité vis-à-vis du bromocyclohexane.

Ainsi, le groupe de Neidig a pu mettre en place un protocole expérimental permettant uniquement la formation de l'espèce active  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4\cdot 2\text{THF}]$  et l'obtention du produit de couplage croisé sans ajout d'additifs avec un rendement de 95 % (Figure 57). Ce résultat est la preuve qu'une bonne spéciation des espèces contenant du fer en solution permet de mieux comprendre les mécanismes de couplage et de drastiquement améliorer les protocoles associés.

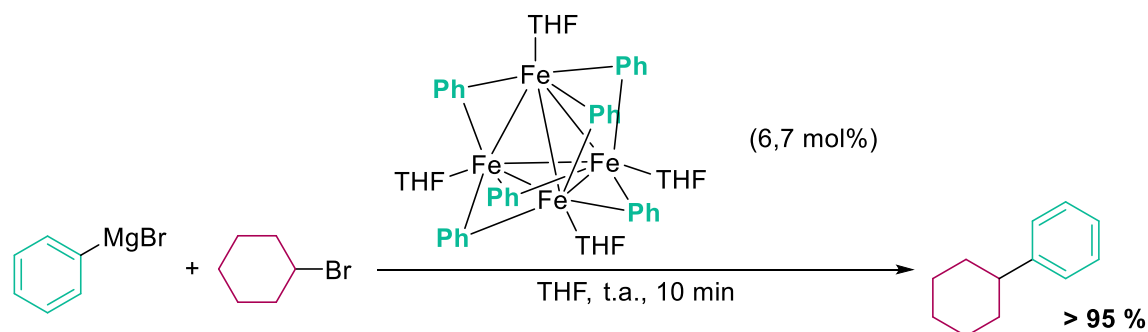


Figure 57 : Optimisation de la réaction de couplage aryle-alkyle catalysée par  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4 \cdot 2\text{THF}]$  et développée par Neidig en 2018.

Ces expériences démontrent également que les organofers(II) peuvent très bien endosser le rôle de précurseurs pour la formation d'espèces actives de plus bas DO. L'espèce  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4 \cdot 2\text{THF}]$  avec ses deux centres métalliques aux DO +I confirme l'intérêt catalytique des composés possédant un degré d'oxydation inférieur à +II.

L'équipe de Bedford va montrer que le complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppbz})]$  peut conduire à des composés organofers(I) lorsque ce dernier est réduit en présence de diarylzinciques ou d'arylmagnésiens. De plus, les espèces formées après réduction se sont avérées être les espèces actives du couplage croisé de Negishi dans sa version ferrocatalysée (Figure 58).<sup>108</sup> Néanmoins, ces espèces de plus bas DO formées *in situ* peuvent dans certains cas se révéler totalement inactives pour la catalyse et entrer en concurrence avec l'espèce active du couplage. Nous pouvons citer comme exemple le complexe  $[\text{Fe}^0(\eta^6\text{-PhPh})\text{SciOPP}]$  vu précédemment (Figure 51).

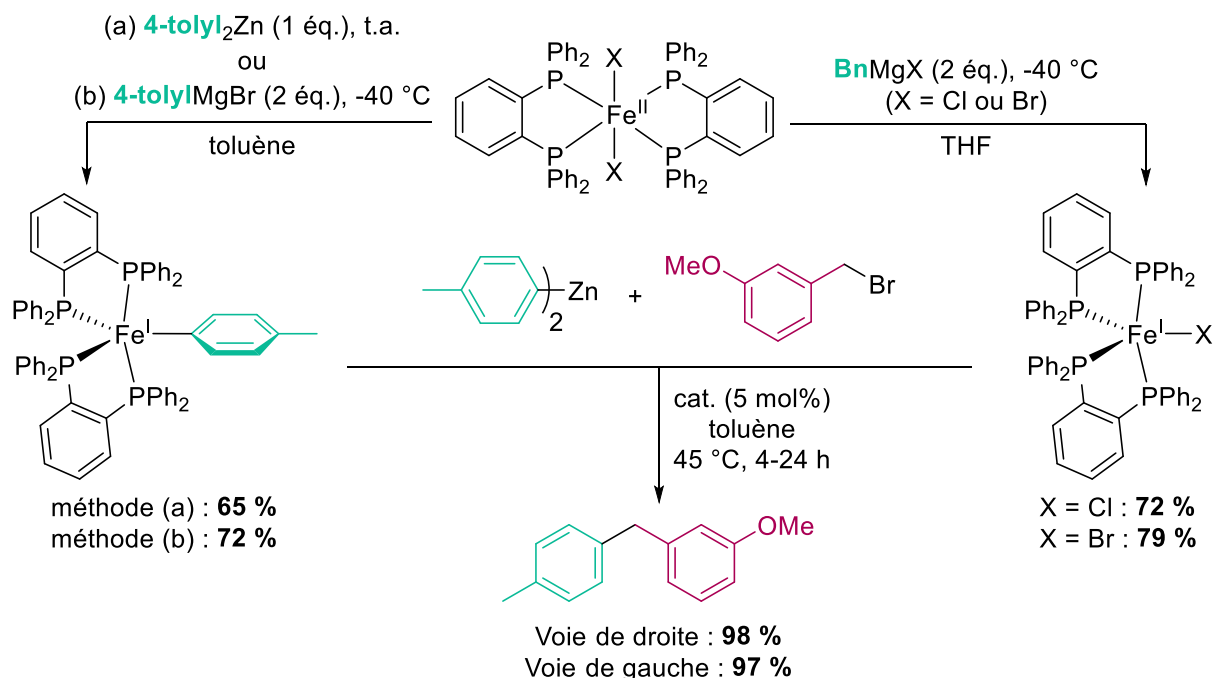


Figure 58 : Formations et réactivités des complexes  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{X}(\text{dppbz})]$  (X = 4-tolyl, Br ou Cl) dans le cadre du couplage aryle-alkyle de Negishi ferrocatalysé développé par Bedford en 2012.

Lefèvre, Dorlet et Latour vont eux aussi montrer que l'évolution des sels de fer  $\text{FeX}_n$  ( $n = 2$  et  $3$ ) vers les bas DO (+I et 0) est totalement possible en présence de  $\text{PhMgBr}$  (Figure 59).<sup>94</sup> À l'aide de spectroscopie Mössbauer et de RMN à basse température, le groupe parvient à déterminer sans problème la formation en l'espace de quelques minutes d'un complexe de  $\text{Fe}^0$   $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Fe}^0]$  stabilisé par deux molécules de toluène via des interactions aréniques. Le complexe de  $\text{Fe}^{\text{I}}$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  est lui aussi formé mais en plus faible quantité. Sa structure est déterminée par spectroscopie RPE et calculs DFT.

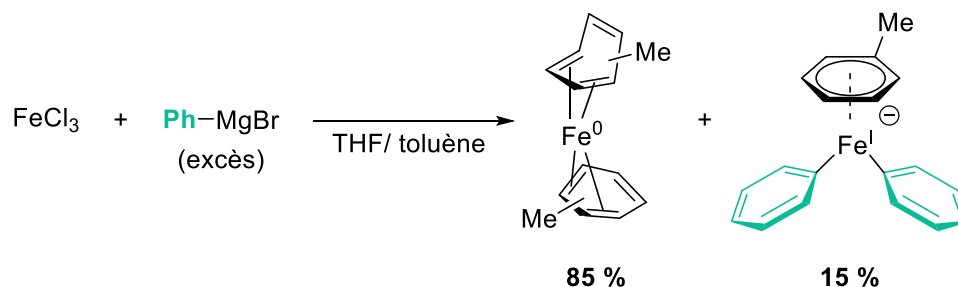


Figure 59 : Mise en évidence des complexes  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Fe}^0]$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  lors de la réduction d'un sel de fer en présence de  $\text{PhMgBr}$  dans un mélange THF/toluène.

La réactivité de ces deux nouveaux complexes générés *in situ* est étudiée lors d'une réaction de couplage croisé avec comme partenaire électrophile la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine. Si le complexe de  $\text{Fe}^0$  présente une activité catalytique vis-à-vis de la réaction, celui de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  n'est pas du tout affecté par la chloropyridine (Figure 60).



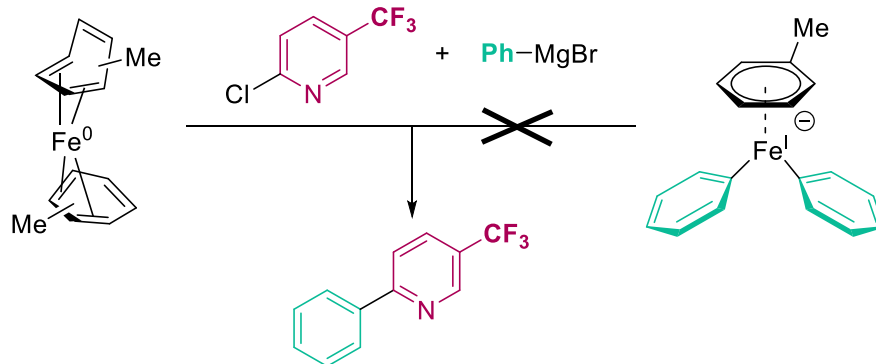


Figure 60 : Réactivité des complexes  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Fe}^0]$  et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  pour la réaction de Kumada aryle-(hétéro)aryle entre la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine et  $\text{PhMgBr}$ .

Ces observations sont apparemment en contradiction avec celles effectuées par Neidig et Hu qui respectivement montrent que le complexe de  $\text{Fe}^0$  stabilisé par des ligands diphosphines n'est pas actif avec les électrophiles  $\text{sp}^3$  alors que le complexe de  $\text{Fe}^{\text{I}}$   $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Ph})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  très proche en structure de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  est quant à lui actif avec les électrophiles  $\text{sp}^2$  bromés (Figure 30).

Afin de comprendre pourquoi ces différences sont constatées entre les systèmes selon leurs hybridations, une étude plus approfondie de la réaction de couplage entre arylmagnésiens et électrophiles hétéroaryliques en présence d'une source de  $\text{Fe}^0$  généré *in situ* a été réalisée. C'est ce que propose le chapitre suivant en prenant pour exemple la réaction entre  $\text{PhMgBr}$  et la 2-chloropyridine.

## Chapitre 2 – Importance des procédés à deux électrons pour les couplages croisés aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysés

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication –  
V. Wowk, L. Rousseau, G. Lefèvre, *Organometallics*, **2021**, vol. 40, pp. 3253–3266.

### 2.1 État de l'art

#### 2.1.1 L'intérêt du motif biaryle

Un très grand nombre de molécules naturelles d'intérêt présentent au moins une liaison  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ . Ces molécules sont employées dans de nombreux secteurs de la chimie comme le secteur pharmaceutique ou agrochimique mais également en tant que matériaux organiques fonctionnalisés (cristaux liquides) ou polymères conducteurs (Figure 61).<sup>109</sup> Dans ce contexte, développer des voies de synthèses efficaces pour la formation de ces liaisons est devenu le sujet de recherche de nombreux groupes.

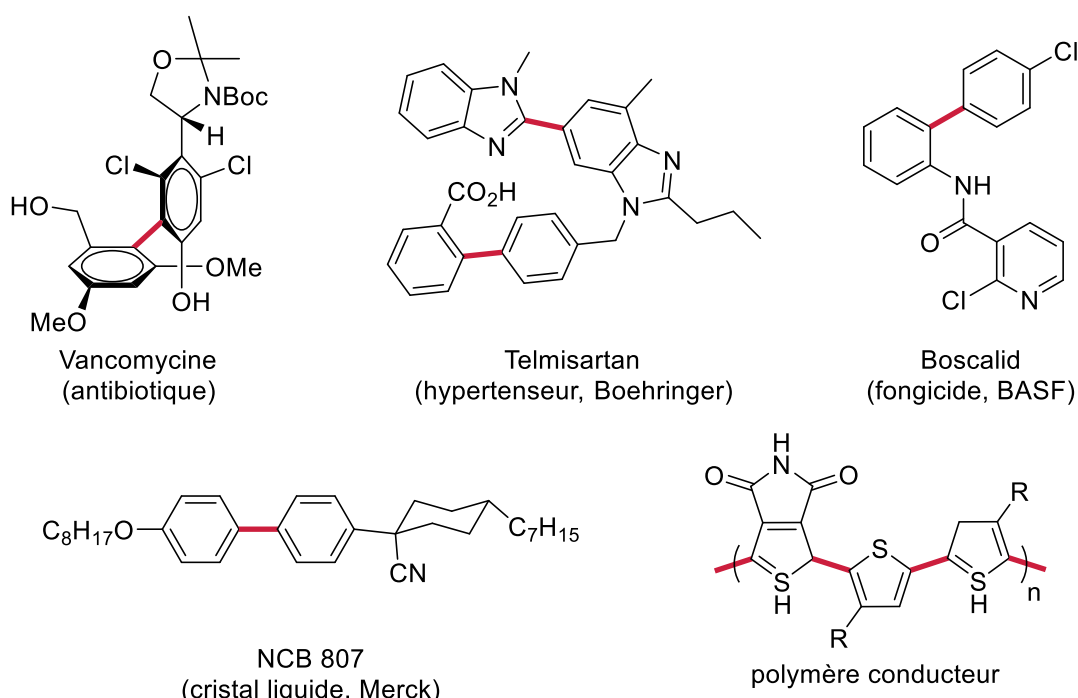


Figure 61 : Exemples de molécules commercialisées présentant un motif biaryle, d'après Felpin et Sengupta.

C'est Kumada qui en 1975 va réaliser les premières réactions de couplage croisé aryle-aryle entre des arylmagnésiens et des bromures d'aryles, catalysées par des complexes de nickel stabilisés à l'aide de ligands diphosphines  $[NiLCl_2]$  (Figure 62).<sup>110,111</sup>

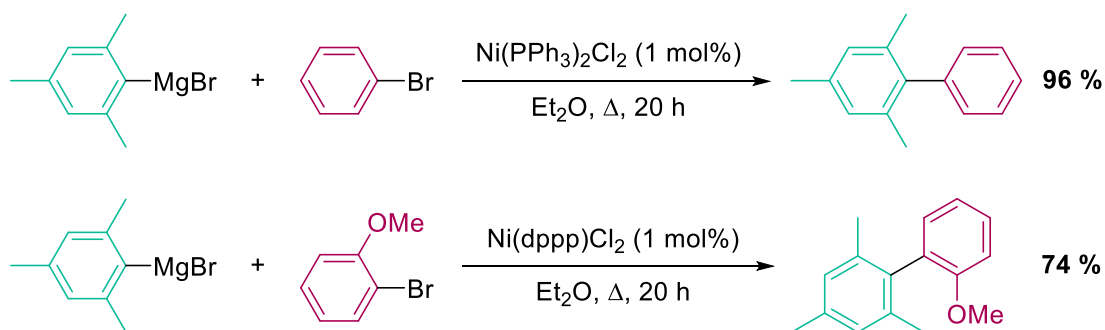


Figure 62 : Premières réactions de couplage croisé aryle-aryle développées par Kumada en 1975  
(L = triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) et 1,2-bis(diphénylphosphino)propane (dppp)) .

Quelques années plus tard, les groupes de Negishi, Suzuki ou encore Hiyama vont également développer des couplages aryle-aryle catalysés par du nickel ou du palladium mais chacun avec des partenaires nucléophiles bien différents, respectivement zinciques,<sup>21</sup> boranes<sup>112,113</sup> et silanes<sup>114</sup> (Figure 63).

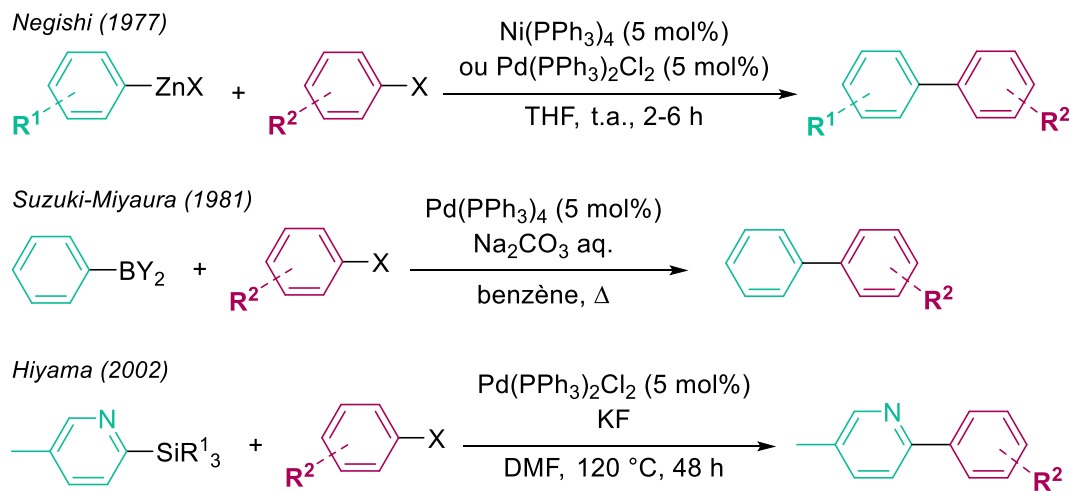


Figure 63 : Exemplification du couplage aryle-aryle à l'aide de différents partenaires nucléophiles.

Nous pouvons souligner ici, que le couplage de Suzuki-Miyaura a pu, grâce à sa grande tolérance vis-à-vis de l'air et de l'humidité mais aussi par sa grande diversité de groupes fonctionnels, être utilisé industriellement. La synthèse développée par le groupe BASF pour le fongicide Boscalid s'élevant à plus de 1000 tonnes par an est un très bon exemple. L'intermédiaire biphenyle est préparé par couplage de Suzuki-Miyaura entre du 2-nitrochlorobenzène et l'acide 4-chloroboronique (Figure 64).<sup>115</sup>

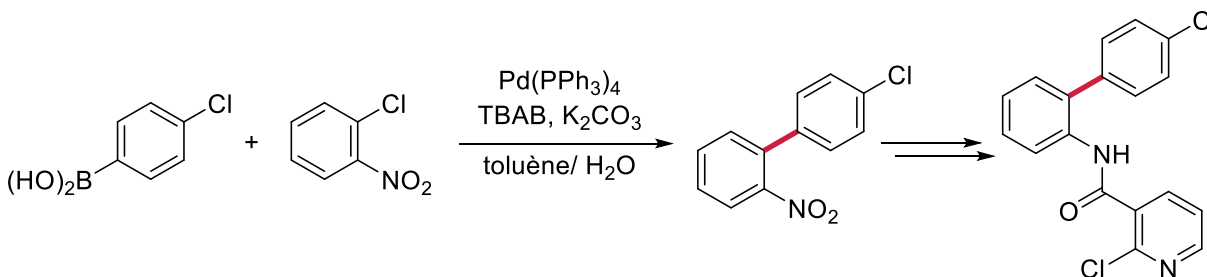


Figure 64 : Couplage industriel de Suzuki-Miyaura pour la synthèse du Boscalid développé par BASF.

Malheureusement, ce type de couplage reste de nos jours assez rare dans sa version ferrocatalysée. En effet, dans le cas d'une catalyse au fer, une réaction parasite d'homocouplage des réactifs concurrence la formation du produit de couplage et rend les couplages croisés bien moins efficaces. Néanmoins, plusieurs groupes ont quand même montré que suivant la nature des partenaires de couplage ou l'ajout d'additifs dans le milieu réactionnel, des rendements corrects pouvaient être obtenus.

### 2.1.2 Le couplage aryle-(hétéro)aryle dans sa version ferrocatalysée

Au début des années 2000, le groupe de Fürstner reprend les travaux de Cahiez sur les couplages alkyle-alcényle en présence de NMP et envisage de réaliser un couplage aryle-aryle dans ces conditions (Figure 65).<sup>65</sup> En présence  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  dans un mélange THF : NMP (10 : 1), seulement 28 % de produit de couplage est obtenu entre le bromure de phénylmagnésium et le chlorobenzoate d'éthyle. Il observe également de grandes quantités de biphenyle issu de l'homocouplage du réactif de Grignard, notamment dans les cas où les électrophiles utilisés sont des dérivés bromés ou iodés.

En revanche, lorsque l'électrophile est remplacé par des chlorures d'hétérocycle, les rendements s'améliorent drastiquement atteignant les 73 % dans le cas de la 2-chloropyridine. Toutefois, des traces de biphenyle sont encore détectées. Ces observations laissent le groupe supposer que le couplage aryle-aryle ferrocatalysé n'est efficace que si le partenaire de couplage électrophile est électrodéficient.

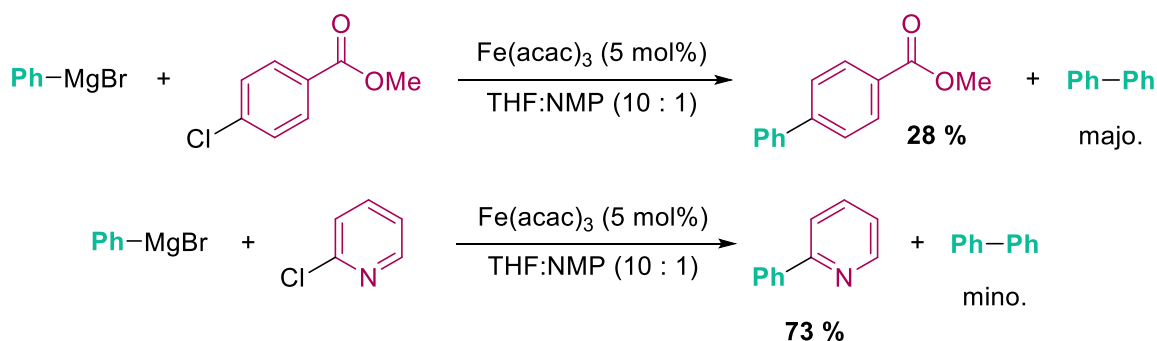


Figure 65 : Réactions de couplage aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysées, développées par Fürstner en 2002.

En effet, dans le cas des hétérocycles aromatiques comme la pyridine par exemple, la différence avec les noyaux benzéniques ne s'effectue que par la présence de l'atome d'azote au sein du cycle. Cet atome entraîne un changement des densités électroniques des atomes de carbone, les rendant plus faibles que dans le benzène (Figure 66).<sup>116</sup> Les atomes de carbone possèdent alors un caractère électrophile plus grand, c'est ce qui pourrait expliquer la meilleure réactivité de ces électrophiles avec le catalyseur. De plus, l'atome de d'azote pourrait jouer un rôle de ligand pour le métal favorisant ainsi l'approche de l'électrophile.

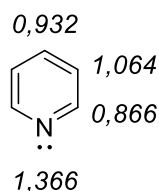


Figure 66 : Densités électroniques des atomes de la pyridine d'après R. Milcent et F. Chau.

À la même période, le groupe de Figadère a développé lui aussi une réaction de couplage aryle-(hétéro)aryle entre la 3-bromoquinoléine et  $\text{PhMgBr}$ , catalysée par  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  dans le THF. Le groupe a effectué plusieurs tests en présence de différents co-solvants (NMP, dioxane, DMSO...), ligands ( $\text{PPh}_3$ , TMEDA...) ou sels métalliques ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ...) mais dans tous les essais, la conversion n'est pas totale et le rendement en produit de couplage ne s'élève pas à plus de 48 %. Si la présence du produit d'homocouplage n'est point mentionnée, un sous-produit de réduction de l'électrophile a pu être mis en évidence (Figure 67.a.).<sup>117</sup> Néanmoins, lorsque la réaction est menée en présence de 2-chloroquinoléine, 65 % de rendement en produit de couplage est obtenu (60 % avec la 2-bromopyridine, Figure 67.b.). Cette observation est en accord avec les valeurs de densité électronique citées précédemment montrant que la position 2 des hétérocycles possède un caractère plus électrophile que la position 3.

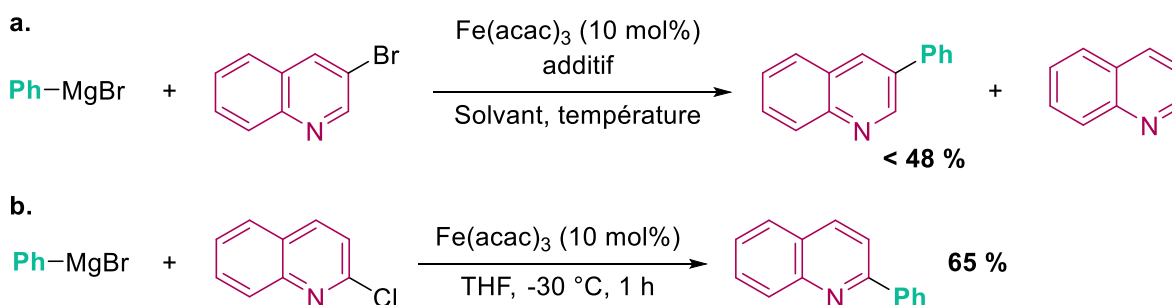


Figure 67 : Réactions de couplage ferrocatalysées aryle-(hétéro)aryle développées par Figadère en 2002.

Ainsi, les réactions de couplage aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysées ont pu être développées au cours du début du XXI<sup>e</sup> siècle. L'obtention du produit de couplage avec des rendements pouvant atteindre les 75 % permet d'envisager l'utilisation de cette catalyse comme une alternative plus éco-responsable par rapport à la catalyse développée à l'aide des métaux nobles. Cependant d'un point de vue mécanistique, de nombreuses questions restent en suspens.

### 2.1.3 Les bribes mécanistiques du couplage $C_{sp^2}-C_{sp^2}$

Comme vu dans le chapitre précédent, de nombreux systèmes de couplage impliquant des électrophiles aliphatiques  $C_{sp^3}-X$  ( $X$  = halogénure ou pseudo-halogénure) se sont avérés suivre un chemin radicalaire par réaction avec des intermédiaires organofers(II) générés *in situ* correspondant à l'espèce active. L'étape clé du couplage est alors l'activation de l'électrophile par ce dernier dans une étape de transfert monoélectronique (SET) conduisant à la génération d'un intermédiaire organofer(III) et d'un radical organique. Le couplage procède dans un second temps par une recombinaison radicalaire de ces deux espèces permettant l'obtention du produit de couplage (Figure 68.a.).

Une voie compétitive classique limitant souvent la sélectivité du processus de couplage croisé est la réaction d'homocouplage du nucléophile, qui peut généralement avoir lieu par élimination réductrice (ER) au sein d'intermédiaires organofers(II) ou organofers(III) polysubstitués (Figure 68.b.).<sup>118</sup>

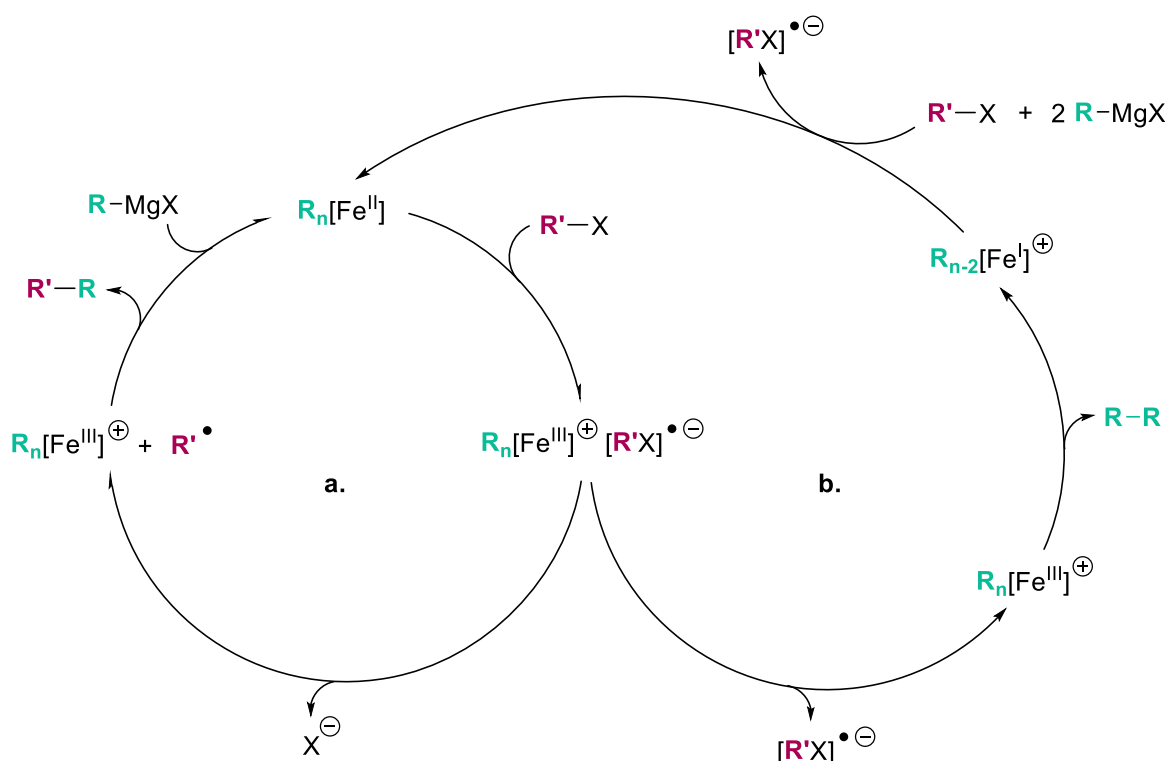


Figure 68 : Schéma général des cycles catalytiques de couplage croisé (a.) et d'homocouplage (b.) reposant sur un processus monoélectronique.

De ce fait, le nucléophile  $MesMgBr$  ( $Mes$  = mésityl = 2,4,6- $C_6H_2Me_3$ ) a largement été exploité comme sonde mécanistique de l'implication du degré d'oxydation +II dans les processus catalytiques. La transmétallation d'un excès de  $MesMgBr$  avec des sels de  $Fe^{II}$  ou  $Fe^{III}$  conduit en effet quantitativement au ate-complexe  $[Mes_3Fe^{II}]^-$  sans aucune réduction supplémentaire du fer.<sup>119</sup> La stabilité cinétique de ce complexe homoleptique est améliorée du fait de la présence des substituants méthyle en position ortho au métal, empêchant toute élimination réductrice à deux

électrons vers le  $\text{Fe}^0$ , contrairement à d'autres espèces apparentées, mais stériquement moins encombrées telles que  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  (Figure 69).<sup>120,121</sup> Par conséquent, si la formation d'un produit de couplage croisé est détectée en utilisant des précatalyseurs de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{MesMgBr}$  en tant que nucléophile, c'est que la transformation passe probablement par la formation d'un intermédiaire clé réactif mésityl- $\text{Fe}^{\text{II}}$ , sans aucune autre réduction du métal.

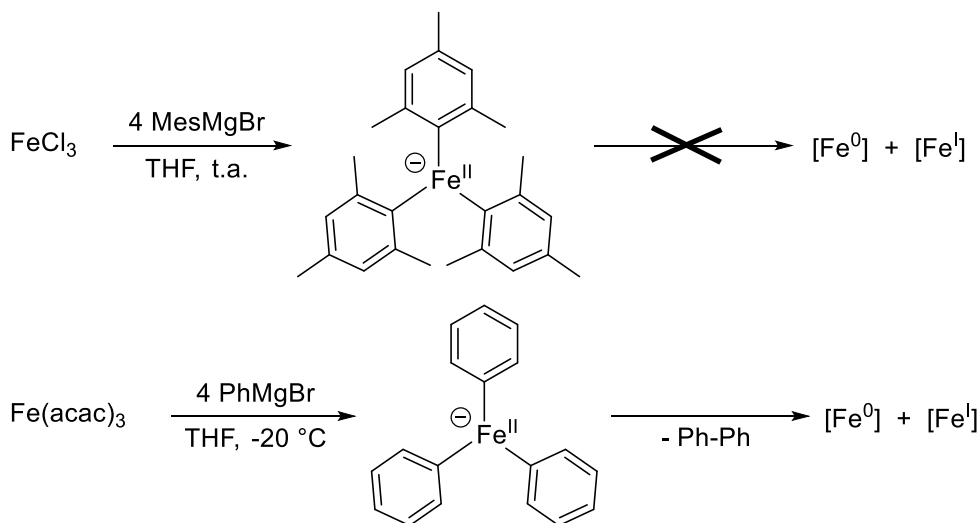


Figure 69 : Formation et stabilité comparées des complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  :  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  et  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ .

Ainsi, une grande variété de couplages croisés catalysés par le fer impliquant des halogénures d'alkyle en tant qu'électrophiles et  $\text{MesMgBr}$  en tant que nucléophile ont été rapportés dans la littérature. Toutes ces transformations suivent un mécanisme monoélectronique comme illustré dans la Figure 68.a.

Parmi les exemples pertinents de tels couplages, Fürstner a démontré en 2014 que  $\text{MesMgBr}$  pouvait réagir efficacement avec plusieurs halogénures d'alkyle primaires en présence de catalyseurs de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bidentés par des ligands diphosphines ou diamines. L'implication de l'activation à un électron de l'halogénure d'alkyle a été sondée par l'utilisation d'horloges radicalaires appropriées (Figure 70.a.).<sup>122</sup>

Un travail similaire sondant l'activation radicalaire des halogénures d'alkyle primaires a été rapporté par Nakamura quelques années plus tôt avec des précurseurs de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  coordonnés par des ligands SciOPP (Figure 70.b.).<sup>123</sup> Dans ce dernier cas, Neidig a rapporté en 2014 que le complexe bis-mésitylé  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mes}_2(\text{SciOPP})]$  était responsable de l'activité catalytique.<sup>124</sup>

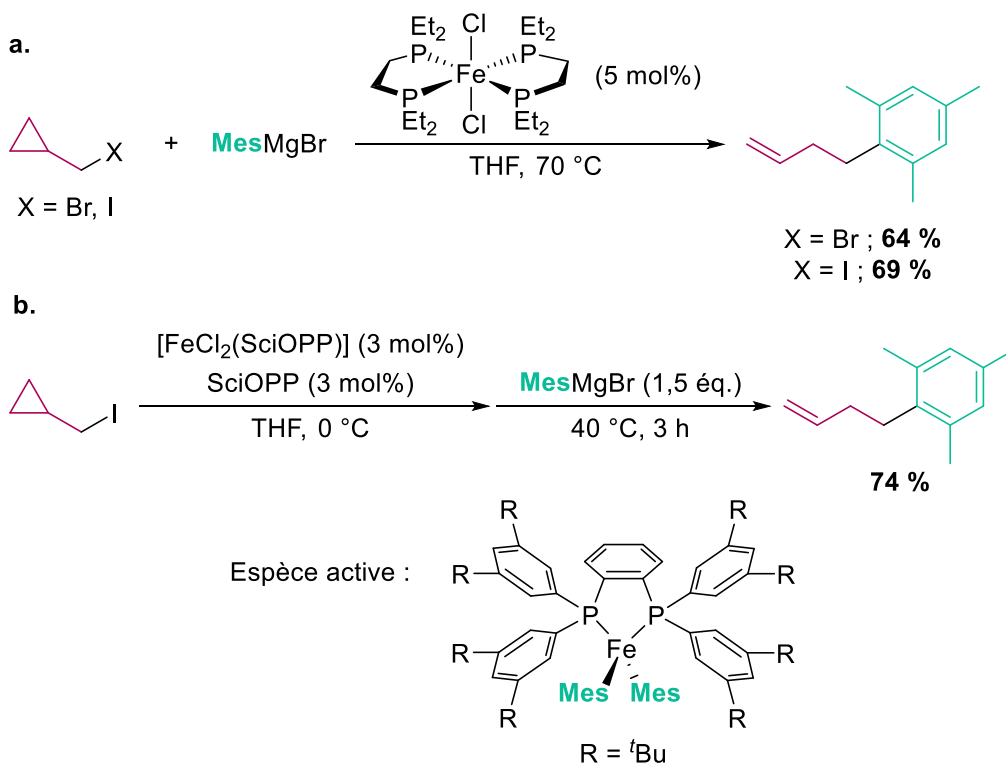


Figure 70 : Exemples de couplages croisés mésityle-alkyle en présence d'horloges radicalaires, développés par Fürstner (a.) et Nakamura (b.).

D'autre part, l'état de l'art concernant les aspects mécanistiques des couplages catalysés par le fer impliquant des électrophiles C<sub>sp2</sub> aryle ou hétéroaryle reste extrêmement ténu, bien qu'une grande variété de systèmes de couplage aryle-(hétéro)aryle promus par des catalyseurs au fer ait été décrite dans les dernières décennies.<sup>63</sup> En effet, les halogénures d'hétérocycles subissent difficilement une activation par transfert monoélectronique. Cela est dû à l'instabilité intrinsèque des radicaux aryles, qui se traduit par des énergies de dissociation des liaisons (BDE) bien supérieures à celles de leurs analogues aliphatiques. Par exemple, l'énergie de dissociation de la liaison C–I (ou C–Br) à 298 K passe de 55,6 kcal·mol<sup>-1</sup> dans <sup>t</sup>Bu–I à 67 kcal·mol<sup>-1</sup> dans Ph–I (72,6 kcal·mol<sup>-1</sup> dans <sup>t</sup>Bu–Br à 84 kcal·mol<sup>-1</sup> dans Ph–Br).<sup>125</sup> Conformément à cette activation à un électron énergétiquement exigeante des électrophiles hétéroaryles, plusieurs mécanismes de couplage aryle-(hétéro)aryle à deux électrons ont été suggérés dans le passé.

Par exemple, Nakamura a rapporté un couplage croisé entre des chlorures d'aryle et des arylmagnésiens. La réaction est catalysée par un complexe de Fe<sup>II</sup>, stabilisé par un ligand NHC en présence d'anions fluorure (Figure 71). Dans cet exemple, le groupe a suggéré que l'activation de la liaison Ar–Cl s'effectue par addition oxydante du Fe<sup>II</sup>, conduisant à un intermédiaire Fe<sup>IV</sup> (Figure 45).<sup>95</sup>



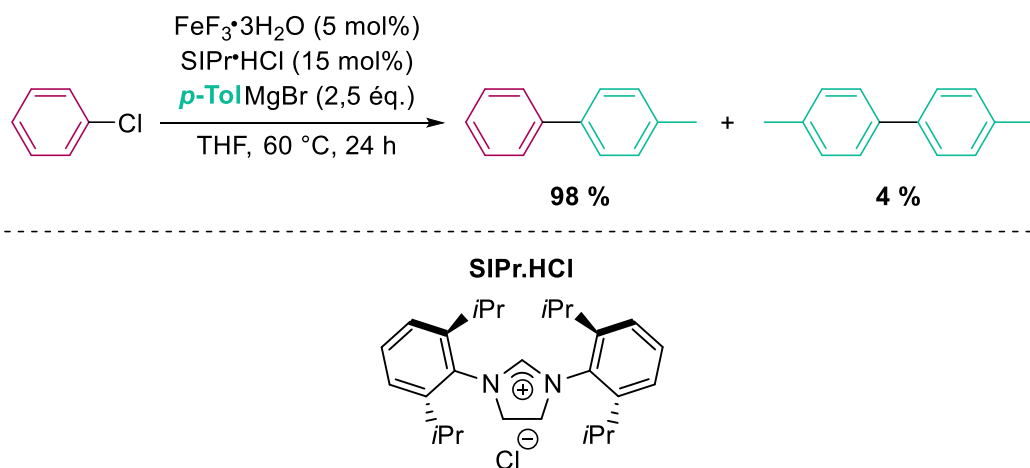


Figure 71 : Couplage croisé aryle-aryle développé par Nakamura en 2009 pour lequel il suggère un couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ .

Le laboratoire a démontré récemment que le complexe neutre bis-aryle  $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Fe}^0]$ , obtenu par réduction de  $\text{FeCl}_3$  à l'aide de  $\text{PhMgBr}$  dans un mélange THF/toluène était capable de favoriser les couplages croisés aryle-(hétéro)aryle, associé à un état de repos  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , suggérant ainsi la possibilité d'un éventuel cycle catalytique  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  (Figure 59 et Figure 60).

Ainsi la suite du projet a été d'étudier plus en détail l'implication possible du couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  pour les réactions de couplage croisé aryle-(hétéro)aryle. Plusieurs études ont été réalisées et les résultats obtenus sont rapportés dans la section suivante de ce manuscrit.

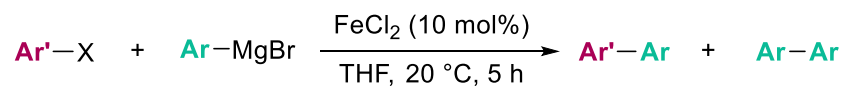
## 2.2 Études expérimentales : une réaction, deux mécanismes

### 2.2.1 Le rôle du potentiel de réduction de l'électrophile

Dans un premier temps, la réaction entre différents halogénures d'aryle et d'hétéroaryle ( $\text{Ar}'\text{-X}$ ) utilisés comme partenaires électrophiles dans les couplages croisés catalysés par  $\text{FeCl}_2$  avec  $\text{MesMgBr}$  et  $\text{PhMgBr}$  comme partenaires nucléophiles a été étudiée. Le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus pour les 2-chloropyridines substituées en position 5 (Entrées 1-8), la 2-chloropyrimidine (Entrées 9-10), la 2-chloroquinoléine (Entrées 11-12), le chloropentafluorobenzène ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ ) (Entrées 13-14) et l'iodobenzène ( $\text{PhI}$ ) (Entrée 15).

Les rendements en produit de couplage croisé ( $\text{Ar-Ar}'$ ) et en produit d'homocouplage ( $\text{Ar-Ar}$ ;  $\text{Ar} = \text{Mes}$  ou  $\text{Ph}$ ) sont basés sur l'analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une détection de masse (GC-MS) de la réaction. Dans le cas de  $\text{PhMgBr}$ , étant donné que du biphenyle ( $\text{Ph-Ph}$ ) se forme lors de la réduction de  $\text{FeCl}_2$  vers des degrés d'oxydation inférieurs, un rendement corrigé est donné. Il correspond au rendement total tronqué de la quantité de  $\text{Ph-Ph}$  obtenue en ajoutant  $\text{PhMgBr}$  sur  $\text{FeCl}_2$  en l'absence de l'électrophile.

Tableau 2 : Couplages croisés aryle-(hétéro)aryle entre ArMgBr (Ar = Mes ou Ph) et différents halogénures d'(hétéro)aryle.



Entrée	Ar'-X	$E_{\text{red}}(\text{Ar}'\text{-X})$ (V vs SCE)	ArMgBr	% Ar-Ar'	% Ar-Ar (corr.) <sup>a</sup>
<b>2-Chloro-5-Z-pyridines</b>					
<b>1</b>	Z = H	-2,37 <sup>b</sup>	Mes	0	0
<b>2</b>			Ph	38	11
<b>3</b>	Z = F	-2,25 <sup>c</sup>	Mes	0	0
<b>4</b>			Ph	25	18
<b>5</b>	Z = Me	-2,40 <sup>c</sup>	Mes	0	0
<b>6</b>			Ph	23	12
<b>7</b>	Z = CF <sub>3</sub>	-1,60 <sup>c</sup>	Mes	14 (1) <sup>g</sup>	23
<b>8</b>			Ph	26 (16) <sup>g</sup>	25
<b>9</b>	2-chloropyrimidine	-1,96 <sup>d</sup>	Mes	4 (1) <sup>g</sup> (2) <sup>h</sup>	traces
<b>10</b>			Ph	15	9
<b>11</b>	2-chloroquinoléine	-1,92 <sup>e</sup>	Mes	5	traces
<b>12</b>			Ph	30	15
<b>13</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cl	-2,05 <sup>f</sup>	Mes	0	0
<b>14</b>			Ph	4	65
<b>15</b>	PhI	-1,91 <sup>b</sup>	Mes	5	5

Dans les conditions décrites ici, il a été observé que certains électrophiles réagissent avec MesMgBr pour former du produit de couplage croisé, même avec de faibles rendements (Entrées 7, 9, 11 et 15). En raison de la gêne stérique en position ortho du groupement mésityle, la formation de fragments bis-mésityle au niveau d'un ion métallique est souvent difficile. Ceci explique pourquoi les exemples de couplage croisé aryle-aryle impliquant MesMgBr en tant que nucléophile sont beaucoup moins courants que leurs homologues aryle-alkyle.

<sup>a</sup> Correspondant au rendement global en Ph-Ph tronqué de 20 %, qui se forment lors de la réduction avec FeCl<sub>2</sub> seul ; <sup>b</sup> A 25 °C dans du diméthylformamide (DMF)<sup>126</sup> ; <sup>c</sup> Potentiels mesurés sur une électrode de Pt à 25 °C dans l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) ; <sup>d</sup> Dans CH<sub>3</sub>CN<sup>127</sup> ; <sup>e</sup> Dans DMF<sup>128</sup> ; <sup>f</sup> Dans CH<sub>3</sub>CN<sup>129</sup> ; <sup>g</sup> Avec 5 équiv. de (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxidanyl (TEMPO) par mole de fer ; <sup>h</sup> En l'absence de fer.

Les couplages mésityle-aryle sont ainsi obtenus le plus souvent avec des rendements modestes, attestant néanmoins dans une certaine mesure de la faisabilité du procédé catalytique. Par exemple, Huynh et Duong ont décrit en 2017 un couplage croisé entre MesMgBr et le chlorure d'*o*-tolyle catalysé par un sel de Fe<sup>II</sup> (Fe(OTf)<sub>2</sub> ; OTf = trifluorométhylsulfonate) en présence d'un ligand NHC permettant un rendement de 26 % (Figure 72).<sup>130</sup>

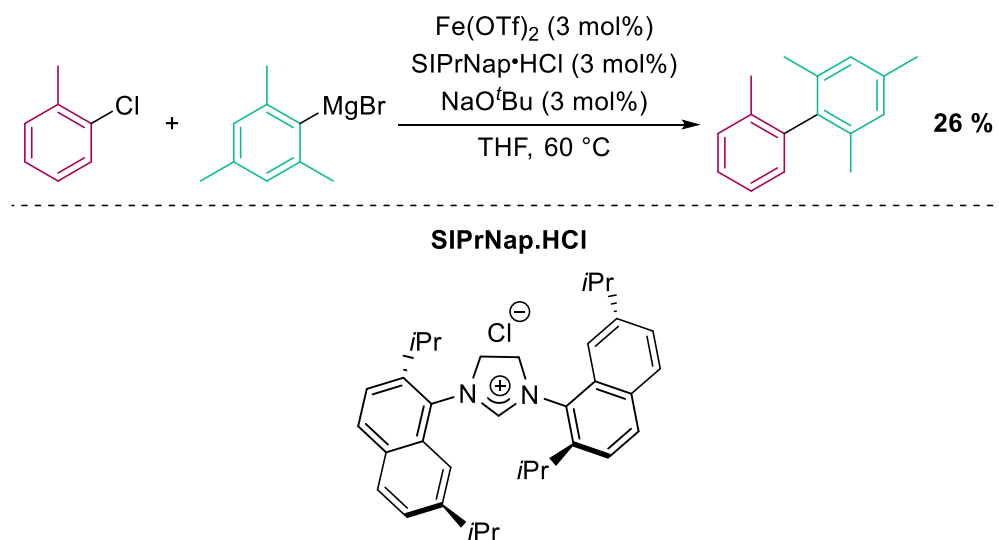


Figure 72 : Couplage croisé mésityle-aryle développé par Huynh et Duong en 2017.

Les couplages mésityle-(hétéro)aryle discutés ici conduisent également à des rendements modestes à faibles lorsque le produit de couplage est observé. La 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine conduit par exemple à la formation de 14 % du produit de couplage correspondant (Entrée 7). Pour cet électrophile, 23 % de bis-aryle Mes-Mes sont détectés. La 2-chloropyrimidine, la 2-chloroquinoléine et l'iodobenzène ont eux aussi fourni de petites quantités de produits de couplage mésitylés, ainsi que des traces de Mes-Mes (Entrées 9, 11 et 15). Fait intéressant, les électrophiles qui n'offrent pas de produit de couplage croisé avec MesMgBr ne conduisent pas non plus à la formation de bis-aryle Mes-Mes (Entrées 1, 3, 5 et 13). À l'inverse, tous les substrats étudiés ont conduit au produit de couplage attendu lorsque PhMgBr a été utilisé (rendement de 23 à 38 % observé pour les 2-chloropyridines substituées en position 5 par exemple ; Entrées 2, 4, 6 et 8), ainsi qu'à des quantités variables du produit d'homocouplage bis-aryle Ph-Ph. Le substrat électrodéficient C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl a donné des traces de produit de couplage, conduisant principalement à l'homocouplage de PhMgBr (Entrée 14).

Il est à noter que, parmi les électrophiles étudiés, ceux capables de suivre un processus de couplage avec MesMgBr présentent des potentiels de première réduction élevés. Le Tableau 2 montre que plus le potentiel de réduction de l'espèce Ar'-X est élevé, plus la quantité de produits de couplage croisé et d'homocouplage obtenue est élevée. Par exemple, la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine est facilement réduite à -1,60 V vs l'électrode au calomel saturée (SCE) : puisque [Mes<sub>3</sub>Fe<sup>II</sup>]<sup>-</sup> est la seule espèce formée contenant du fer en présence d'un excès de MesMgBr, cela suggère que la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine pourrait subir une activation monoélectronique de la part de [Mes<sub>3</sub>Fe<sup>II</sup>]<sup>-</sup>, selon

le chemin indiqué dans la Figure 68.a. De plus, lorsque la réaction de couplage croisé a été effectuée entre ces deux réactifs en présence d'un piègeur de radicaux (TEMPO), seules des traces de produit de couplage ont été détectées (1 %, Entrée 7 entre parenthèses), ce qui peut également indiquer l'implication d'une séquence de couplage radicalaire.

Une étude RMN a alors été réalisée afin de sonder la réactivité de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  vis-à-vis de la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine. La synthèse de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  s'est effectuée en suivant la procédure décrite en partie expérimentale de ce manuscrit. En RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique, il est facile d'observer  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  à température ambiante. Il présente deux singulets caractéristiques à 111 ppm (*para*-CH<sub>3</sub>, 9 H) et 127 ppm (*meta*-H, 6 H), ainsi qu'un signal large aux alentours de 23 ppm (*ortho*-CH<sub>3</sub>, 18 H). Ce dernier est moins bien défini à cause de la proximité de ces protons avec l'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  hautement paramagnétique (Figure 73).

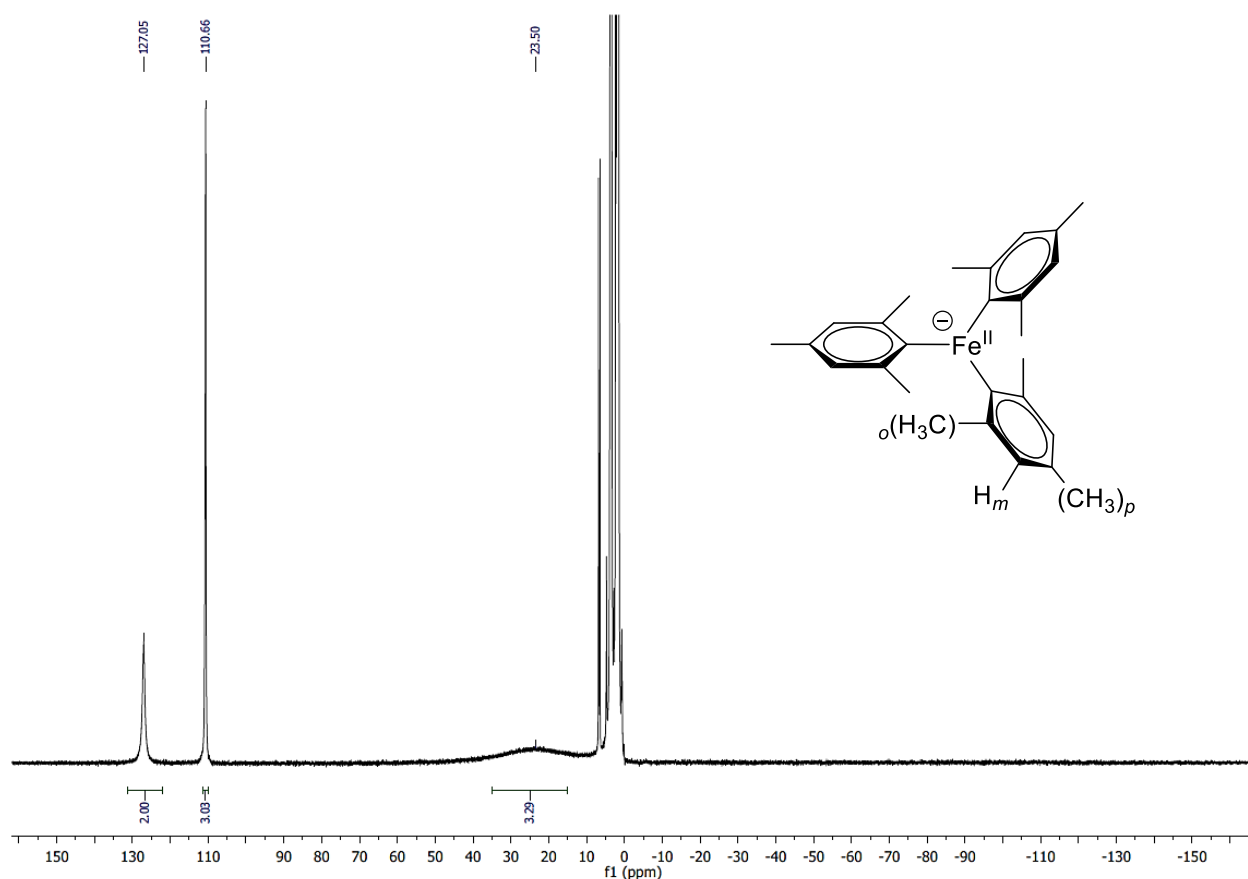


Figure 73 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  dans le THF- $d_8$  formée par traitement de  $\text{FeCl}_2$  par 4 équiv. de  $\text{MesMgBr}$ .

Une fois la caractérisation de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  effectuée, dans un tube RMN J. Young contenant une solution de ce dernier générée par addition de 5 équiv. de  $\text{MesMgBr}$  sur  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 4 équiv. de 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine ont été ajoutés à température ambiante. Au bout de 5 h, une nouvelle espèce apparaît dans la région paramagnétique du spectre avec des déplacements chimiques proches de

l'édifice moléculaire de départ ( $\delta = 131$  et  $105$  ppm). Cette nouvelle espèce reste minoritaire et  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  n'ayant pas réagi est détecté avec un rapport 30 : 70 (Figure 74). Ce rapport augmente progressivement pour atteindre 75 : 25 après 20 h. En plus de la formation de cette nouvelle espèce, 10 % de 2-mésityl-5-trifluorométhylpyridine ont également été détectés par GC-MS. Ce résultat est conforme au rendement de couplage observé précédemment (Entrée 7, Tableau 2, 14 %).

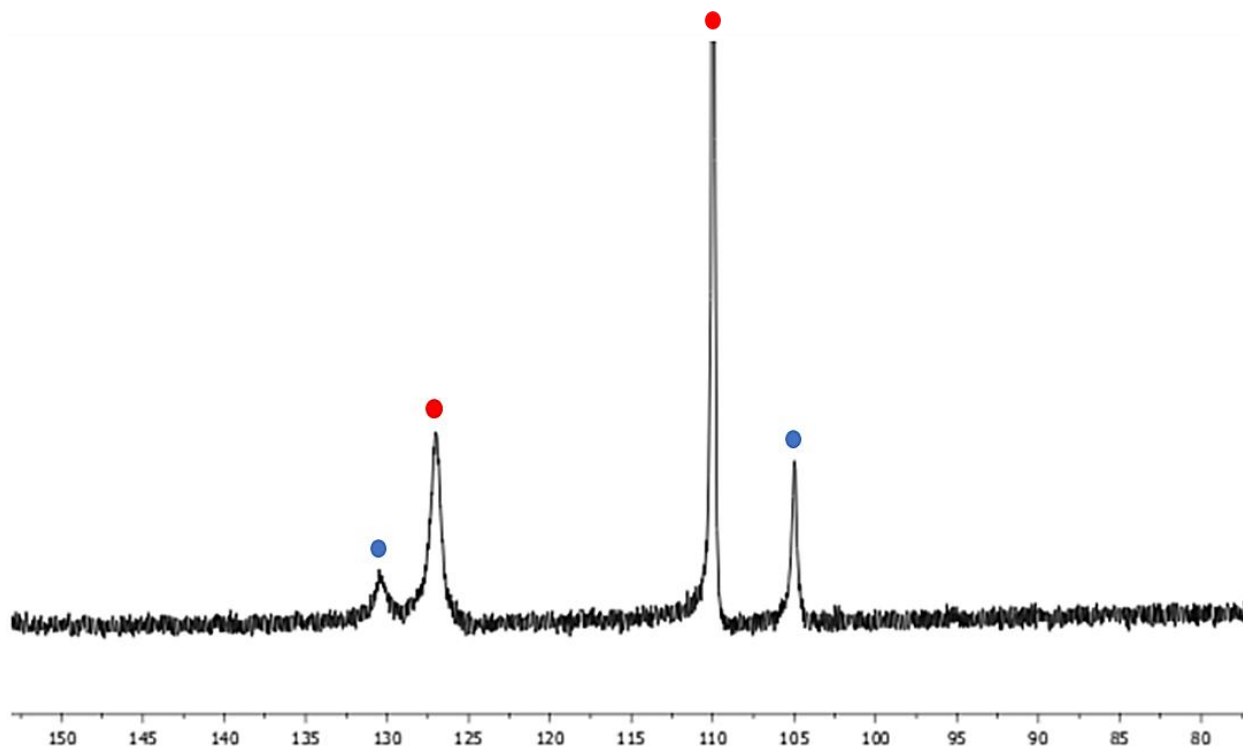


Figure 74 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  dans le THF- $d_8$  en présence de 4 équiv. de 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine après 5 h à t.a. (● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  et ● = nouvelle espèce).

Afin de confirmer la nature de cette nouvelle espèce, deux réactions vont être effectuées en prenant comme complexe de départ le dimère  $[\text{Mes}_4\text{Fe}_2^{\text{II}}]$ . La synthèse de ce dimère a été réalisée en suivant les procédures décrites dans la littérature par les groupes de Seidel et de Floriani dans les années 1990 (voir partie expérimentale).<sup>131,132</sup> Il s'agit de la seule source propre de  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}]$  connue.

Dans un tube RMN J. Young, chargé avec du  $[\text{Mes}_4\text{Fe}_2^{\text{II}}]$  dans le THF- $d_8$ , 50 équiv. d'un sel d'halogénure ont été ajoutés à température ambiante. Pour les deux réactions, le sel utilisé est du chlorure ou bromure de tétra-*n*-butylammonium ( $[\text{nBu}_4\text{N}^+; \text{Cl}^-]$  et  $[\text{nBu}_4\text{N}^+; \text{Br}^-]$ ). Après ajout du sel, un nouveau couple de pics apparaît pour les deux réactions. Avec  $[\text{nBu}_4\text{N}^+; \text{Cl}^-]$ ,  $\delta = 124$  et  $99$  ppm et avec  $[\text{nBu}_4\text{N}^+; \text{Br}^-]$ ,  $\delta = 132$  et  $107$  ppm. Dans les deux cas, du  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  n'ayant pas réagi est détecté (Figure 75).

a.



b.

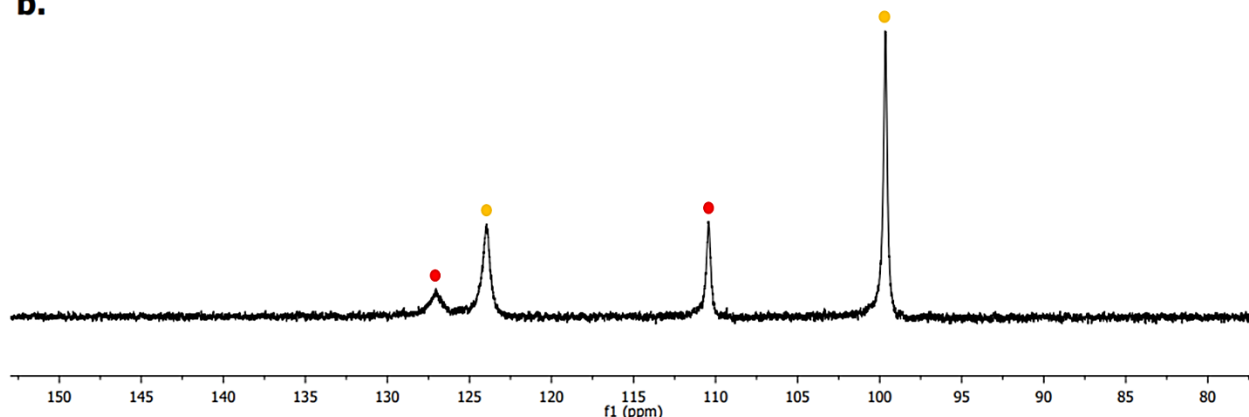


Figure 75 : Spectre  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_4\text{Fe}_2^{\text{II}}]$  dans le THF- $d_8$  en présence de 50 équiv. de  $[\text{nBu}_4\text{N}^+; \text{Br}^-]$  (a.) ou  $[\text{nBu}_4\text{N}^+; \text{Cl}^-]$  (b.). (● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]^-$ ).

Ainsi cette expérience nous permet de déduire et confirmer la nature de l'espèce formée lors du traitement de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  par la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine, il s'agit du complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  :  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  (●). Cette espèce peut de ce fait être obtenue à l'issue d'une séquence de couplage entre  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  et la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine, dans laquelle un groupement mésityle initialement lié au fer est couplé à l'électrophile, conduisant à la formation d'un intermédiaire formel non coordonné  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}]$ . Une métathèse anionique avec un anion bromure apporté par  $\text{MesMgBr}$  donne finalement  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$ , qui est détecté par RMN  $^1\text{H}$ .

Pour les halogénures d'hétéroaryle facilement réduits (tels que la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine), cela suggère donc que les cycles de couplage croisé et d'homocouplage peuvent être initiés par une séquence  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  monoélectronique. Le processus d'homocouplage du réactif de Grignard peut lui aussi être réalisé lors d'un procédé à un électron entre un intermédiaire organofer(II) actif et un halogénure organique puisque l'espèce  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oxydée obtenue après le transfert d'électron est partagée à la fois par les cycles de couplage croisé et d'homocouplage (Figure 76).

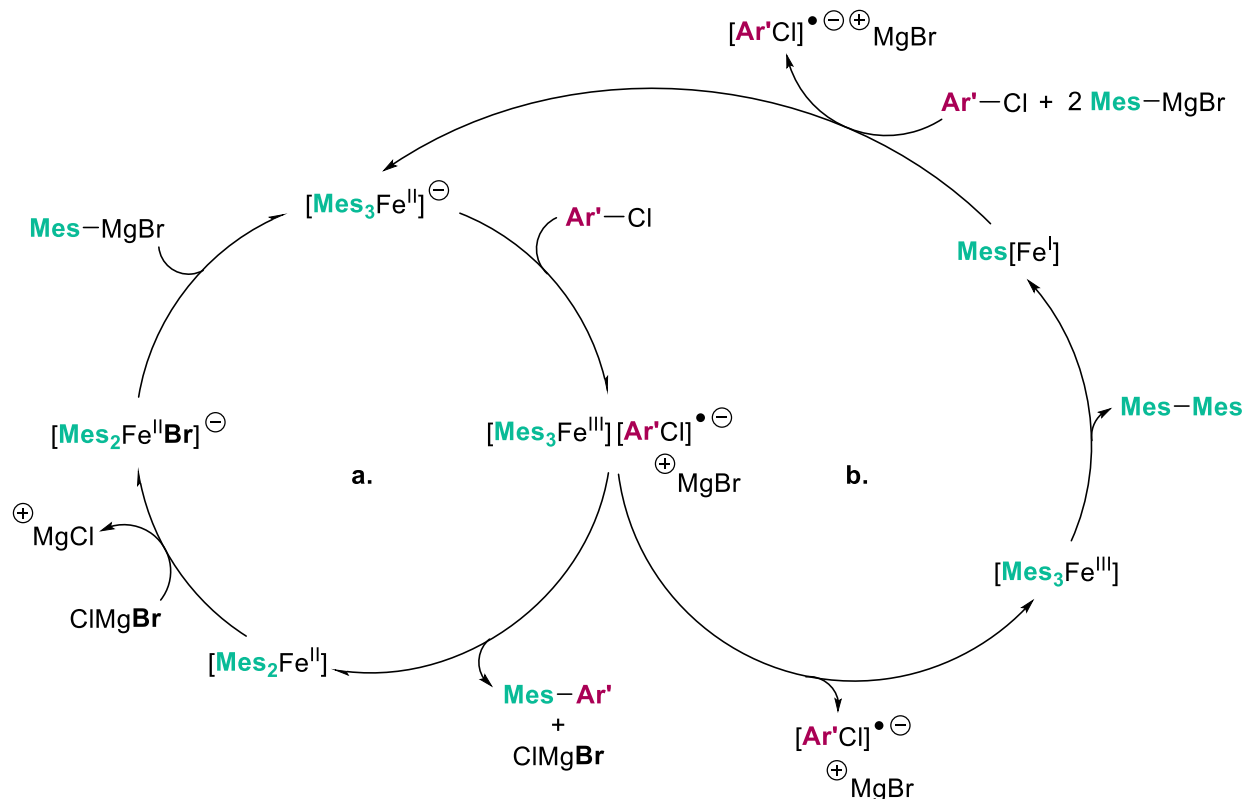


Figure 76 : Proposition de cycles catalytiques de couplage croisé (a.) et d'homocouplage (b.) pour les halogénures d'(hétéro)aryle facilement réduits.

La 2-chloropyrimidine, la 2-chloroquinoléine et l'iodobenzène ont des potentiels de réduction plus bas que la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine, compris entre -1,9 et -2,0 V vs SCE (Entrées 9, 11 et 15, Tableau 2). En conséquence, ces substrats n'offrent que de petites quantités de produits de couplage croisé avec  $\text{MesMgBr}$ , ainsi que des traces de bis-aryle  $\text{Mes-Mes}$ . De plus, presque aucun produit de couplage n'a été détecté lorsque le couplage croisé entre  $\text{MesMgBr}$  et la 2-chloropyrimidine a été réalisé en présence de TEMPO (1 %, Entrée 9, entre parenthèses). Ceci suggère à nouveau l'apparition de processus de couplage à un électron, apparenté à ceux observés en utilisant la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine.

La réactivité de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  vis-à-vis de la 2-chloropyrimidine a également été sondée par RMN  $^1\text{H}$ .  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  a été utilisé ici comme source de fer pour limiter la quantité d'anions halogénures dans le milieu réactionnel, ce qui pourrait favoriser la formation d'espèces dicoordinées  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}]^-$  par métathèse anionique.

Le traitement de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  par 4 équiv. de 2-chloropyrimidine conduit à la formation d'une faible quantité de  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  (rapport  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^- : [\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^- = 38 : 62$ ) après 20 h à 20 °C (Figure 77.b.), ainsi que 3 % de produit de couplage croisé détecté par GC-MS.

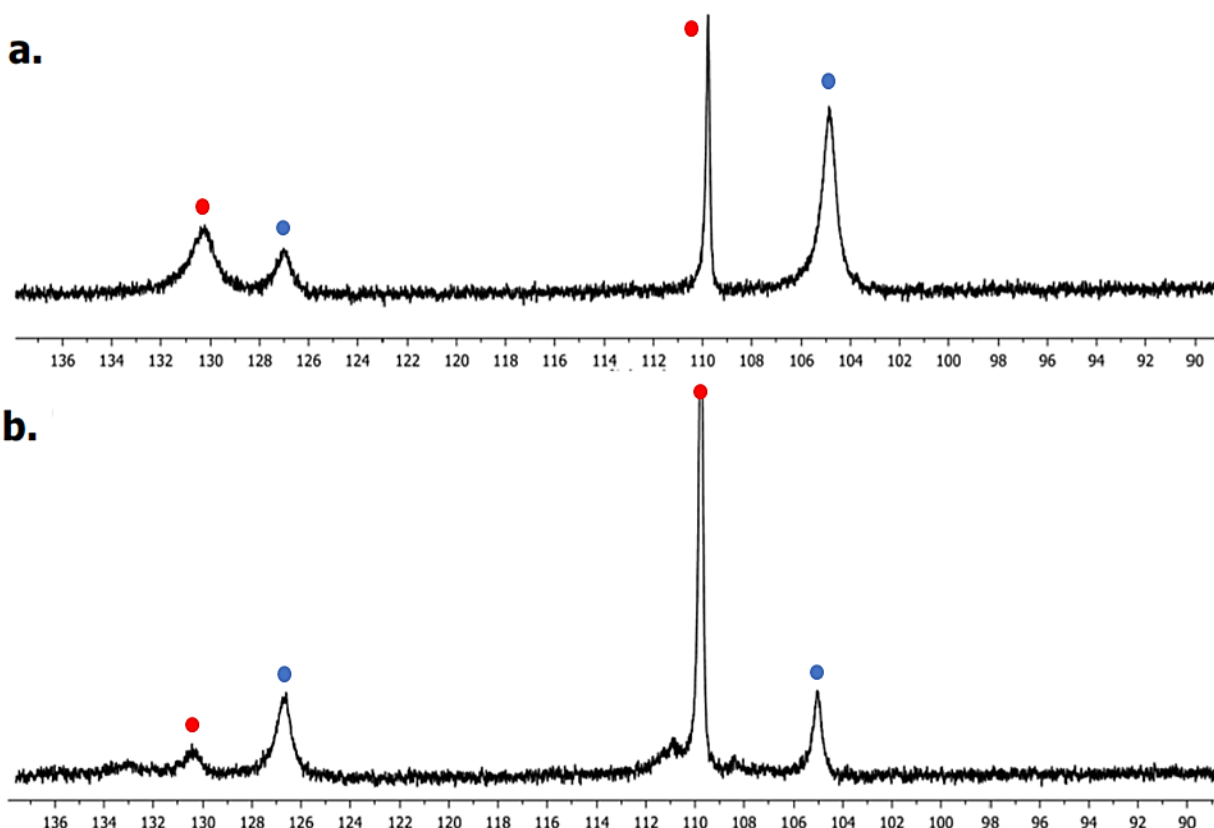


Figure 77 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  dans le THF- $d_8$  en présence de 4 équiv. de 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine (a.) ou 2-chloropyrimidine (b), après 20 h à t.a.

(● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$ ).

Ces données reflètent les réactivités relatives de la 2-chloropyrimidine et de la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine vis-à-vis de  $\text{MesMgBr}$ , la première étant beaucoup moins réactive que la seconde (Entrées 9 et 7, Tableau 2). Elles soutiennent également la réactivité de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  comme intermédiaire du cycle catalytique dans les processus de couplage croisé impliquant des électrophiles hétéroaryles facilement réduits.

Les 2-chloro-5-Z-pyridines les moins activées ( $Z = \text{H}, \text{F}$  ou  $\text{Me}$ , Entrées 1, 3 et 5) ainsi que  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$  (Entrée 13) sont réduites à des potentiels encore plus bas, inférieurs à -2,0 V vs SCE. Pour ces substrats, aucune conversion n'est observée, et aucun produit de couplage croisé ou d'homocouplage n'est obtenu. Ce résultat est en ligne avec la difficulté de réaliser un processus de couplage impliquant un transfert d'électron unique (SET) comme étape d'activation lorsque des halogénures d'hétéroaryle sont généralement utilisés comme électrophiles. La vitesse de l'étape SET est pilotée par le potentiel de réduction de la liaison C-halogène, lui-même lié à l'énergie de dissociation de la liaison : plus le potentiel de réduction de l'électrophile est élevé, plus l'énergie de dissociation de la liaison C-X de ce dernier est faible et donc plus l'étape SET est rapide.<sup>133</sup>



En prenant en compte ces considérations, l'absence de toute trace de produit de couplage croisé aryle-(hétéro)aryle lorsque MesMgBr est utilisé avec des électrophiles (hétéro)aryliques possédant des potentiels de réduction très négatifs (c'est-à-dire inférieurs à -2 V vs SCE), peut être considérée comme une preuve que les intermédiaires organofers de degré d'oxydation +II comme  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ , ne sont pas capables de promouvoir le cycle de couplage aryle-(hétéro)aryle lorsque ce dernier repose sur une activation monoélectronique de l'électrophile.

Par conséquent, cela suggère que les produits de couplage (couplage croisé ou homocouplage) formés lors de la réaction entre PhMgBr et ces électrophiles (Entrées 2, 4, 6 et 14, Tableau 2) sont obtenus au cours de processus catalytiques s'appuyant sur des degrés d'oxydation du fer inférieurs à +II, nécessitant ainsi la génération *in situ* d'espèces de  $\text{Fe}^0$  ou  $\text{Fe}^{\text{I}}$  (Figure 69).

Nous pouvons par ailleurs remarquer que la séquence de couplage impliquant ces espèces de bas degré d'oxydation fonctionne toujours en présence d'un piègeur de radicaux puisque PhMgBr et la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine fournissent 16 % du produit de couplage en présence de TEMPO (Entrée 8 entre parenthèses), alors que presque aucun couplage ne s'est produit avec MesMgBr dans les mêmes conditions (Entrée 7 entre parenthèses). Les expériences avec le piègeur de radicaux sont donc cohérentes avec l'apparition de deux régimes de couplage, le premier impliquant une espèce active de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et une séquence monoélectronique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , et le second reposant sur des états d'oxydation inférieurs impliqués dans une voie non radicalaire (Figure 78).

Lorsque PhMgBr est utilisé comme nucléophile, il est probable que des produits de couplage croisé se forment indépendamment par ces deux voies, le *ate*-complexe  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  pouvant réagir avant sa réduction dans une étape de transfert d'électron unique avec des électrophiles facilement réduits.

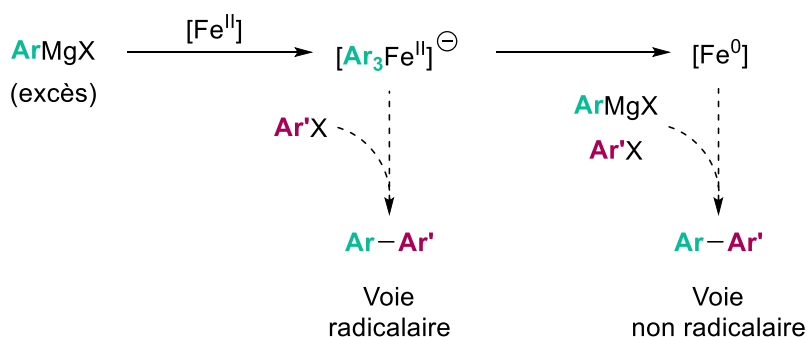


Figure 78 : Deux chemins réactionnels bien distincts à l'œuvre lors des couplages croisés aryle-(hétéro)aryle catalysés au fer.

Des expériences stœchiométriques et d'autres permettant un seul cycle catalytique ont été réalisées et contrôlées par RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique pour faire la lumière sur le mécanisme impliqué dans la voie non radicalaire et pour analyser la différence frappante de comportement entre les couplages à base de mésityle et de phényle décrits dans le Tableau 2.

Lorsque  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  (généré par addition de 4 équivalents de  $\text{MesMgBr}$  sur  $\text{FeCl}_2$ ) a été traité par un excès (10, 70 ou 140 équiv.) de 2-chloropyridine (2-PyCl), l'analyse RMN  $^1\text{H}$  du milieu a montré que  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  était la seule espèce présente dans la zone 80–150 ppm. Après 20 h à température ambiante, aucune évolution des signaux n'a été observée, attestant de l'absence de réaction avec l'halogénure d'hétéroaryle (Figure 79, spectres complets en partie expérimentale). Cette dernière est en accord avec l'absence de réactivité rapportée lors du couplage entre ces deux réactifs (Entrée 1, Tableau 2).

De plus, comme des intermédiaires mésitylfer(II) dicoordinés tels que  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  peuvent coexister avec  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  en solutions dans le THF, la réactivité d'un mélange de ces deux espèces formées par l'action de  $[\text{nBu}_4\text{N}^+ ; \text{Br}^-]$  sur le dimère  $[\text{Mes}_4\text{Fe}_2^{\text{II}}]$  a également été étudié. Aucune évolution des signaux RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  et  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  n'a été observée lors de l'ajout d'une grande quantité de 2-PyCl (jusqu'à 70 équiv.). Les données RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  étant en accord avec celles rapportées par Bedford en 2014.<sup>134</sup>

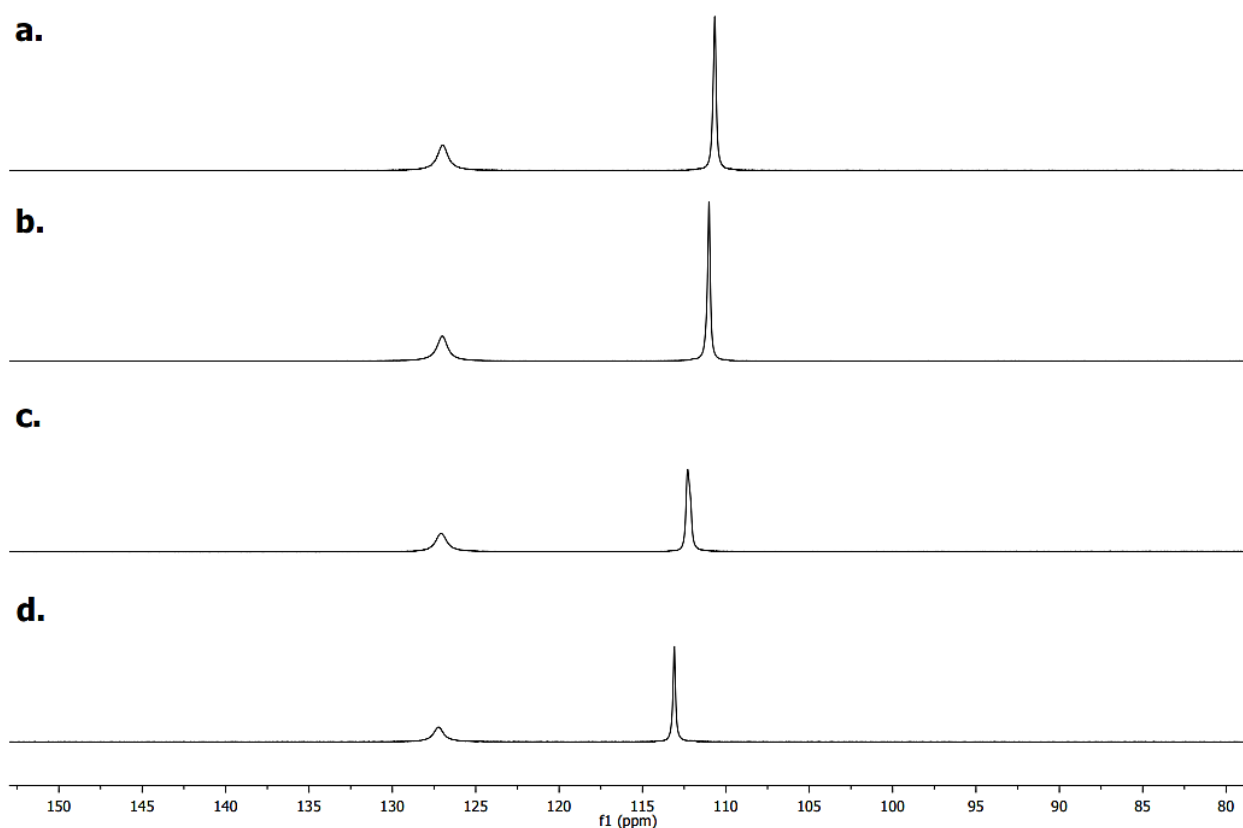


Figure 79 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  (a.) dans le THF- $d_8$  en présence de X équiv. de 2-chloropyridine. (X = 10 (b.), 70 (c.) ou 140 (d.)).

Dans les deux cas, aucune trace de 2-mésitylpyridine n'a été détectée par analyse GC-MS, ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment. En d'autres termes, cela démontre que ni l'espèce homoleptique  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ni son analogue dicoordiné  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  ne sont capables d'initier un cycle de couplage aryle-(hétéro)aryle, renforçant l'hypothèse que la formation de degrés d'oxydation inférieurs à +II est nécessaire pour amorcer le procédé catalytique (Figure 80).

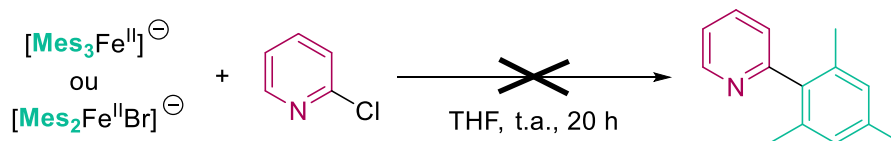


Figure 80 : Réactivité des espèces tris- ou bismésitylfer(II) avec la 2-chloropyridine.

Pour générer *in situ* des degrés d'oxydation inférieurs à +II à partir de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ , 2 équiv. de  $\text{PhMgBr}$  par mole de  $\text{Fe}$  ont été ajoutés au milieu réactionnel. Nous avons vu antérieurement que le  $\text{Fe}^0$  formé par la réduction de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  avec  $\text{PhMgBr}$  est transitoirement stabilisé par coordination d'arène avec des espèces appropriées (co-solvant toluène, ou biphenyle formé par oxydation de  $\text{PhMgBr}$ ), conduisant à des espèces mononucléaires telles que  $[(\eta^4\text{-arène})_2\text{Fe}^0]$  (Figure 59).

L'ajout de 2 équiv. de  $\text{PhMgBr}$  sur  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  en présence de 70 équiv. de 2-PyCl a conduit à l'observation d'un nouvel ensemble de signaux RMN  $^1\text{H}$  paramagnétiques à  $\delta = 109$  ppm, 86 ppm et -47 ppm dans un rapport 4 : 6 : 1 (Figure 81). Les deux signaux les plus déblindés sont caractéristiques des signaux *m*-CH et *p*-CH<sub>3</sub> d'un ligand mésityle coordonné à un  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut-spin ( $S = 2$ ).<sup>135</sup> Les protons *o*-CH<sub>3</sub> des complexes mésitylfer(II) haut-spin affichent généralement un signal large dans la zone 20-30 ppm ; il n'est pas exclu que les protons *o*-CH<sub>3</sub> correspondant soient responsables du large épaulement dans cette gamme. Malheureusement, le faible rapport signal sur bruit du spectre dans cette zone empêche une attribution plus précise. Cependant, le signal le plus blindé à -47 ppm est caractéristique d'un proton en position para d'un substituant aryle ou (hétéro)aryle  $\sigma$ -coordiné à un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut-spin.<sup>136,137</sup>

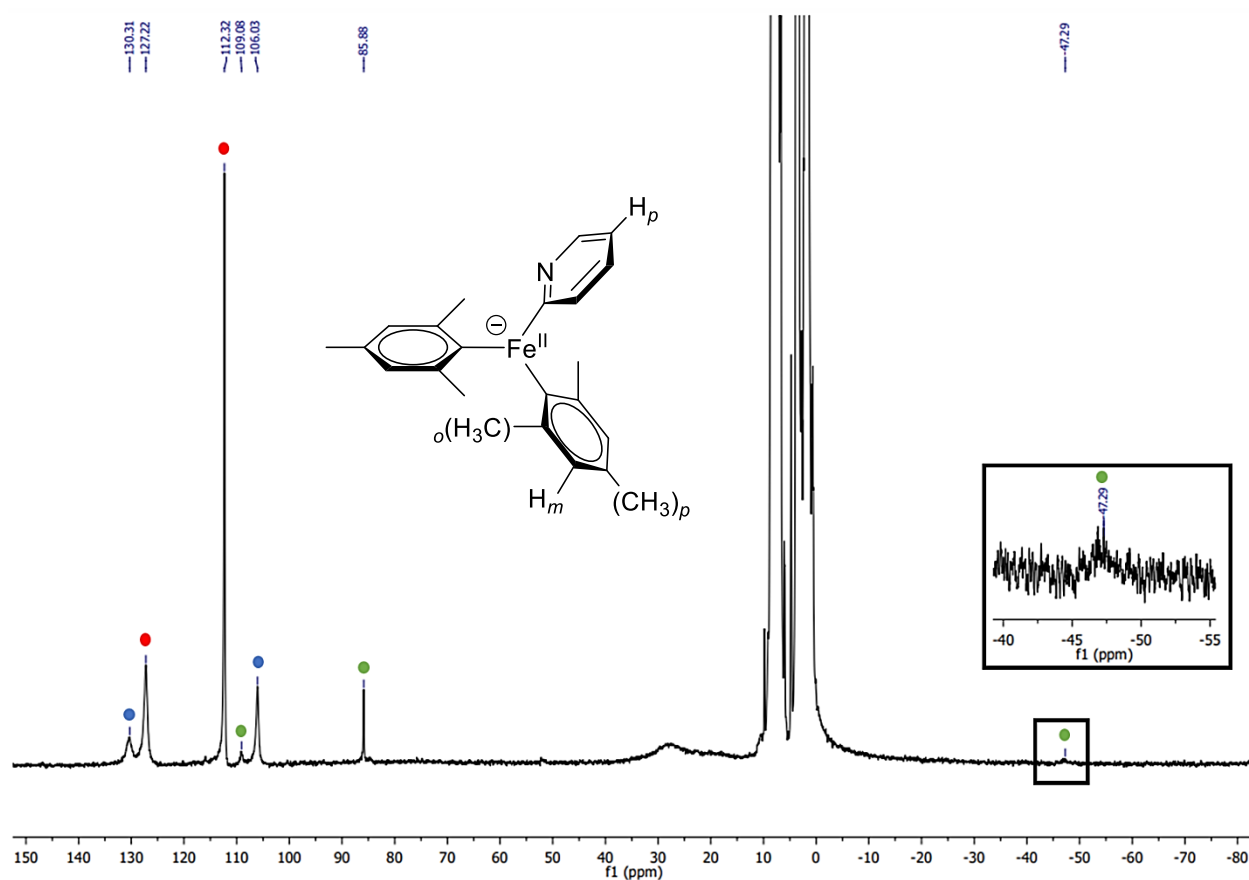


Figure 81 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  + 70 équiv. de 2-PyCl dans le THF- $d_8$  après ajout de 2 équiv. de PhMgBr. (● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$ ).

L'intégration relative de ces signaux est compatible avec la formation du *ate*-complexe  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  (●). Afin de confirmer ce résultat et d'exclure la formation de l'analogue phényle  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}]^-$ , une expérience similaire a été réalisée mais le PhMgBr a été remplacé par du bromure de 2-pyridylmagnésium (2-PyMgBr). Après analyse RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel, le même résultat est obtenu (Figure 82).

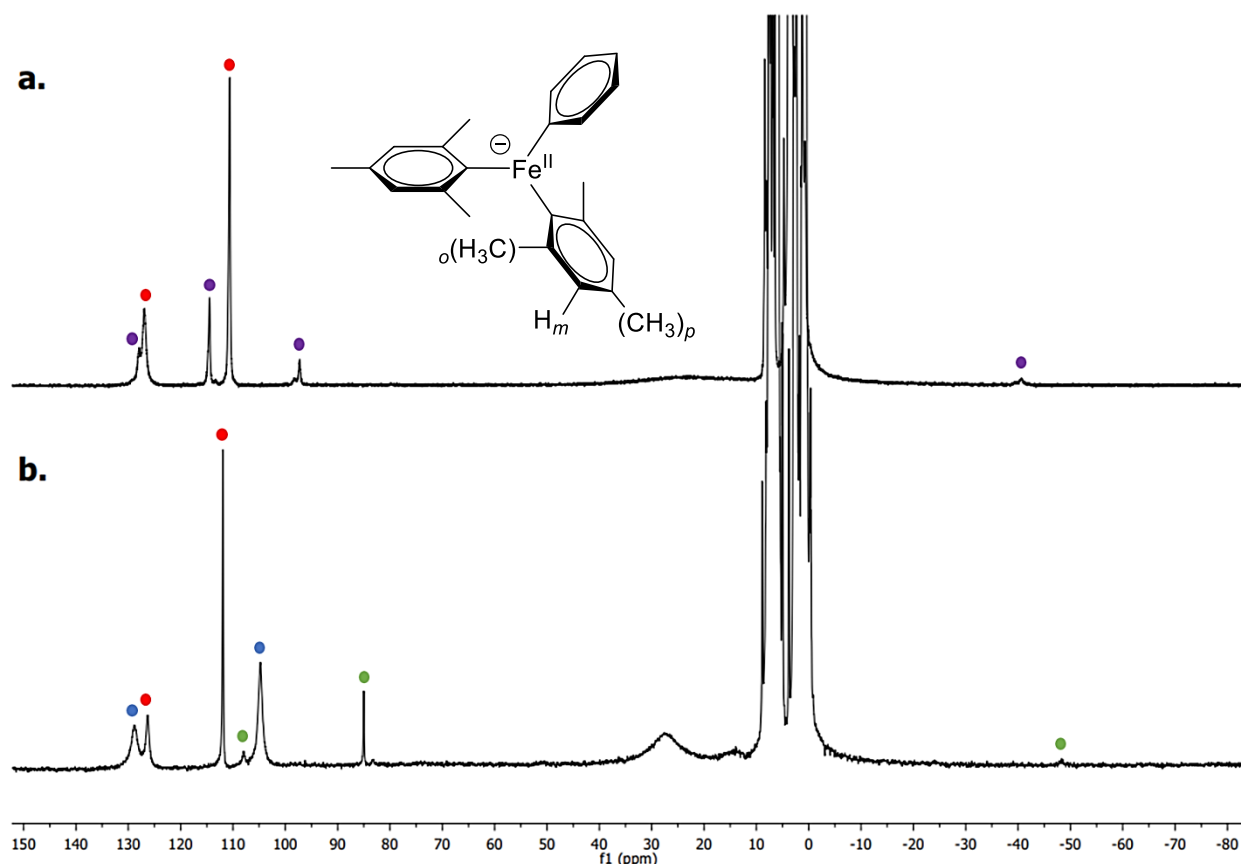


Figure 82 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  dans le  $\text{THF-}d_8$  après ajout de 2 équiv. de  $\text{PhMgBr}$  (a.) ou en présence de 140 équiv. de  $\text{2-PyCl}$  puis ajout de 0,7 équiv. de  $\text{2-PyMgBr}$  (b.)  
 (● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ph})]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{2-Py})]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{2-Py})]^-$ ).

Ces résultats montrent que le traitement de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  par  $\text{PhMgBr}$  en présence de  $\text{2-PyCl}$  conduit à la formation de l'espèce  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{2-Py})]^-$ , comportant formellement un anion pyridyle ( $\text{2-Py}^-$ ) lié au fer. Aucune trace de chlorobenzène n'a été détectée dans ces conditions ou en l'absence de fer, excluant ainsi la formation de tels anions pyridyle par échange halogène-métal entre le réactif de Grignard et la 2-chloro-5-Z-pyridine de départ ( $\text{Z} = \text{H}$  ou  $\text{CF}_3$ ). En d'autres termes, ces conditions permettent l'activation de la liaison  $\text{C-Cl}$  de la  $\text{2-PyCl}$  par un processus de réduction à deux électrons.

Il est important de noter que cela suggère que l'ajout de  $\text{PhMgBr}$  a d'abord conduit à une réduction *in situ* à deux électrons de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  au stade de  $\text{Fe}^0$  et que cette espèce  $\text{Fe}^0$  a réagi avec la  $\text{2-PyCl}$  pour donner un intermédiaire transitoire  $(\text{2-Py})-[\text{Fe}^{\text{I}}]$  finalement piégé sous forme du *ate*-complexe haut-spin de  $\text{Fe}^{\text{II}}$   $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{2-Py})]^-$  par réaction avec l'excès de  $\text{MesMgBr}$  (Figure 83).

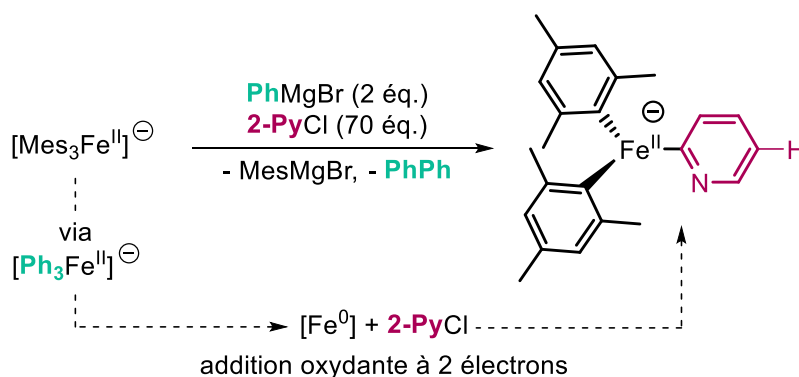


Figure 83 : Réduction *in situ* de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  par PhMgBr au stade de  $\text{Fe}^0$  en présence de 2-PyCl, suivie d'une AO et d'un piégeage nucléophile par MesMgBr conduisant à l'espèce  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{2-Py})]^-$ .

Une autre réaction a été réalisée en utilisant  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$  comme électrophile : la réduction de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  par PhMgBr en présence de 70 équiv. de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$  a conduit à l'observation d'une nouvelle espèce paramagnétique déblindée en RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta = 136$  ppm et 157 ppm, Figure 84.a.), caractérisée par un  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut-spin coordonné par un ligand mésityle. En parallèle, la RMN  $^{19}\text{F}$  a également montré deux signaux paramagnétiques fortement déblindés à 202 ppm et 300 ppm (Figure 84.b.).

Ces données attestent également que  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$  a été transformé en un ligand anionique  $\sigma$ -coordonné à un centre de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut-spin. Ceci suggère donc une réduction à deux électrons du chloropentafluorobenzène au stade  $\text{C}_6\text{F}_5^-$  par une espèce de  $\text{Fe}^0$  générée *in situ* (Figure 85), suivie d'un piégeage nucléophile par MesMgBr conduisant à la formation de l'espèce  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$  (●).

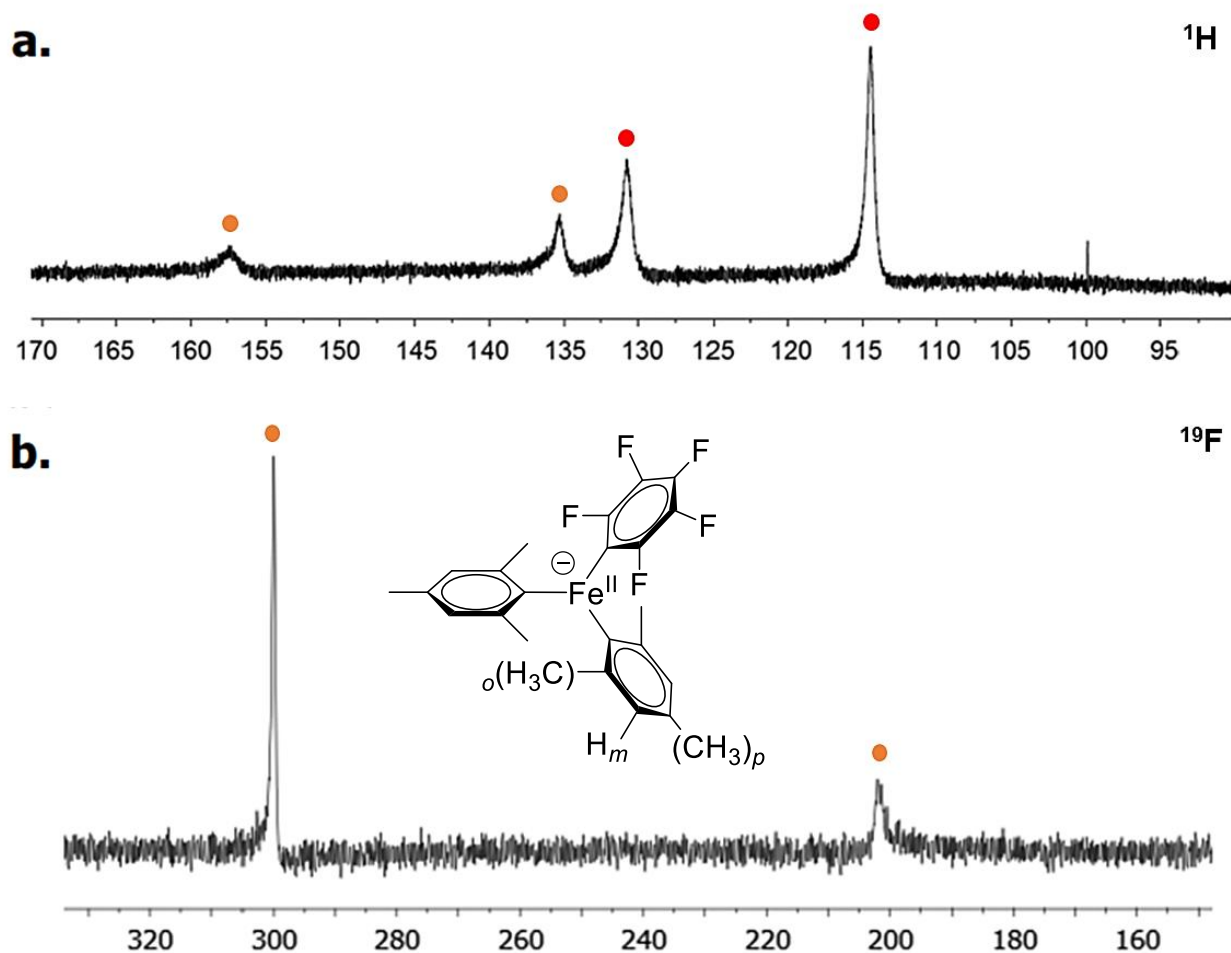


Figure 84 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) (a.) et  $^{19}\text{F}$  (377 MHz, 20 °C) (b.) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  + 70 équiv. de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$  dans le THF-*d*8 après ajout de 2 équiv. de PhMgBr. (● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ ).

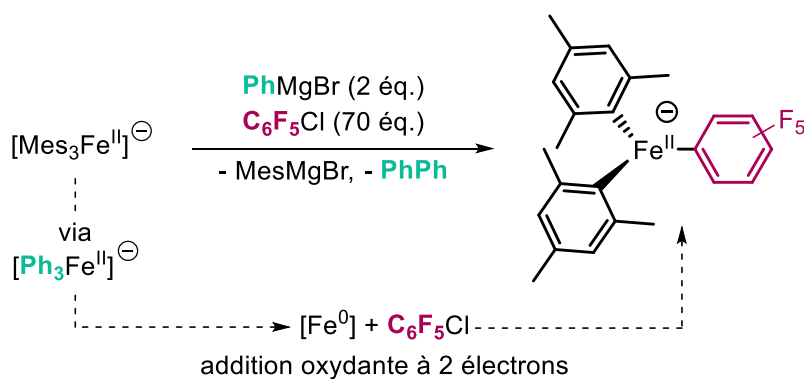


Figure 85 : R\u00e9duction *in situ* de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  par PhMgBr au stade de  $\text{Fe}^0$  en pr\u00e9sence de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ , suivie d'une AO et d'un pi\u00e9geage nucl\u00e9ophile par MesMgBr conduisant \u00e0 l'esp\u00e8ce  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ .

La formation de ce produit de réduction à deux électrons a également été confirmée en traitant séparément une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  avec 2 équiv. de bromure de pentafluorophénylmagnésium ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ ), ce qui a conduit à la formation de la même espèce paramagnétique (Figure 86).

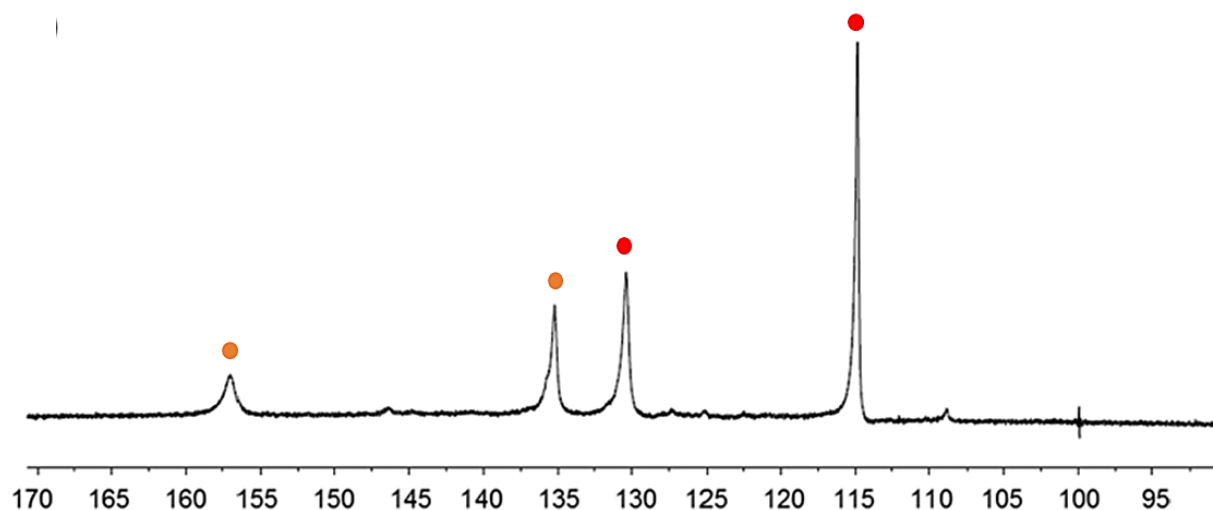


Figure 86 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  dans le  $\text{THF-}d_8$  après ajout de 2 équiv. de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ . (● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ; ● =  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ ).

La détection d'espèces  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ar}')^-]$  ( $\text{Ar}' = 2\text{-Py}$  ou  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) à partir d'un complexe de  $\text{Fe}^0$  généré *in situ* en présence des chlorures d'hétéroaryle correspondants et de  $\text{MesMgBr}$  montre qu'un processus à deux électrons impliquant le couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  peut intervenir dans l'activation de la liaison  $\text{Ar}'\text{-Cl}$ . L'absence de détection des bis-aryles  $\text{Ar}'\text{-Ar}'$  formés par réduction à un électron d'un halogénure organique  $\text{Ar}'\text{-Cl}$  suivie d'une recombinaison radicalaire peut également suggérer que cette transformation impliquant le couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  est un véritable processus biélectronique concerté en une étape, qui n'implique pas deux étapes élémentaires successives à un électron.

En effet, l'activation d'un halogénure organique par deux étapes successives de SET conduit généralement à l'homocouplage de ce dernier. Par exemple, l'addition oxydante à deux électrons du bromure de benzyle sur un complexe de  $\text{Fe}^0$  impliquant une séquence  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  a été décrite par le groupe de Sen en utilisant le complexe anionique  $[\text{CpFe}^0(\text{cod})][\text{Li}(\text{TMEDA})]$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiène}$ , Figure 87).<sup>138</sup>

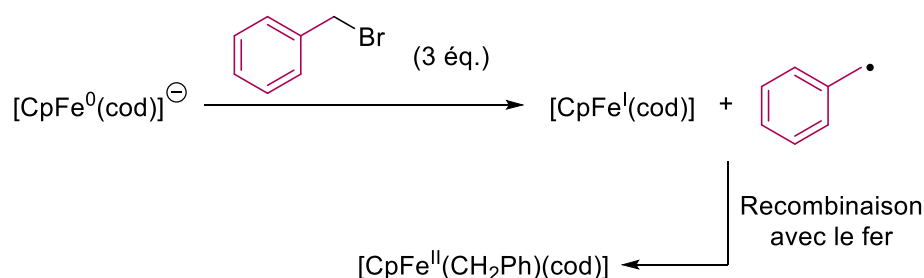


Figure 87 : Activation d'un halogénure organique par un complexe de  $\text{Fe}^0$  développée par Sen en 1994.



Dans ces conditions, le complexe  $[(\text{TMEDA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  est obtenu et réagit avec un excès de bromure de benzyle en suivant un chemin radicalaire pour donner le produit d'homocouplage  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$ . L'hypothèse d'un mécanisme basé sur un SET dans ce dernier cas semble provenir du potentiel de réduction élevé de  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  ( $-1,68 \text{ V}$  vs SCE)<sup>139</sup>, qui conduit facilement à la génération du radical benzylique  $\text{PhCH}_2^\bullet$ .

Cahiez a également suggéré qu'une addition oxydante similaire en deux étapes successives de SET pouvait être impliquée dans les couplages croisés aryle-alkyle de Kumada ferrocatalysés. Toutefois, cette hypothèse a été proposée sans l'appui d'un support expérimental (Figure 88).<sup>89</sup>

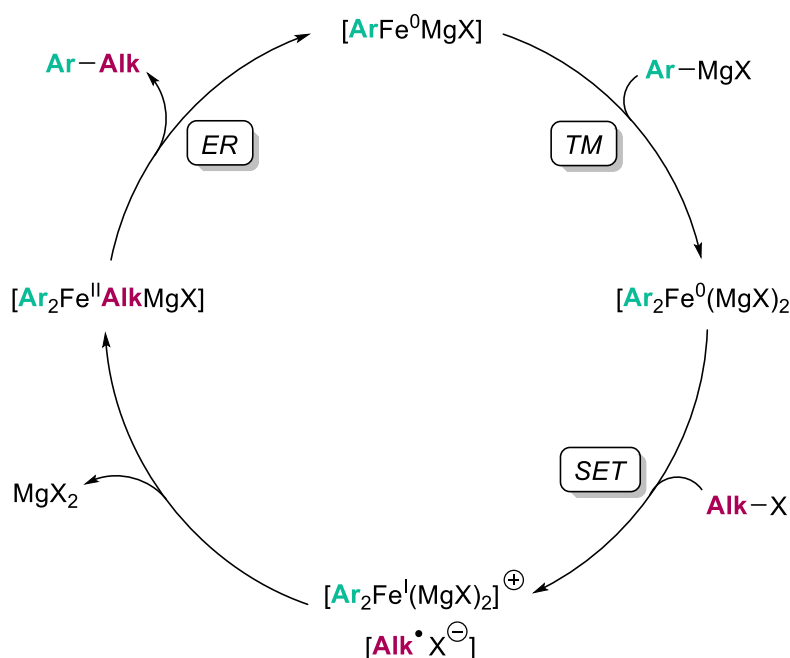


Figure 88 : Cycle catalytique impliquant une séquence  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  proposé par Cahiez en 2007 pour le couplage croisé aryle-alkyle.

En revanche, les résultats détaillés ci-dessus soutiennent l'existence d'un processus d'addition oxydante à deux électrons en une seule étape, qui peut connecter un complexe de  $\text{Fe}^0$  à un intermédiaire organofer(II) bien défini. Afin d'esquisser le schéma mécanistique de ce procédé catalytique, l'étude cinétique de la réaction de couplage entre  $\text{PhMgBr}$  et les 2-chloro-5-Z-pyridines a été investiguée.

## 2.2.2 Études cinétiques de la réaction de couplage croisé aryle-(hétéro)aryle

La loi cinétique du couplage impliquant le bromure de phénylmagnésium et la 2-chloropyridine (Entrée 2, Tableau 2) a été déterminée en utilisant la méthode des vitesses initiales. Les réactions de couplage ont été effectuées à 0 °C en utilisant des sels de Fe<sup>II</sup> (Figure 89) ou de Fe<sup>III</sup> (Figure 90) comme précurseurs et la formation du produit de couplage 2-Ph-Py (2-phénylpyridine) a été analysée par GC-MS (voir données complètes en partie expérimentale). Des résultats identiques ont été obtenus quelle que soit la nature du précurseur.

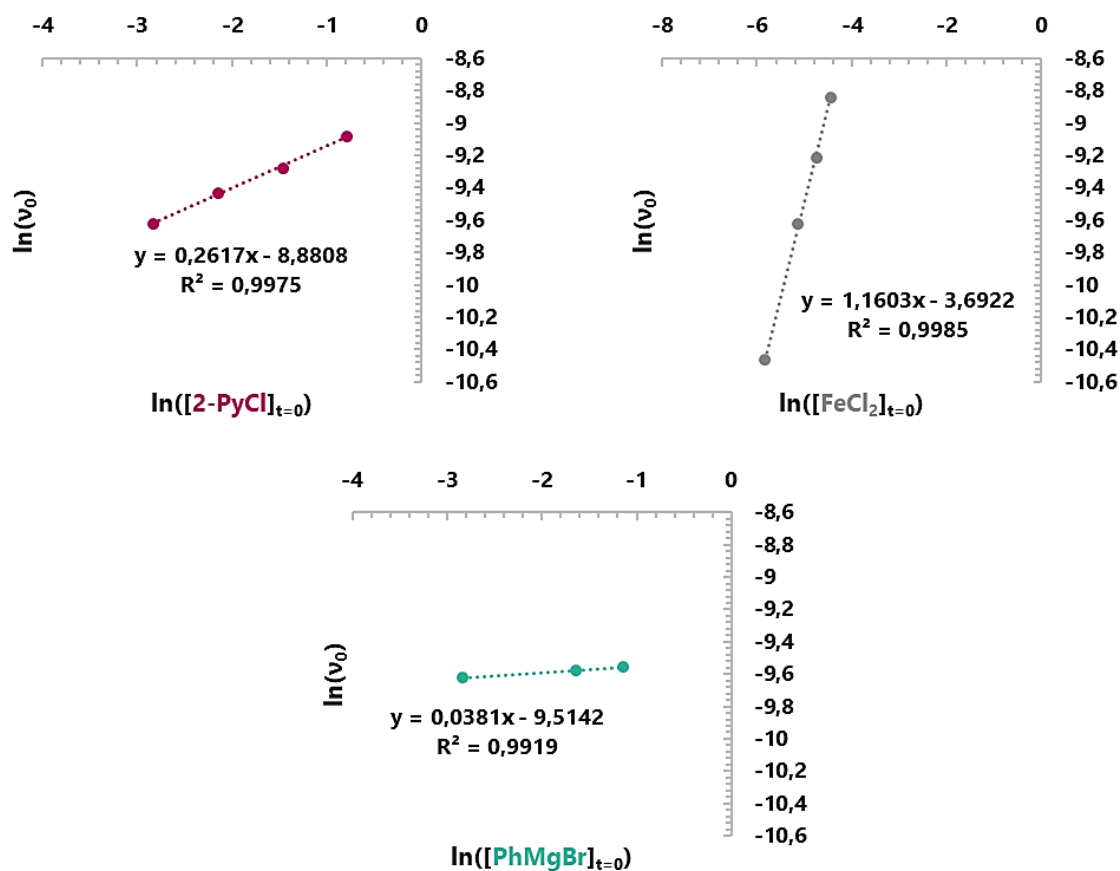


Figure 89 : Influence de la concentration initiale en électrophile, catalyseur et nucléophile sur la vitesse initiale du couplage croisé entre la 2-PyCl et PhMgBr catalysé par FeCl<sub>2</sub> à 0 °C.

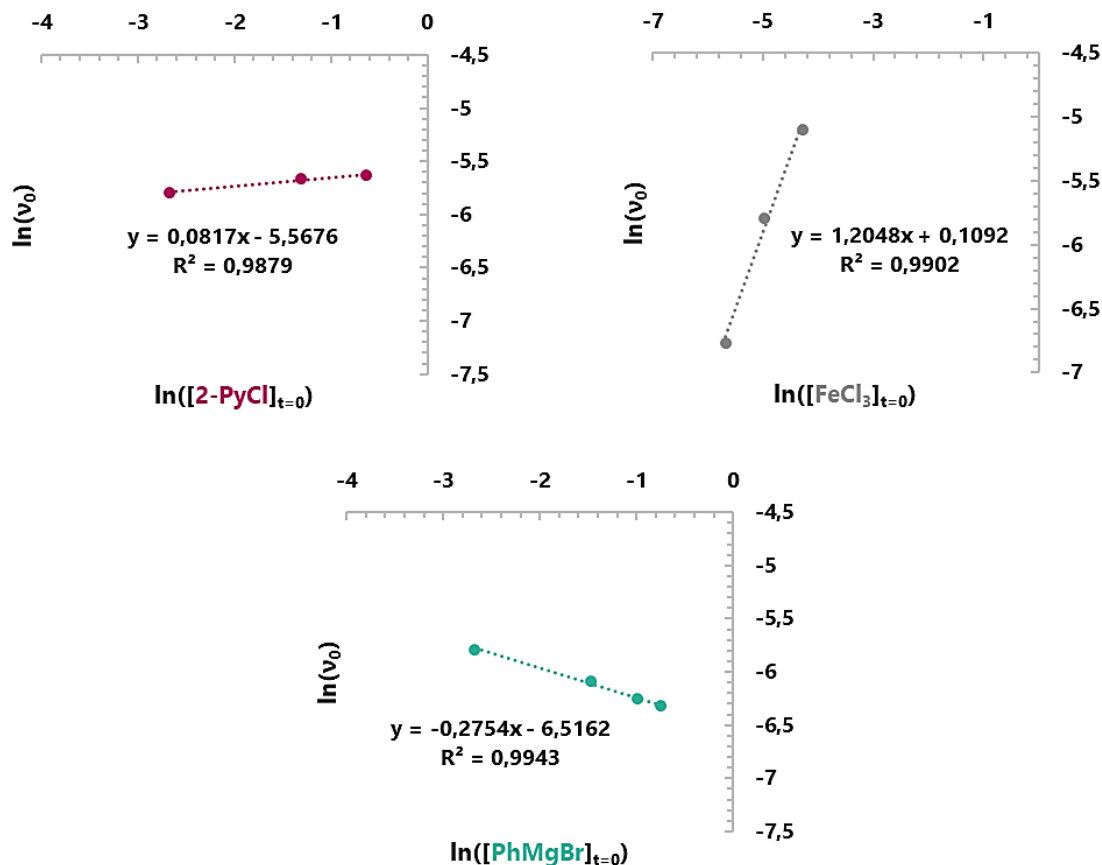


Figure 90 : Influence de la concentration initiale en électrophile, catalyseur et nucléophile sur la vitesse initiale du couplage croisé entre la 2-PyCl et PhMgBr catalysé par FeCl<sub>3</sub> à 0 °C.

Le coefficient directeur du tracé  $\ln(v_0)/\ln([\text{réactif}]_{t=0})$  représente pour chaque cas l'ordre partiel du réactif correspondant dans la loi de vitesse cinétique. Ainsi, la cinétique globale de la réaction correspond à un ordre zéro à la fois en 2-PyCl et PhMgBr et à un ordre 1 en fer ( $n = 2$  ou 3, Équation 1).

$$v = k \cdot [2 - \text{PyCl}]^0 \cdot [\text{FeCl}_n]^1 \cdot [\text{PhMgBr}]^0 = k \cdot [\text{FeCl}_n]$$

Équation 1 : Cinétique globale de la réaction de couplage entre la 2-PyCl et PhMgBr catalysée par FeCl<sub>n</sub>.

L'observation d'une cinétique identique quelle que soit la nature du précurseur de départ révèle que la réduction de ce dernier vers l'espèce active Fe<sup>0</sup> n'est pas l'étape cinétiquement déterminante. Ceci est en accord avec des rapports récents montrant que la réduction des sels de chlorure ferreux et ferrique par des arylmagnésiens non encombrés se produit rapidement à cette température.<sup>94,140</sup>

L'ordre zéro en PhMgBr montre clairement que la transmétallation du nucléophile vers le degré d'oxydation catalytiquement actif ou vers les précurseurs Fe<sup>II/III</sup> n'est pas limitante. Ce comportement diffère fortement de celui décrit par le groupe de Hu pour le couplage croisé aryle-alkyle catalysé par

un complexe de Fe<sup>II</sup> bis(oxazolinylnphényl)amido (Bopa). Dans ce système, un ordre 1 en nucléophile et un ordre 2 en fer suggèrent que la transmétallation d'un groupe aryle impliquant un intermédiaire bimétallique est l'étape cinétiquement déterminante (Figure 91).<sup>141</sup>

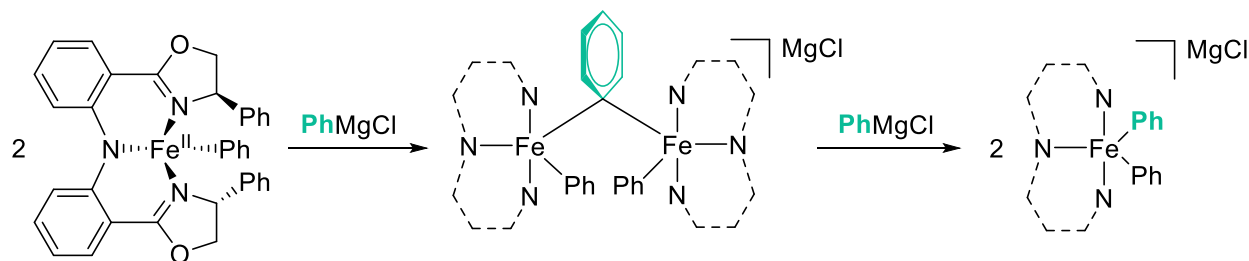


Figure 91 : Transmétallation du nucléophile impliquant un intermédiaire bimétallique et expliquant les valeurs des ordres partiels dans le couplage aryle-alkyle proposée par Hu en 2015.

Il apparaît également que le processus de couplage global est beaucoup plus rapide lorsque FeCl<sub>3</sub> est utilisé comme précurseur. L'extraction de l'ordonnée à l'origine des courbes données sur les Figure 89 et Figure 90 (grises) donne en effet une constante de vitesse beaucoup plus élevée en partant du précurseur de Fe<sup>III</sup> qu'à partir de celui de Fe<sup>II</sup>, et montre que la constante de vitesse de couplage est d'environ 12 fois plus élevée dans le premier cas (Équation 2).

$$\ln \left( \frac{k_{\text{FeCl}_3}}{k_{\text{FeCl}_2}} \right) = 2,45$$

Équation 2 : Rapport des constantes de vitesse entre les deux précurseurs de fer.

Cette différence de comportement entre ces deux précurseurs trouve vraisemblablement son origine dans le manque de solubilité de FeCl<sub>2</sub> dans le THF à 0 °C. Contrairement au FeCl<sub>3</sub>, qui est parfaitement soluble dans ces conditions, FeCl<sub>2</sub> conduit en effet à une espèce polynucléaire à peine soluble [Fe<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(THF)<sub>6</sub>] dans le THF.<sup>142</sup> La destruction de cette structure par l'action du PhMgBr préalablement à la réduction de l'espèce Fe<sup>II</sup> au stade Fe<sup>0</sup> nécessite donc une barrière énergétique supplémentaire. Ceci est reflété par les ordres relatifs obtenus pour le réactif de Grignard : les ordres extraits des Figure 89 et Figure 90 (turquoise) sont proches de zéro, mais l'ordre en PhMgBr obtenu à partir de FeCl<sub>2</sub> est légèrement supérieur, attestant du rôle bénéfique de PhMgBr dans la solubilisation de l'espèce polynucléaire [Fe<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(THF)<sub>6</sub>] avant sa réduction. A l'inverse, l'ordre légèrement négatif obtenu pour PhMgBr en partant de FeCl<sub>3</sub> pourrait témoigner de la réduction plus facile de ce dernier vers des particules de fer non réactives en présence d'un excès de PhMgBr.

Une fois la loi cinétique déterminée et les ordres partiels pour chacun des réactifs obtenus, une droite de Hammett a été réalisée afin de déterminer si l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction correspond à l'addition oxydante de l'électrophile ou à l'élimination réductrice du produit de couplage. Une série de couplages entre PhMgBr et des 2-chloropyridines substituées en position 5 comme électrophiles à 0 °C a été effectuée et la vitesse initiale de chacune des réactions a été

déterminée en suivant l'évolution de la concentration en produit de couplage en fonction du temps par GC-MS en utilisant du décane comme étalon interne (Figure 92).

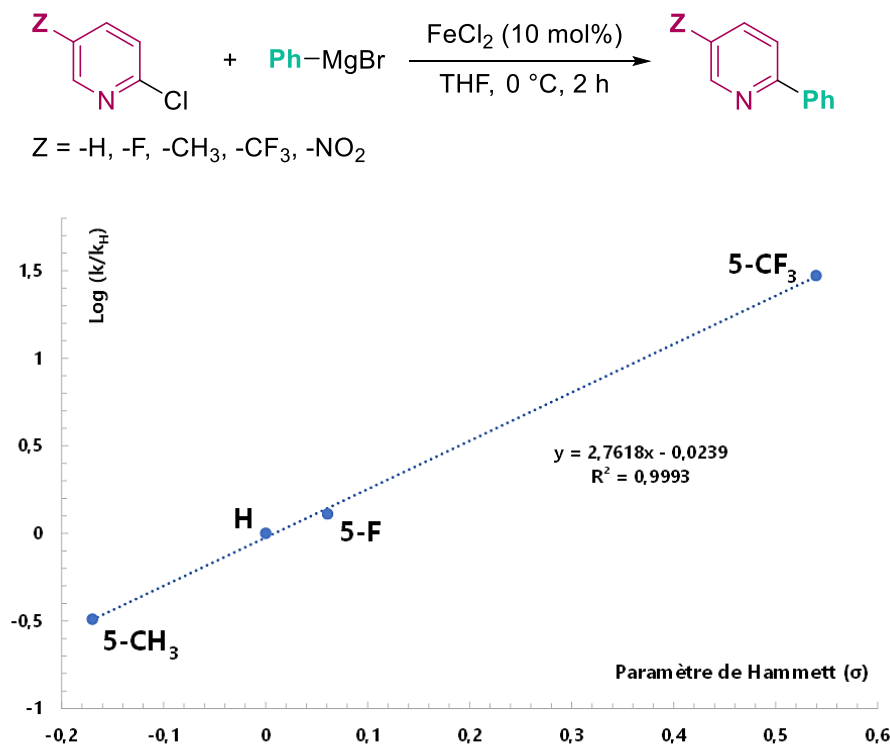


Figure 92 : Droite de Hammett obtenue pour le couplage croisé ferrocatalysé entre PhMgBr et les 2-chloro-5-Z-pyridines.

L'équation de Hammett permet de relier les rendements ou les constantes d'équilibre d'un grand nombre de réactions impliquant des dérivés aromatiques et, par extension, hétéroaromatiques avec la nature des substituants du cycle. Cette équation décrit la variation linéaire d'enthalpie libre comme une fonction de seulement deux paramètres, l'un caractéristique de la réaction et l'autre du substituant. L'idée est que pour deux réactions sur deux composés aromatiques différant uniquement par le type de substituant, la variation d'énergie d'activation est proportionnelle à celle d'enthalpie libre (Équation 3).

$$\log \left( \frac{k}{k_0} \right) = \sigma \cdot \rho$$

Équation 3 : Équation de Hammett

Dans cette équation,  $k_0$  correspond à la vitesse de la réaction de référence utilisant le réactif non substitué, dans notre cas la 2-chloropyridine et  $k$  celle de la réaction avec le réactif substitué.  $\sigma$  est un paramètre caractéristique du substituant et de sa position sur le cycle<sup>143</sup> ;  $\rho$  un paramètre qui dépend du type de réaction mais pas du substituant utilisé.

D'après l'allure de la droite de Hammett obtenue, dans le cas de substituants électroattracteurs (-F ou -CF<sub>3</sub>), la vitesse de réaction est plus élevée que celle impliquant la 2-PyCl. Dans le cas de substituants électrodonneurs (-CH<sub>3</sub>), c'est l'inverse qui se produit. Cette tendance se traduit par une pente positive ( $\rho = 2,76$ ) et semble suggérer que l'étape d'addition oxydante est l'étape cinétiquement déterminante pour le couplage aryle-(hétéro)aryle.

Il est à noter que dans le cas de la 2-chloro-5-nitropyridine, aucun produit de couplage croisé ne fut observé lors de la réaction avec PhMgBr. En revanche, le produit majoritairement détecté lors de l'analyse GC-MS du milieu réactionnel a été celui de la réaction de Bartoli (Figure 93).<sup>144</sup>

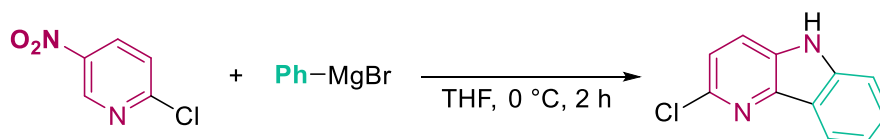


Figure 93 : Réaction de Bartoli entre la 2-chloro-5-nitropyridine et PhMgBr.

Un coefficient  $\rho$  positif signifie qu'une charge négative se forme sur l'hétérocycle lors de l'étape d'addition oxydante. Les substituants électroattracteurs vont donc avoir tendance à stabiliser cette charge alors qu'au contraire, les substituants électrodonneurs vont avoir tendance à la déstabiliser. Dans notre cas, le caractère -I très prononcé du groupement CF<sub>3</sub> appauvrit le cycle pyridine en électrons ce qui facilite l'addition oxydante du fer sur la liaison C<sub>sp2</sub>-X. En revanche, le caractère +I du groupement CH<sub>3</sub> enrichit le cycle pyridine en électrons et donc ralentit l'étape d'addition oxydante.

Ces résultats tendent à démontrer que le mécanisme d'activation de la liaison C<sub>sp2</sub>-X par le Fe<sup>0</sup> est plutôt de type S<sub>N</sub>Ar et non un mécanisme concerté à trois centres car dans le cas d'un mécanisme type S<sub>N</sub>Ar, il y a formation d'une charge négative sur le cycle pyridine dans l'intermédiaire de Meisenheimer (Figure 94).

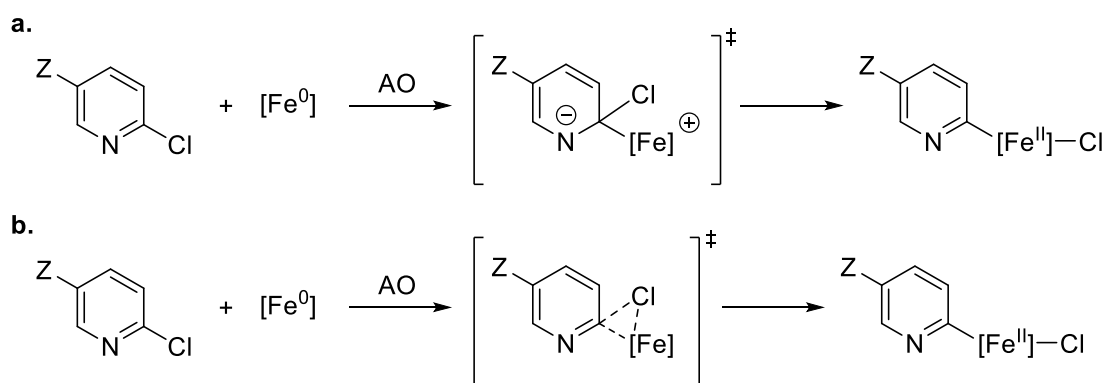


Figure 94 : Mécanismes possibles pour l'activation de la liaison C<sub>sp2</sub>-X par le Fe<sup>0</sup> : type S<sub>N</sub>Ar (a.) ou concerté à trois centres (b.).

Il semblerait que l'étape d'addition oxydante soit l'étape cinétiquement déterminante et cette dernière dépend de la nature de l'électrophile utilisé. Dans le but de confirmer l'approche mécanistique

et les tendances cinétiques expérimentales obtenues, les étapes élémentaires en jeu dans le mécanisme de couplage à deux électrons entre la 2-chloropyridine et un réactif arylmagnésien  $\text{ArMgX}$  ont ensuite été étudiées *in silico* au moyen de calculs DFT.

### 2.2.3 Rationalisation du mécanisme à l'aide de calculs DFT

Les calculs DFT présentés dans cette section ont été effectués par Guillaume Lefèvre.

Nous nous sommes focalisés sur la voie menant à l'espèce observée expérimentalement  $[\text{Ar}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ar}')^-]^-$  ( $\text{Ar}' = 2\text{-Py}$  et  $\text{C}_6\text{F}_5$ , Figure 81 et Figure 84), ainsi que sur le rôle de cette dernière dans le processus de couplage lui-même. Le chlorure de phénylmagnésium ( $\text{PhMgCl}$ ) et la 2-chloropyridine ont été choisis comme modèles pour les réactifs de couplage. Nous avons fait le choix de limiter ce travail théorique à la réactivité d'espèces organométalliques bien définies contenant un seul centre de fer.

Par conséquent, en raison de la complexité de tels systèmes de couplage ("sans ligand") qui peuvent parfois conduire à la formation d'intermédiaires multinucléaires dans des conditions catalytiquement pertinentes,<sup>145</sup> les résultats discutés dans cette section fournissent essentiellement une image qualitative et simplifiée du système.

La première étape de l'analyse DFT a consisté à décrypter la nature de l'état de repos obtenu après réduction du précurseur de fer à l'étape bis-arène- $\text{Fe}^0$  (Figure 95.a.). En l'absence de toluène, le biphenyle ( $\text{Ph-Ph}$ ) formé lors de la réduction par  $\text{PhMgBr}$  peut également agir comme un ligand stabilisant, comme l'a démontré Hu pour le *ate*-complexe de  $\text{Fe}^{\text{I}}$   $[(\eta^6\text{-PhPh})(\text{Ph})_2\text{Fe}^{\text{I}}]^-$  (Figure 95.b.),<sup>77</sup> analogue du complexe  $\eta^6\text{-toluène}$  (Figure 95.c.).

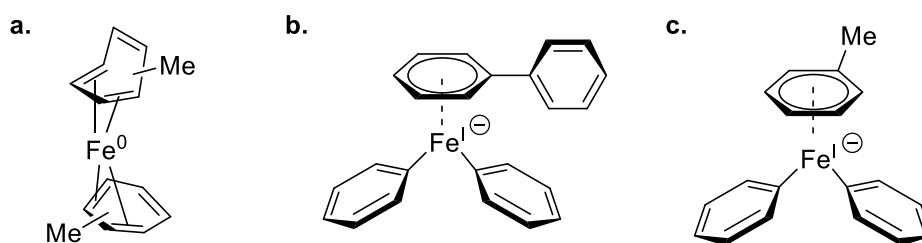


Figure 95 : Structures de complexes de  $\text{Fe}^0$  et  $\text{Fe}^{\text{I}}$  stabilisés par des ligands arènes.

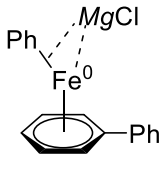
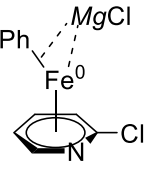
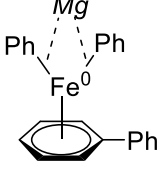
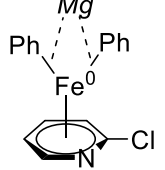
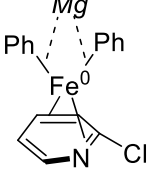
Le devenir du complexe  $[\text{Fe}^0(\text{PhPh})_2]$  dans des conditions catalytiquement pertinentes, c'est-à-dire en présence de 2-PyCl et d'un arylmagnésien, a ainsi été étudié. Une substitution de ligand sur le  $\text{Fe}^0$  peut se produire puisque la 2-PyCl agit également comme un ligand  $\eta^n$  neutre ( $n = 2, 4$  ou  $6$ ). De plus, les anions phényle ( $\text{Ph}^-$ ) apportés par le réactif de Grignard peuvent eux aussi agir comme un ligand  $\sigma$ -coordinant anionique fort du  $\text{Fe}^0$ .<sup>146</sup>

Les énergies libres relatives des complexes bis-arène  $[(\eta^{4/6}\text{-PhPh})_2\text{Fe}^0]$ ,  $[(\eta^6\text{-PhPh})(\eta^4\text{-2-PyCl})\text{Fe}^0]$  et  $[(\eta^{4/6}\text{-2-PyCl})_2\text{Fe}^0]$ , ainsi que celles des complexes mono-phényle  $[(\eta^6\text{-PhPh})\text{Fe}^0(\text{PhMgCl}\cdot\text{THF})]$  (**A-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,Ph</sub>**),  $[(\eta^6\text{-2-PyCl})\text{Fe}^0(\text{PhMgCl}\cdot\text{THF})]$  (**A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub>**), et bis-phényle

$[(\eta^6\text{-PhPh})\text{Fe}^0(\text{PhMgPh}\cdot\text{THF})]$  (**B-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,2Ph</sub>**),  $[(\eta^6\text{-2-PyCl})\text{Fe}^0(\text{PhMgPh}\cdot\text{THF})]$  (**B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>**), sont répertoriées dans le Tableau 3. Toutes les espèces ont été calculées pour un état singulet ( $S = 0$ ) et un état triplet ( $S = 1$ ), sauf **B-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,2Ph</sub>**, pour lequel aucune structure bisarylfer(0) stable n'a été trouvée à l'état triplet (la migration d'un anion phényle sur le cation  $\text{Mg}^{\text{II}}$  a été observé).

Tableau 3 : Énergies libres ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de formation des espèces de  $\text{Fe}^0$  plausibles coordonnées par la 2-PyCl ou  $\text{PhMgBr}$  à partir de  $^3[(\eta^6\text{-PhPh})_2\text{Fe}^0]$ , calculées par DFT ( $G_{\text{th}}$ ).  $(\text{PhMgCl}\cdot\text{THF})_2$  a été pris comme modèle solvaté pour  $\text{PhMgCl}$  ;  $\text{Mg} = \text{Mg}(\text{THF})^{2+}$ .

État		$[(\eta^{4/6}\text{-PhPh})_2\text{Fe}^0]$	$[(\eta^6\text{-PhPh})(\eta^4\text{-2-PyCl})\text{Fe}^0]$	$[(\eta^{4/6}\text{-2-PyCl})_2\text{Fe}^0]$
$S = 0$	$G_{\text{th}}$	4,0	5,5	13,8
$S = 1$	$G_{\text{th}}$	0,0	0,3	5,5

État		$[(\eta^6\text{-L})\text{Fe}^0(\text{PhMgCl}\cdot\text{THF})]$		$[(\eta^{4/6}\text{-L})\text{Fe}^0(\text{PhMgPh}\cdot\text{THF})]$		
		 <b>A-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,Ph</sub></b>	 <b>A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub></b>	 <b>B-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,2Ph</sub></b>	 <b>B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub></b>	 <b>C-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub></b>
		L = PhPh	L = 2-PyCl	L = PhPh	L = 2-PyCl	L = 2-PyCl
$S = 0$	$G_{\text{th}}$	-3,2	2,5	-9,4	-9,9	/
$S = 1$	$G_{\text{th}}$	-16,4	-13,4	/	-5,8	0,7

Les complexes bis-arène sont formellement des espèces à 18 électrons, les ligands arène jouant des rôles dissymétriques (l'un adoptant un mode de coordination  $\eta^6$ , le second une coordination  $\eta^4$ ). Ces résultats suggèrent que la substitution progressive des ligands Ph–Ph dans  $[\text{Fe}^0(\text{PhPh})_2]$  par la 2-PyCl conduit à une légère déstabilisation de la sphère de coordination ( $0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la première substitution,  $5,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la seconde). De plus, pour toutes ces espèces bis-arène, l'état triplet ( $S = 1$ ) s'est avéré plus stable que le singulet ( $S = 0$ ).

La substitution d'un ligand Ph–Ph dans  $[\text{Fe}^0(\text{PhPh})_2]$  par un anion  $\text{Ph}^-$  conduit au complexe **A-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,Ph</sub>**, avec une forte stabilisation :  $16,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La seconde coordination par  $\text{Ph}^-$  donne le complexe **B-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,2Ph</sub>**, stabilisé à  $9,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport à  $[\text{Fe}^0(\text{PhPh})_2]$ . Les états fondamentaux des analogues de ces complexes coordonnés par la 2-PyCl, **A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub>** et **B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** ont été respectivement situés à  $-13,4$  et  $-9,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , suggérant un équilibre possible entre cette distribution de complexes de  $\text{Fe}^0$ .



Il est à noter que les complexes mono-phényle **A-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,Ph</sub>** et **A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub>** affichent une forte préférence pour un état fondamental à haut-spin ( $S = 1$  ;  $G_{S=1} - G_{S=0} = -15,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour ce dernier), alors que les analogues bis-phényle **B-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,2Ph</sub>** et **B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** acceptent une configuration à bas-spin ( $S = 0$  ;  $G_{S=1} - G_{S=0} = 4,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour ce dernier). Des préférences respectives similaires pour les configurations à haut-spin ( $S = 3/2$ ) et à bas-spin ( $S = 1/2$ ) ont également été mises en évidence par Lidie Rousseau, une ancienne doctorante du groupe (2017-2020) et Guillaume Lefèvre, *in silico* pour des organofers(I) analogues, à coordination mono- et bis-aryle, en accord avec les données expérimentales.<sup>147</sup>

**<sup>3</sup>A-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,Ph</sub>** est donc prédit comme étant l'état de repos du Fe<sup>0</sup> le plus stable obtenu en présence de 2-PyCl et de PhMgCl, et il est en équilibre avec les complexes coordonnés par la 2-PyCl **<sup>3</sup>A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub>** et **<sup>1</sup>B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>**, respectivement, stabilisés par un et deux ligands  $\sigma\text{-Ph}^-$ . En d'autres termes, cela signifie que Ph-Ph peut stabiliser de manière transitoire le Fe<sup>0</sup> avant la coordination de la 2-chloropyridine sur le métal. Il ne peut être exclu que des adduits avec un rapport Mg/Fe plus élevé soient également impliqués (c'est-à-dire des espèces impliquant une chélation par plus de 1 équiv. de PhMgX ou PhMgPh par mole de fer) ; ces adduits n'ont pas été inclus dans cette analyse simplifiée.

Parmi la distribution d'espèces de Fe<sup>0</sup> possédant une coordination avec la 2-PyCl (c'est-à-dire **<sup>3</sup>A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub>**, **<sup>1</sup>A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub>**, **<sup>3</sup>B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** et **<sup>1</sup>B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>**), le cas de **<sup>3</sup>B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** est particulièrement intéressant en raison de la flexibilité des modes de coordination  $\eta^4$  du ligand 2-PyCl. L'état fondamental de **<sup>3</sup>B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** présente une coordination  $\eta^4\text{-(C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{)}$  du ligand 2-PyCl (Figure 96.a.). Ce dernier peut subir un déplacement d'haptacité, adoptant une coordination  $\eta^4\text{-(NC}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{)}$  et conduisant au complexe **<sup>3</sup>C-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** (Tableau 3 et Figure 96.b.), situé à  $6,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessus du premier (globalement  $17,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  à partir de **<sup>3</sup>A-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,Ph</sub>**).

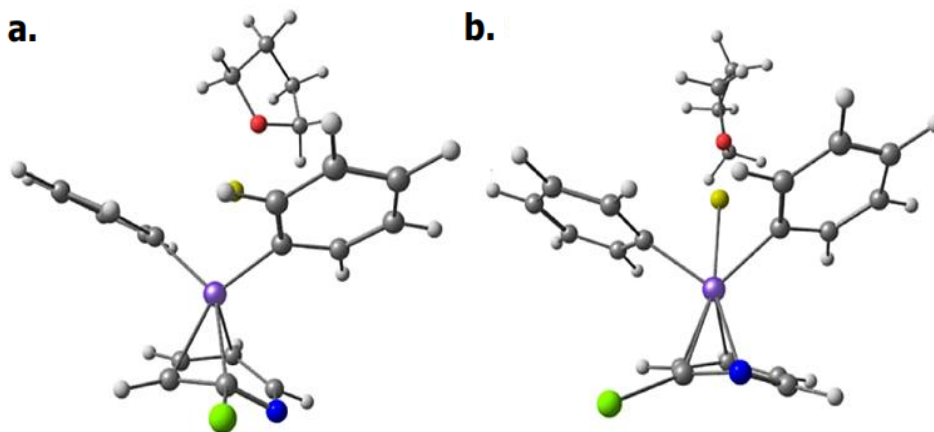


Figure 96 : Structures de **<sup>3</sup>B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** (a.) et **<sup>3</sup>C-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** (b.) calculées par DFT.

Il est important de noter que ce changement d'haptacité prélude également à la formation d'une liaison Fe-C<sub>2</sub> plus forte, semblable à ce qui se produit lors de la formation d'un adduit de Meisenheimer. La liaison Fe-C<sub>2</sub> devient en effet plus courte dans **<sup>3</sup>C-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** (1,93 Å vs 2,03 Å dans

$^3\text{B-Fe}^0_{\text{PyCl,2Ph}}$ ), et on observe une déviation de la liaison  $\text{C}_2\text{-Cl}$  en dehors du plan moyen  $\text{NC}_2\text{C}_3\text{C}_4$ , en *anti* de la liaison  $\text{Fe-C}_2$  ( $\angle(\text{FeC}_2\text{Cl}) = 130,6^\circ$  dans  $^3\text{C-Fe}^0_{\text{PyCl,2Ph}}$  vs  $126,4^\circ$  dans  $^3\text{B-Fe}^0_{\text{PyCl,2Ph}}$ ).

L'adduit  $^3\text{C-Fe}^0_{\text{PyCl,2Ph}}$  peut donc être vu comme un pré-complexe sur le chemin d'activation de la liaison  $\text{C}_2\text{-Cl}$  par une addition oxydante intramoléculaire dans un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ . Un adduit bis-phényle similaire présentant une formation progressive de la liaison  $\text{Fe-C}_2$  n'a pas pu être obtenu à partir de l'état singulet ( $S = 0$ ), tout comme l'intermédiaire mono-phénylé similaire à partir du complexe triplet mono-aryle  $^3\text{A-Fe}^0_{\text{PyCl,Ph}}$ . Cela peut être une conséquence de la symétrie des orbitales moléculaires décrivant les liaisons  $\text{Ph-Fe}^0$  dans ces complexes.

Dans le complexe  $^3\text{C-Fe}^0_{\text{PyCl,2Ph}}$ , l'orbitale moléculaire de liaison entre les deux anions aryles  $\sigma$ -coordinés au  $\text{Fe}^0$  et ce dernier présente une symétrie  $d_{yz}$  favorable, permettant un recouvrement positif avec l'orbitale  $\pi^*(\text{C}_2\text{-Cl})$  (Figure 97.a.), pouvant entraîner la création d'une liaison  $\text{Fe-C}_2$  pour des raisons de symétrie. D'autre part, la coordination d'un seul groupe aryle au  $\text{Fe}^0$  dans  $^3\text{A-Fe}^0_{\text{PyCl,Ph}}$  conduit à une orbitale moléculaire de liaison  $\text{Fe}^0\text{-Ph}$  avec une symétrie  $d_{z^2}$  (Figure 97.b.), entraînant un recouvrement défavorable avec l'orbitale  $\pi^*(\text{C}_2\text{-Cl})$ , entravant ainsi la formation efficace d'une liaison  $\text{Fe-C}_2$ .

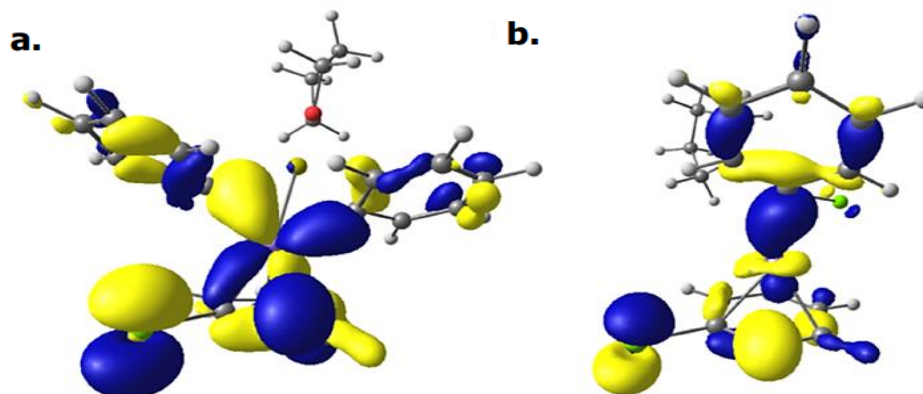
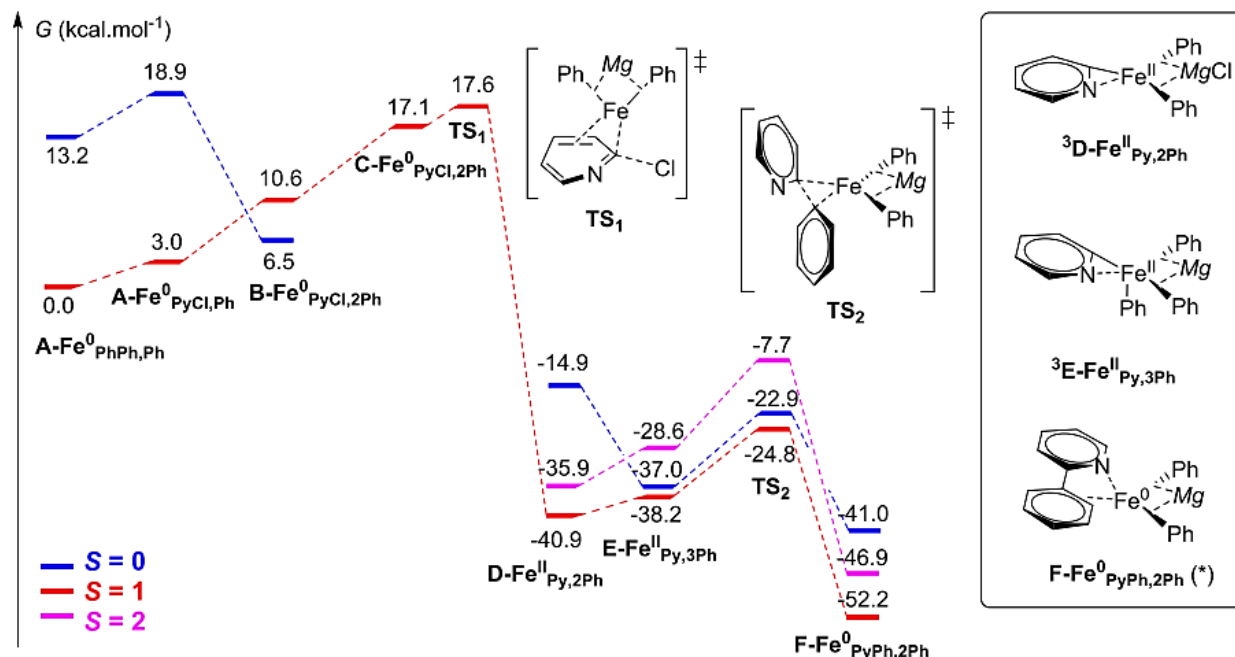


Figure 97 : Orbitales moléculaires présentant des interactions liantes entre les ligands  $\text{Ph}^-$  et le centre de  $\text{Fe}^0$  dans  $^3\text{C-Fe}^0_{\text{PyCl,2Ph}}$  ( $\alpha_{\text{HOMO-11}}$ ) (a.) et  $^3\text{A-Fe}^0_{\text{PyCl,Ph}}$  ( $\alpha_{\text{HOMO-11}}$ ) (b.).

Ainsi, un chemin réactionnel a pu être proposé pour le couplage croisé entre  $\text{PhMgBr}$  et la 2-chloropyridine (Figure 98).  $^3\text{C-Fe}^0_{\text{PyCl,2Ph}}$  évolue en suivant l'état de transition  $^3\text{TS}_1$  pour donner le *ate*-complexe hétéroleptique  $^3[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})\cdot\text{MgCl}(\text{THF})]$  ( $^3\text{D-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py,2Ph}}$ ) avec une petite barrière d'activation de  $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $^3\text{TS}_1$  permet la rupture progressive de la liaison  $\text{C}_2\text{-Cl}$  et la création d'une liaison covalente  $\text{Fe-C}_2$  ( $d(\text{Fe-C}_2) = 1,89 \text{ \AA}$  dans  $^3\text{TS}_1$ ). Le complexe  $^3\text{D-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py,2Ph}}$  est obtenu dans une étape globalement exothermique (stabilisation de  $40,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport aux réactifs).

En solution, le complexe  $^3\text{D-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py,2Ph}}$  peut donner l'anion libre  $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$ , qui correspond à la forme habituellement observée pour les complexes arylfer(II) tris-coordinés.<sup>121,134</sup> Bien que les espèces tris-coordinées  $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Ph}\dots$ ) comportent généralement un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut-spin ( $S = 2$ ), l'optimisation DFT suggère qu'une plus grande stabilité est acquise par  $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  à l'état

triplet ( $S = 1$ , Figure 98). Ce dernier peut en effet impliquer une coordination du métal par l'atome d'azote du cycle pyridyle, conduisant à un isomère triplet tétra-coordiné planaire pseudocarré plus stable (Figure 99, stabilisation de 8,9 kcal.mol<sup>-1</sup> par rapport à l'isomère triplet tris-coordiné moins stable).



En raison de la présence d'électrons dans toutes les orbitales d à l'état haut-spin ( $S = 2$ ), une telle coordination ne peut pas se produire pour l'isomère <sup>5</sup>[Ph<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(2-Py)]<sup>-</sup>, situé 1,4 kcal.mol<sup>-1</sup> plus haut. Ces résultats doivent bien sûr être comparés à l'analyse expérimentale des espèces correspondantes, mais ils suggèrent au moins que l'interconversion de spin dans les *ate*-complexes de Fe<sup>II</sup> pourrait être plus facile pour ceux portant des ligands avec des atomes chélateurs en position 2. D'autre part, la modélisation DFT de l'analogue mésityle plus volumineux [Mes<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(2-Py)]<sup>-</sup> montre une préférence prononcée pour une géométrie tris-coordinée, sans interaction de l'atome d'azote du cycle 2-pyridyle avec l'ion Fe<sup>II</sup>. Un état de spin plus élevé ( $S = 2$ ) que l'état triplet est donc préféré dans ce cas à l'isomère tétra-coordiné, déstabilisé d'environ 3 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ceci est en accord avec la détection par RMN <sup>1</sup>H de l'espèce [Mes<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(2-Py)]<sup>-</sup> (Figure 81) dans la zone classique du Fe<sup>II</sup> haut- spin pour de tels composés.

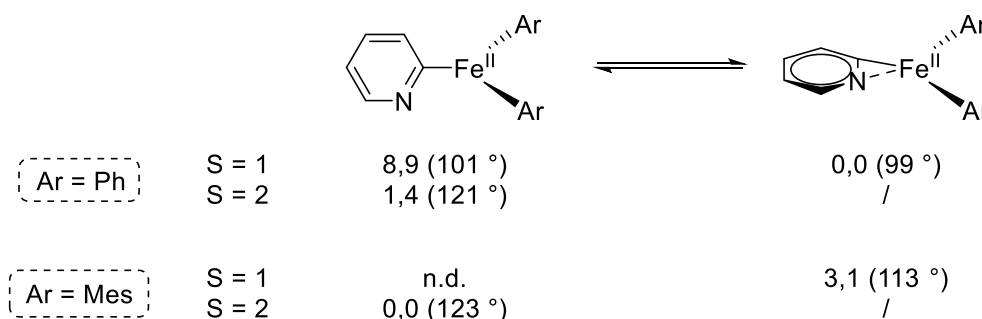


Figure 99 : Différentes coordinations du ligand 2-pyridyle dans les complexes  $[\text{Ar}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  (Ar = Ph, Mes) en fonction de leur multiplicité de spin. (Les énergies libres relatives calculées sont exprimées en kcal.mol<sup>-1</sup> ; l'angle Ar-Fe-Ar est donné entre parenthèses).

L'écart entre  $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  et  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  (état fondamental triplet tétra-coordiné pour le premier, état quintuplet tris-coordiné pour le second) provient principalement de la différence de pression stérique apportée par les groupes phényle et mésityle. L'évolution de la sphère de coordination du Fe<sup>II</sup> du complexe  $[\text{Ar}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  d'un environnement trigonal à une géométrie planaire pseudo-carrée offre une stabilisation électronique pour les multiplicités à bas-spin (ici, S = 1). Cependant, cette évolution nécessite une diminution drastique de l'angle Ar-Fe-Ar (Figure 99).

Pour les groupes Ar portant des substituants volumineux en position ortho par rapport à l'ion fer, cette évolution conduit également à une augmentation de la gêne stérique. Ainsi, dans le cas du complexe  $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$ , aucun facteur stérique ne contrebalance le gain énergétique offert par la géométrie planaire pseudo-carrée, alors que les groupes mésityle stériquement demandeurs dans  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  compensent fortement ce gain électronique, favorisant l'isomère tris-coordiné (et donc la configuration à haut-spin habituellement observée dans ce cas). Des effets stériques et électroniques antagonistes similaires et leurs implications sur les états de spin fondamental et les géométries des espèces  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]$  tétra-coordinées (L = phosphine, amine) ont également été rapportés par Chirik au début des années 2000.<sup>135</sup>

La dernière étape du processus de couplage, c'est-à-dire la formation de la 2-phénylpyridine, se produit par élimination de la liaison Ph-Py au niveau de l'ion Fe<sup>II</sup>. L'élimination réductrice d'un produit bis-aryle à partir d'un intermédiaire tris-arylfer(II) peut être favorisée par une quaternisation de l'ion Fe<sup>II</sup> impliquant un équivalent supplémentaire de nucléophile.

Notre groupe a récemment montré que l'élimination réductrice de biphényle de l'adduit quaternisé  $[\text{Ph}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{MgBr}(\text{THF})]^-$  pouvait s'effectuer avec une barrière calculée de 13,0 kcal.mol<sup>-1</sup>, inférieure de 3,0 kcal.mol<sup>-1</sup> par rapport à celle impliquant l'analogue tris-coordiné  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ .<sup>121</sup>

La quaternisation de  ${}^3\text{D-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py},2\text{Ph}}$  se déroule avec une petite endergonicité de 2,7 kcal.mol<sup>-1</sup>, conduisant à  ${}^3\text{E-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py},3\text{Ph}}$  (Figure 98). L'élimination réductrice de 2-PhPy de l'adduit quaternisé  ${}^3\text{E-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py},3\text{Ph}}$  peut ensuite se poursuivre sur la surface du triplet avec une barrière calculée de 13,4 kcal.mol<sup>-1</sup> ( ${}^3\text{TS}_2$ ), très similaire à la barrière de 13,0 kcal.mol<sup>-1</sup> nécessaire pour obtenir Ph-Ph de

l'analogue homoleptique quaternisé  $[\text{Ph}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{MgBr}(\text{THF})]^-$ . Le produit de couplage croisé 2-PhPy est obtenu après élimination réductrice en tant que ligand  $\eta^4$  du  $\text{Fe}^0$  (formation de  $^3\text{F-Fe}^0_{\text{PyPh},2\text{Ph}}$ ) avec une forte exothermicité ( $14,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport à  $^3\text{E-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py},3\text{Ph}}$ ).

Par conséquent, le calcul de la surface du couplage croisé pour la formation de la 2-phénylpyridine montre que le processus catalytique global peut être subdivisé en trois étapes, résumées dans la Figure 100.

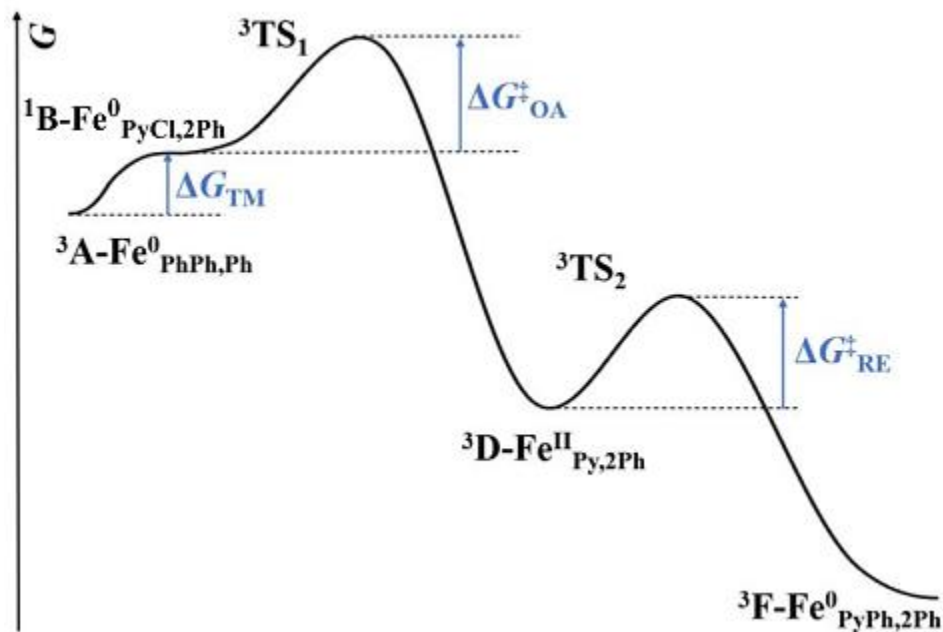


Figure 100 : Surface calculée par DFT pour le couplage croisé entre PhMgCl et la 2-PyCl restreint aux seuls intermédiaires contrôlant les barrières d'enthalpie libre globale. (États fondamentaux de spin en exposant pour chaque intermédiaire).

La première, qui sera appelée « étape de transmétallation » (TM), relie le complexe bis-aryle  $^1\text{B-Fe}^0_{\text{PyCl},2\text{Ph}}$  à l'état de repos mono-aryle du  $\text{Fe}^0$   $^3\text{A-Fe}^0_{\text{PhPh},\text{Ph}}$  et nécessite une barrière d'activation  $\Delta G_{\text{TM}}$  ( $\Delta G_{\text{TM}} = 6,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Les deux autres étapes ascendantes impliquées dans le couplage sont l'addition oxydante (AO) et l'élimination réductrice (ER), nécessitant des barrières calculées respectives  $\Delta G_{\text{AO}}^{\ddagger} = 11,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ce qui correspond à la différence d'énergie libre entre  $^3\text{TS}_1$  et  $^1\text{B-Fe}^0_{\text{PyCl},2\text{Ph}}$ ) et  $\Delta G_{\text{ER}}^{\ddagger} = 16,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ce qui correspond à la différence d'énergie libre entre  $^3\text{TS}_2$  et  $^3\text{D-Fe}^{\text{II}}_{\text{Py},2\text{Ph}}$ ).

Les barrières nécessaires à l'addition oxydante et à l'élimination réductrice sont beaucoup plus exigeantes énergétiquement et proches entre elles que la formation rapide du pré-complexe  $^1\text{B-Fe}^0_{\text{PyCl},2\text{Ph}}$  (TM). La vitesse globale du couplage est donc contrôlée par les vitesses des étapes élémentaires AO et ER, qui sont à la fois du premier ordre en fer et de l'ordre zéro en réactif de Grignard et 2-PyCl. Ce résultat est en accord avec les données de cinétique expérimentale discutées

précédemment. Ainsi, un cycle catalytique simplifié résumant les données calculées a pu être proposé (Figure 101).

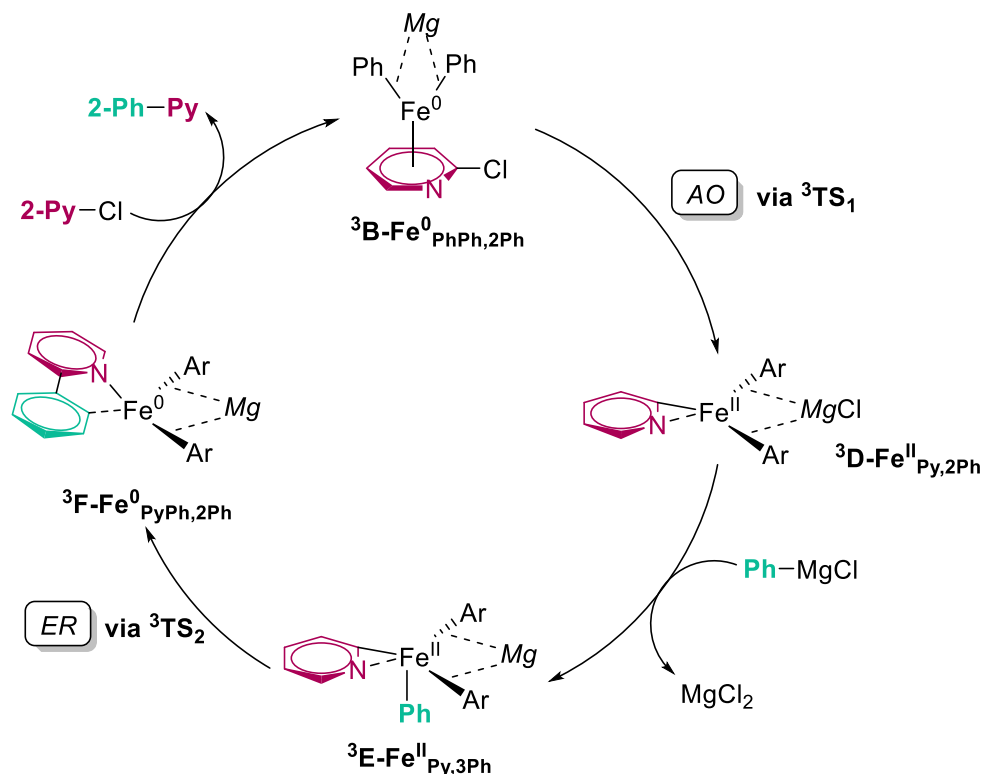


Figure 101 : Proposition de cycle catalytique (simplifié) d'après les calculs DFT, pour le couplage aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysé impliquant le couple Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>II</sup>.

Alternativement, les complexes **3D-Fe<sup>II</sup>(Py)<sub>2</sub>(Ph)<sub>2</sub>** et **3E-Fe<sup>II</sup>(Py)<sub>3</sub>(Ph)** peuvent subir une métathèse anionique avec un équivalent supplémentaire de **PhMgCl** conduisant à la libération de **PyMgCl** et à la formation d'intermédiaires homoleptiques **[Ph<sub>3</sub>Fe<sup>II</sup>]<sup>-</sup>** ou **[Ph<sub>4</sub>Fe<sup>II</sup>]<sup>2-</sup>**. Ce dernier peut alors évoluer par élimination réductrice pour donner le bis-aryle **Ph-Ph** et du **Fe<sup>0</sup>**, qui peut rentrer dans un nouveau cycle. De manière générale, cette métathèse anionique se produisant à partir d'intermédiaires hétéroleptiques **[Ph<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(Ar')]<sup>-</sup>** ou **[Ph<sub>3</sub>Fe<sup>II</sup>(Ar')]<sup>2-</sup>**, elle devrait être plus facile pour les groupes **Ar'** pauvres en électrons, beaucoup moins nucléophiles que l'anion **Ph<sup>-</sup>**. Cela explique les quantités notables de **Ph-Ph** rapportées précédemment en utilisant **PhMgBr** comme nucléophile et des électrophiles électrodéficients (Entrées 4, 8 et 14, Tableau 2).

Pour finir, afin de tenter de faire la lumière sur l'origine des effets des substituants du cycle pyridyle mis en évidence expérimentalement par l'analyse de Hammett (Figure 92), l'évolution des deux barrières énergétiques impliquées sur la surface (c'est-à-dire la barrière globale **ΔG<sub>TM</sub> + ΔG<sub>AO</sub><sup>‡</sup>** et la barrière **ΔG<sub>ER</sub><sup>‡</sup>**; Figure 100) avec la nature du substituant 5-pyridyle a également été étudiée *in silico*.

Les calculs DFT montrent que la première barrière, conduisant globalement à l'état de transition d'addition oxydante **3TS<sub>1</sub>**, diminue linéairement avec le paramètre de Hammett du substituant 5-Z,

ce qui facilite cette étape pour les substrats substitués par des groupes électroattracteurs (Figure 102, points bleus). Cette tendance est confirmée par le calcul de la barrière  $\Delta G_{TM} + \Delta G_{AO}^\ddagger$  pour des 2-chloro-5-Z-pyridines supplémentaires, qui ne faisaient pas partie de l'analyse cinétique expérimentale (Figure 102, points orange). Un tel résultat est conforme aux tendances classiques de réactivité pour les additions oxydantes, qui se déroulent généralement plus rapidement pour les dérivés pauvres en électrons.

Fait intéressant, une tendance similaire a également été observée pour la barrière correspondant à l'élimination réductrice  $\Delta G_{ER}^\ddagger$ . Cette dernière diminue proportionnellement avec le paramètre de Hammett du substituant 5-Z porté par le cycle pyridyle (Figure 103), suggérant que l'élimination réductrice des 2-phényl-5-Z-pyridines au niveau du centre  $Fe^{II}$  s'effectue plus rapidement pour les cycles pyridyle pauvres en électrons.

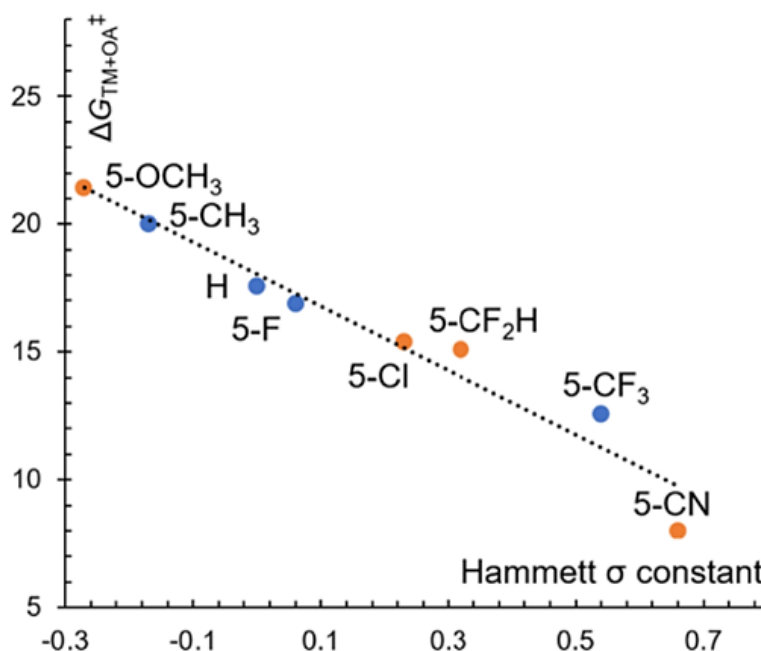


Figure 102 : Évolution de la barrière  $\Delta G_{TM} + \Delta G_{AO}^\ddagger$  calculée par DFT avec le paramètre de Hammett du substituant 5-Z pour une série de 2-chloropyridines (barrières en kcal·mol<sup>-1</sup>).

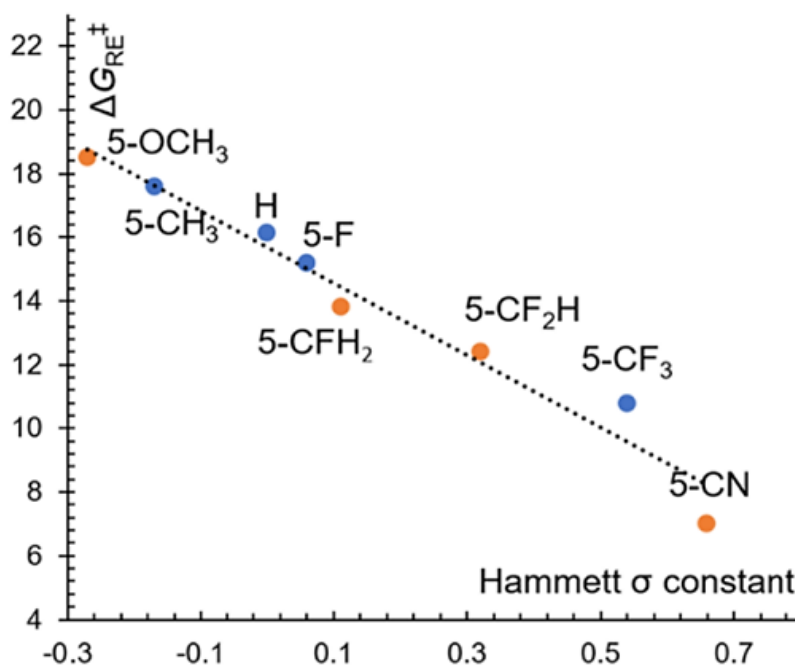


Figure 103 : Évolution de la barrière  $\Delta G_{ER}^\ddagger$  calculée par DFT avec le paramètre de Hammett du substituant 5-Z pour une série de 2-chloropyridines (barrières en kcal·mol<sup>-1</sup>).

L'élimination réductrice des bis-aryles se produit souvent plus facilement pour les groupes aryles riches en électrons, conformément au pouvoir réducteur plus fort de ces derniers. Un exemple classique illustrant cette tendance a été rapporté par Hartwig, qui a discuté de ces effets de substituant dans l'élimination réductrice des bis-aryles symétriques dans les complexes de platine coordonnés par un ligand diphosphine  $[(P^{\wedge}P)Pt^{II}(Ar)_2]$  (Figure 104).<sup>148</sup>

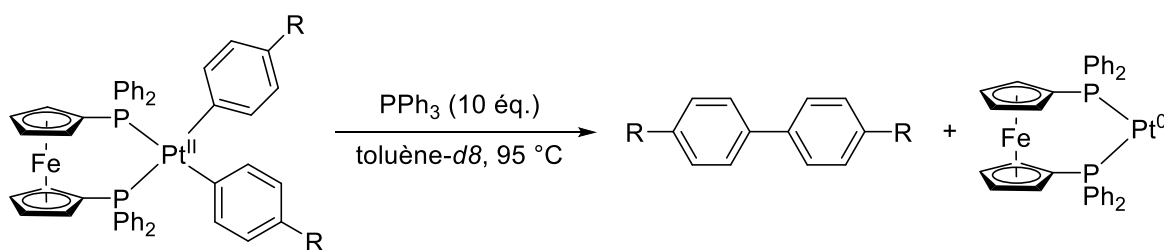


Figure 104 : Étude de l'influence du substituant sur l'élimination réductrice de bis-aryle développée par Hartwig en 2001.

Afin de renforcer ces prédictions théoriques avec des données expérimentales robustes concernant l'effet des substituants pyridyle sur la cinétique de l'élimination réductrice, une analyse cinétique stœchiométrique de Hammett similaire à celle de Hartwig serait sans aucun doute d'un grand intérêt. Cependant, les espèces diarylfer(II) hétéroleptiques bien définies sont difficiles à préparer et leur instabilité thermique intrinsèque rend extrêmement complexe un suivi cinétique de leur évolution



vers la formation de  $\text{Fe}^0$  et de bis-aryles, contrairement à certains de leurs analogues constitués de palladium, ou de platine (Figure 104).

Dans le cas présent, les vitesses d'élimination réductrice accélérées prédites pour les substituants pauvres en électrons indiquent que la formation de la liaison C–C dans  $^3\text{TS}_2$  ne se produit pas suivant un mécanisme concerté classique à 3 centres comme on l'observe pour les bis-aryles symétriques. Cela suggère à l'inverse que l'état de transition de l'élimination réductrice implique une migration du ligand  $\text{Ph}^-$  riche en électrons sur le cycle pyridyle pauvre en électrons.

Cette migration est facilitée pour les cycles pyridyle avec un déficit en électrons accru, d'où la barrière d'activation calculée plus faible pour les intermédiaires de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  coordonnés par des cycles pyridyle possédant des substituants électroattracteurs (Figure 103). Des mécanismes migratoires similaires ont également été suggérés par Hartwig pour expliquer les tendances cinétiques de la formation de liaisons C–S par élimination réductrice des thiolates d'arylpalladium(II). Cette dernière se déroule plus rapidement pour la combinaison de ligands thiolato riches en électrons et de ligands carbonés déficients en électrons (Figure 105).<sup>149,150</sup>

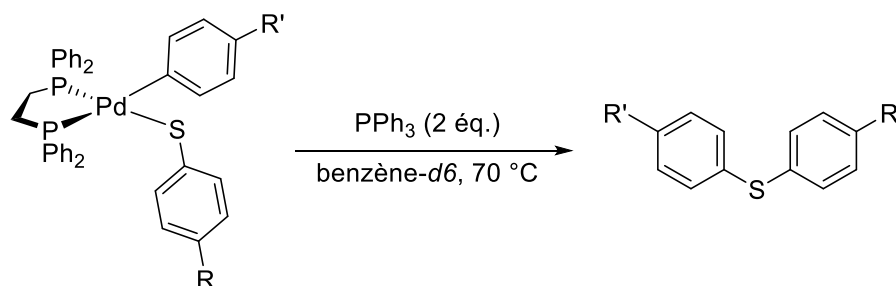


Figure 105 : Étude de l'influence des substituants sur l'élimination réductrice pour la formation de liaisons C–S développée par Hartwig en 1998.

Dans l'ensemble, l'analyse DFT du rôle des substituants 5–Z du cycle 2-pyridyle montre que les étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice sont favorisées pour les dérivés pauvres en électrons, ce qui est en accord avec les tendances expérimentales mises en évidence dans le diagramme de Hammett (Figure 92). Comme indiqué au début de cette section, il faut préciser que les calculs DFT discutés ici ne doivent être pris que d'un point de vue informatif, puisque des schémas mécanistiques simplifiés, limités aux espèces mononucléaires, ont été pris en compte.

## 2.3 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré que deux mécanismes fortement différents peuvent être en jeu dans les couplages croisés catalysés par le fer entre des réactifs arylmagnésiens et des halogénures d'hétéroaryle. Un premier mécanisme implique les *ate*-complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$   $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  formés aux premiers stades du processus. Dans ce cas, l'étape clé est un transfert monoélectronique entre  $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  et l'halogénure d'hétéroaryle, conduisant à une séquence de couplage  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Ce mécanisme est très similaire à celui déjà rapporté pour les couplages apparentés impliquant des halogénures d'alkyle et se produit pour des électrophiles hétéroaryle possédant un potentiel de première réduction peu négatif.

Un mécanisme alternatif inédit, a également été mis en évidence pour les substrats plus difficiles à réduire. Dans ce cas, l'évolution de  $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  donne des espèces de  $\text{Fe}^0$  transitoires, qui présentent une activité catalytique de couplage croisé et sont capables d'activer les halogénures d'hétéroaryle par addition oxydante à deux électrons.

Les espèces hétéroleptiques  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  et  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ , formées par addition oxydante d'un  $\text{Fe}^0$  sur la 2-chloropyridine et le chloropentafluorobenzène en présence de  $\text{MesMgBr}$ , ont été caractérisées, soutenant la faisabilité de ce mécanisme biélectronique sans précédent.

Les calculs DFT effectués suggèrent que les étapes élémentaires d'addition oxydante et d'élimination réductrice impliquées dans ce mécanisme sont facilitées pour les partenaires électrophiles substitués par des groupes électroattracteurs, ce qui a été confirmé par des analyses cinétiques expérimentales de Hammett. Ces résultats mettent en évidence la variété des modèles mécanistiques qui peuvent être impliqués dans les couplages croisés catalysés par le fer, puisque dans certains cas, les séquences  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  peuvent fournir le produit de couplage pour un même ensemble de réactifs.

Dans ce chapitre, nous nous sommes penchés sur la détermination de la nature des espèces contenant du fer. Toutes les espèces observées expérimentalement ou déterminées théoriquement présentent une charge négative stabilisée par interaction coulombienne avec un cation métallique comme  $[\text{R}_3\text{Fe}]^-/\text{Mg}^{2+}$ . Cependant, le rôle de ce contre-cation n'est pas pris en compte dans la majorité des processus proposés. Mais alors, quel est le rôle du contre-cation ? Est-il un simple spectateur dans les transformations catalytiques ferrocatalysées ? Ainsi, la suite de ce manuscrit cherchera à faire la lumière sur l'influence et le rôle des contre-cations métalliques au cours des processus de couplage ferrocatalysés.



## Deuxième partie – Guider la réactivité des organofers via une synergie Fe/cation des groupes principaux

---

### Introduction

---

Comme nous avons pu le constater lors de la première partie de ce manuscrit, une grande variété de couplages croisés catalysés par le fer impliquent l'utilisation d'organométalliques du groupe principal R-[M] comme nucléophiles (magnésiens, zinciques, cuivreux, boranes, lithien...). Généralement, le rôle du cation  $[M]^{n+}$  dans le processus de couplage est totalement ignoré. Cependant, plusieurs effets bénéfiques des cations  $[M]^{n+}$  qu'ils soient seuls ou impliqués dans des sels ioniques utilisés comme additifs ont été observés dans de telles procédures.

Au niveau moléculaire, l'interaction de ces cations  $[M]^{n+}$  avec l'un des intermédiaires organofers du cycle peut se dérouler de plusieurs manières. Des interactions intermoléculaires peuvent être observées, ainsi que l'implication de  $[M]^{n+}$  dans la première ou la seconde sphère de coordination du fer, comme grâce à une coordination ambiphile d'un sel  $[M]-X$  à une liaison R-[Fe]. L'utilisation de cations  $[M]^{n+}$  dans le milieu réactionnel est également une stratégie puissante qui permet de contrôler la distribution des états d'oxydation du fer au sein du processus de couplage.

Le troisième chapitre de ce manuscrit de thèse portera sur une perspective réalisée dans le cadre d'une invitation pour le journal *Dalton Transactions*. La synergie Fe/cation qui représente un tout nouveau concept émergent dans la littérature a ainsi pu être mise en valeur.

Le quatrième chapitre quant à lui, traitera de l'effet du contre-cation  $[M]^{n+}$  sur la distribution des espèces lors de l'activation de liaisons Ar-H par la plateforme  $FeX_2(dmpe)_2$  en présence de M(hmds) comme source de cation  $[M]^{n+}$ . Deux mécanismes orthogonaux peuvent être observés, conduisant soit à des espèces Ar-Fe<sup>II</sup> via une ferration par déprotonation, soit à des espèces Ar-Fe<sup>II</sup>-H par addition oxydante de  $Fe^0(dmpe)_2$  généré transitoirement par réduction de  $FeX_2(dmpe)_2$ . Plus important encore, la nature du cation alcalin dans M(hmds) conduit sélectivement le système vers l'un ou l'autre des deux chemins. Des stratégies possibles permettant le couplage croisé en utilisant des arènes comme pro-nucléophiles, le couplage déshydrogénant ou la deutération des liaisons B-H seront discutées.



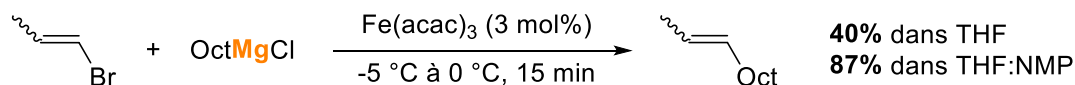
## Chapitre 3 – Les rôles des cations des groupes principaux ainsi que leurs sels dans les couplages croisés catalysés au fer

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication –  
V. Wowk, G. Lefèvre, *Dalton Trans.*, **2022**, vol. 51, pp. 10674–10680.

### 3.1 L'utilisation des cations des groupes principaux en catalyse au fer

C'est dans les années 1970 que Kochi a mis en évidence l'utilisation du fer en tant que catalyseur dans les réactions de couplage croisé entre un électrophile organique et un réactif de Grignard comme nucléophile.<sup>17,69</sup> Au cours des décennies suivantes, cette méthodologie a largement été explorée par les groupes de Cahiez (Figure 106.a.),<sup>38</sup> Fürstner, Nakamura, Bedford (Figure 106.b.)<sup>47</sup> et autres.<sup>63,151</sup> Grâce à la possibilité d'une grande variété d'hybridations pour les partenaires de couplage, ce processus s'est avéré être un outil extrêmement puissant pour la formation de liaisons C–C.

a. Cahiez (1998)



b. Bedford (2009)

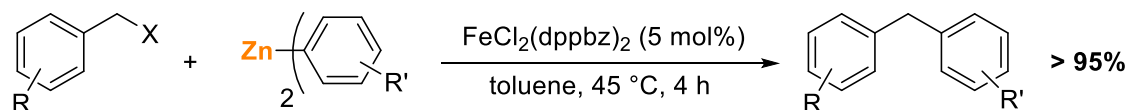


Figure 106 : Couplages croisés catalysés par le fer impliquant des nucléophiles fort : Mg (a.) ou Zn (b.).

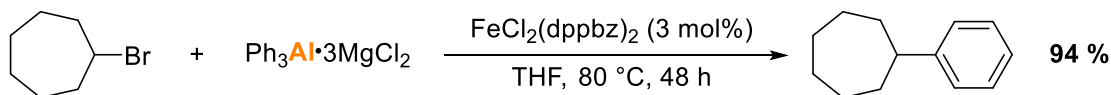
Une grande majorité des méthodologies de couplage catalysées par le fer décrites jusqu'à présent dans la littérature nécessite l'utilisation de nucléophiles à base de magnésium ou de zinc et plus rarement à base d'aluminium (Figure 107.a.).<sup>152,153</sup>

Des couplages de Suzuki-Miyaura catalysés par le fer ont également été décrits, cependant certaines transformations s'avèrent toujours extrêmement difficiles, comme le couplage aryle-aryle. Fait intéressant, ces systèmes de Suzuki-Miyaura nécessitent l'utilisation de sels anioniques de boronate activés associés à un contre-cation du groupe principal (tel que Li<sup>I</sup> ou Mg<sup>II</sup>).<sup>46,54,102,154,155,156</sup> Ces procédures nécessitent parfois un sel ionique neutre impliquant un cation du groupe principal en raison de leur rôle bénéfique dans le processus de couplage.

En effet, Bedford et Jacobi von Wangelin ont rapporté indépendamment en 2018 une procédure efficace pour réaliser le couplage aryle-aryle entre des chlorures d'aryle ortho-N-pyrrolamide et l'arylboronate anionique activé [ArB(*t*Bu)(pin)]<sup>–</sup>Li<sup>+</sup> (pin = pinacolato), qui ne conduisent pas au produit de couplage attendu en l'absence de 0,2 équiv. de MgBr<sub>2</sub> (Figure 107.b.).<sup>54,157</sup> Jacobi von Wangelin a aussi mis en évidence la présence obligatoire de groupes aryle liés à l'atome d'azote pour

assurer le succès de ce système. Cet effet positif des sels de  $MgX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) a été pareillement rapporté par Nakamura pour le couplage croisé asymétrique de Suzuki-Miyaura aryle-alkyle<sup>158</sup> et pour le couplage entre des nucléophiles organoaluminiques et des halogénures d'alkyle organiques.<sup>152</sup>

a. Nakamura (2010)



b. Bedford et Jacobi von Wangelin (2018)

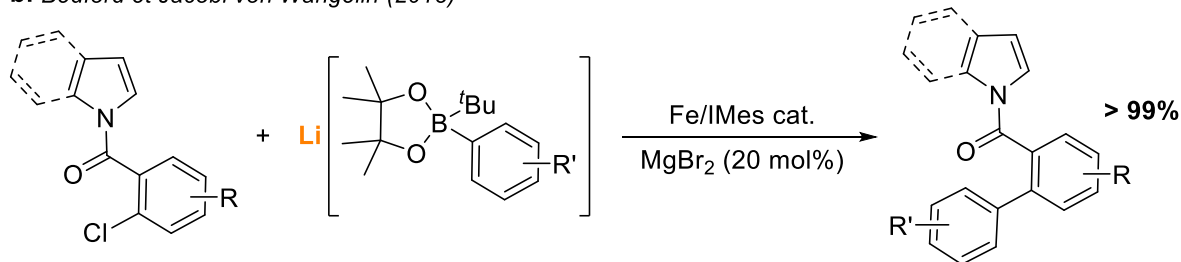


Figure 107 : Couplages croisés catalysés par le fer impliquant des nucléophiles doux : Al (a.) ou B (b.).

Ces récents résultats suggèrent que les cations du groupe principal  $[M]^{n+}$  ( $Li^I$ ,  $Mg^{II}$ ,  $Zn^{II}$ , ...) potentiellement apportés par un nucléophile type  $R-[M]$ , peuvent fortement affecter l'efficacité d'un couplage croisé catalysé par le fer. Cependant, dans les analyses mécanistiques effectuées sur ces systèmes, l'implication potentielle du cation  $[M]^{n+}$  est généralement négligée. Ce dernier étant traité comme un simple contre-cation spectateur du partenaire nucléophile " $R^-$ ". Néanmoins, en raison de son caractère type acide de Lewis, le cation  $[M]^{n+}$  peut jouer un rôle clé dans les schémas de coordination conduisant à la réactivité des espèces organométalliques du cycle. Ainsi dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux différentes structures déjà rapportées dans la littérature présentant un centre de fer et un cation métallique  $[M]^{n+}$  bien définies.

### 3.2 Exemples d'espèces intermétalliques Fe/[M] bien définies

Comme vue dans le chapitre 1, l'un des premiers exemples d'espèce bimétallique Fe/Mg, le complexe  $[Cp(dppe)FeMgBr]$ , a été décrit par Meunier en 1978 et présente une liaison covalente Fe–Mg ( $d(Fe-Mg) = 2,59 \text{ \AA}$ , Figure 108.a.).<sup>88,159</sup> Cette espèce est formée par insertion de  $Mg^0$  métallique dans la liaison Fe–Br du précurseur  $[Cp(dppe)Fe^{II}Br]$ .

De manière similaire, Kaltsoyannis et Mountford ont rapporté que la réduction du dimère  $[CpFe(CO)_2]_2$  par des amalgames de calcium ou d'ytterbium donne des espèces multinucléaires contenant des liaisons Fe–Ca ou Fe–Yb ( $d(Fe-Ca) = 3,02 \text{ \AA}$  ;  $d(Fe-Yb) = 2,99 \text{ \AA}$ , Figure 108.b.).<sup>160</sup> Une analyse théorique approfondie de la structure électronique de ces complexes (calculs DFT) montre que les interactions Fe–Ca ou Fe–Yb sont majoritairement électrostatiques. Les deux complexes réagissent facilement avec l'iodométhane pour donner  $[CpFe^{II}(CO)_2Me]$ , confirmant le caractère nucléophile du fer.

Il convient également de mentionner que plusieurs espèces biméalliques contenant un centre de fer et un métal du bloc f ont été structurellement caractérisées dans le passé.<sup>161,162</sup> Par exemple, des complexes  $[\text{Cp}_3\text{An}-\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ ) ont été synthétisés par Marks en faisant réagir un nucléophile de Collman  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]\text{Na}$  avec  $\text{Cp}_3\text{AnCl}$ .

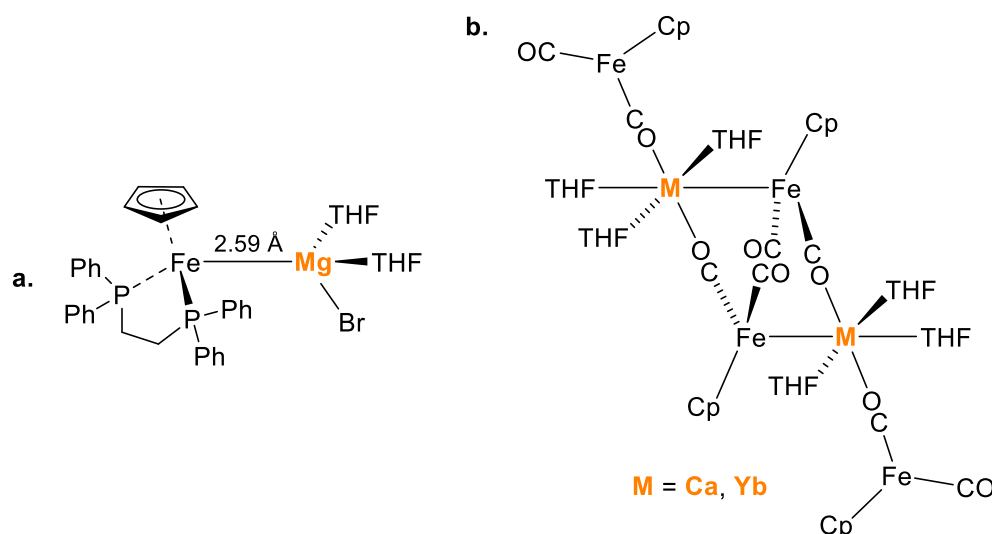


Figure 108 : Exemples d'espèces intermétalliques comportant un centre de fer et un cation du groupe principal.

L'effet le plus important de la présence d'un cation  $[\text{M}]^{n+}$  du groupe principal dans la sphère de coordination du fer est qu'il permet une libération de la pression de charge au niveau du métal, ouvrant la voie à la formation d'espèces hautement réduites et riches en électrons. Dans ce contexte, une variété impressionnante de complexes de fer hautement réduits (avec un état d'oxydation formel égal ou inférieur à 0) stabilisés par la présence d'un cation  $\text{Li}^+$  ont été rapportés par Füstner.<sup>76</sup>

Nous pouvons citer par exemple, la formation de  $[\text{CpFe}^0(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\cdot(\text{Li}(\text{TMEDA}))]$  par réduction du ferrocène en présence de lithium sous basse pression d'éthylène (1 bar) suivi de l'ajout de TMEDA (Figure 109.a.). Sous pression d'éthylène plus élevée (jusqu'à 8 bars), c'est le complexe  $[\text{Fe}^{-II}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_4\cdot(\text{Li}(\text{TMEDA}))_2]$  qui est obtenu (Figure 109.b.).

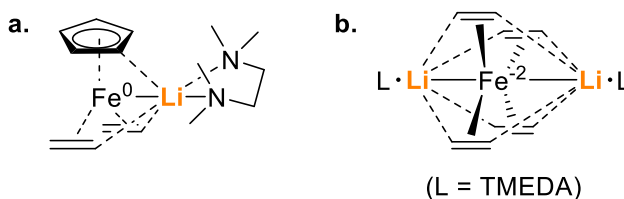


Figure 109 : Espèces intermétalliques comportant un centre de fer hautement réduit et un cation  $\text{Li}^+$  rapportées par Füstner en 2008.



Ces espèces présentent une coordination cinétiquement labile de l'éthylène, ce qui suggère une rétrodonation limitée, mais néanmoins existante, du fer aux orbitales  $\pi^*$  de l'éthylène. Le deuxième complexe présente donc formellement un centre de fer avec un degré d'oxydation négatif -II, de manière similaire au réactif de Collman  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4]$ . Néanmoins, ce formalisme du DO présente dans ce cas certaines limites puisque en effet, il ne s'agit pas vraiment d'un  $\text{Fe}^{\text{II}}$  car une bonne partie des électrons se retrouve dans les orbitales  $\pi^*$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) ou près du cation  $\text{Li}^+$ . Là encore, une liaison  $\text{Fe}-\text{Li}$  particulièrement courte permet de diminuer la pression électronique au niveau du fer ( $d(\text{Fe}-\text{Li}) = 2,59 \text{ \AA}$ ). Le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_4\cdot(\text{Li}(\text{TMEDA}))_2]$  peut être considéré comme un analogue structural, stabilisé par des ligands éthylène, du cluster bimétallique putatif  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgX})_2]$  décrit précédemment par Bogdanovic.<sup>80,163,164</sup>

Ainsi, l'association de ligands appropriés présentant des propriétés de rétrodonation  $\pi$  marquées ( $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{CO}$ ) avec des cations des groupes principaux fortement polarisants permet l'accès à des plates-formes de fer hautement réduites, dans lesquelles une partie de la densité électronique située au niveau du fer est retirée par la coordination de  $[\text{M}]^{n+}$ .

Les sections suivantes mettront l'accent sur le rôle puissant de ces cations  $[\text{M}]^{n+}$  dans la stabilisation des intermédiaires réactifs dans les couplages croisés catalysés par le fer. Le contrôle du devenir de tels intermédiaires par la présence critique des cations  $[\text{M}]^{n+}$  et/ou de certains de leurs sels peut se faire soit de manière intermoléculaire, hors de la sphère de coordination du fer, soit, à l'inverse, par des processus de coordination se déroulant dans la sphère de coordination du fer.

### 3.3 Le rôle clé des cations $[\text{M}]^{n+}$ dans la distribution des états de repos du fer lors d'une transformation catalytique

Comme vu dans la première partie de ce manuscrit, les mécanismes en jeu dans les couplages croisés catalysés par le fer sont extrêmement variés et dépendent de la nature des partenaires de couplage. Un schéma d'activation courant repose sur la formation d'intermédiaires organofer(II) par transmétallation du nucléophile  $\text{R}-[\text{M}]$  sur le précurseur de fer. Ces espèces de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sont alors impliquées dans l'activation de l'électrophile  $\text{R}'-\text{X}$ , qui peut se faire par une étape de transfert monoélectronique impliquant le couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , notamment avec des halogénures aliphatiques.<sup>118</sup>

Des études récentes réalisées à l'aide des méthodes physico-inorganiques telles que la spectroscopie Mössbauer, le dichroïsme circulaire magnétique (DCM)<sup>145</sup> ou la RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique ont démontré que de nombreux couplages croisés catalysés par le fer impliquant des réactifs de Grignard et des électrophiles organiques (halogénures d'alkyle ou de vinyle) impliquaient des espèces *ate*-organofer(II) bien définies  $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ . Ces espèces se sont avérées capables de favoriser la formation de produits de couplage à des taux catalytiquement pertinents. Les groupes de Neidig et de Bedford ont récemment reporté la réactivité des espèces homoleptiques  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  ou  $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ , respectivement avec des halogénures organiques  $\text{sp}^3$  ou  $\text{sp}^2$ .<sup>134</sup>

Notre équipe a également mis en évidence la réactivité de  $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  en collaboration avec Knochel, pour le couplage croisé entre organomanganeux fonctionnalisés (halogénure de benzylmanganèse) avec des iodures, des bromures et des triflates d'alcényle (Figure 110).<sup>165</sup>

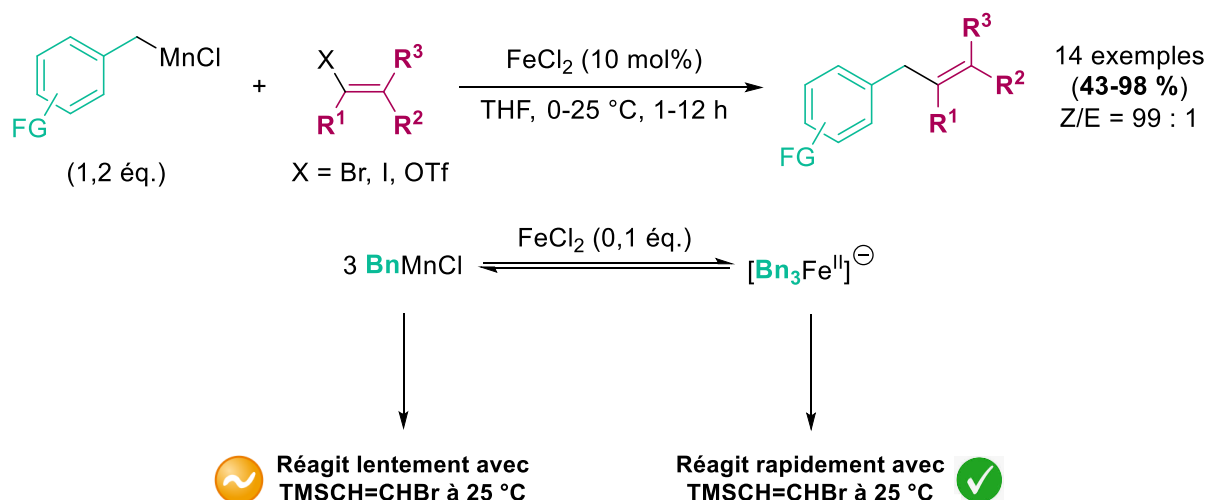


Figure 110 : Exemple de réactivité des espèces *ate*-organofer(II)  $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  avec des électrophiles organiques  $\text{sp}^2$ , développée par Knochel et Lefèvre en 2019.

Comme illustré dans la Figure 111, le groupe de Neidig a également démontré que l'anion triméthyl-ferrate(II)  $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  pourrait expliquer l'activité catalytique observée dans le couplage croisé méthyle-vinyle décrit par Kochi et Cahiez.<sup>166</sup> Cependant, les espèces telles que  $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  montrent une stabilité limitée même à basse température. En l'absence de NMP, il a en effet été prouvé que l'ajout d'un excès de  $\text{MeMgBr}$  sur un sel ferrique (à savoir  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) donnait rapidement le cluster réduit  $[\text{Me}_{12}\text{Fe}_8]^-$ , qui présente une activité bien moins efficace vis-à-vis du  $\beta$ -bromostyrène.

En revanche, lorsque l'ajout de  $\text{MeMgBr}$  sur  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  est effectué en présence de NMP comme co-solvant, suivant la méthodologie de couplage décrite par Cahiez (Figure 106.a.), l'espèce mononucléaire  $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  associée au contre-cation hexacoordonné  $[\text{Mg}(\text{NMP})_6]^{2+}$  est formée et structurellement caractérisée. Fait important, ce sel ferreux présente une stabilité thermique nettement améliorée à  $23 ^\circ\text{C}$  (jusqu'à 3 minutes) avant de subir une décomposition. De même, la présence de NMP s'est également avérée empêcher la décomposition de l'analogue éthyle  $[\text{Et}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  vers le cluster réduit  $[\text{Et}_{12}\text{Fe}_8]^{2-}$ .<sup>167</sup> Ceci est particulièrement intéressant car ces espèces d'alkylfer sont souvent promptes à se décomposer suite à l'élimination de  $\beta$ -hydrure.

D'un point de vue mécanistique, ces résultats apparaissent comme très surprenants puisqu'ils démontrent sans ambiguïté que le rôle bien connu de l'additif NMP dans la cinétique des états de repos des organofer actifs en catalyse est en réalité piloté par la sphère de coordination du contre-cation  $\text{Mg}^{\text{II}}$ , et pas du tout par celle du fer.

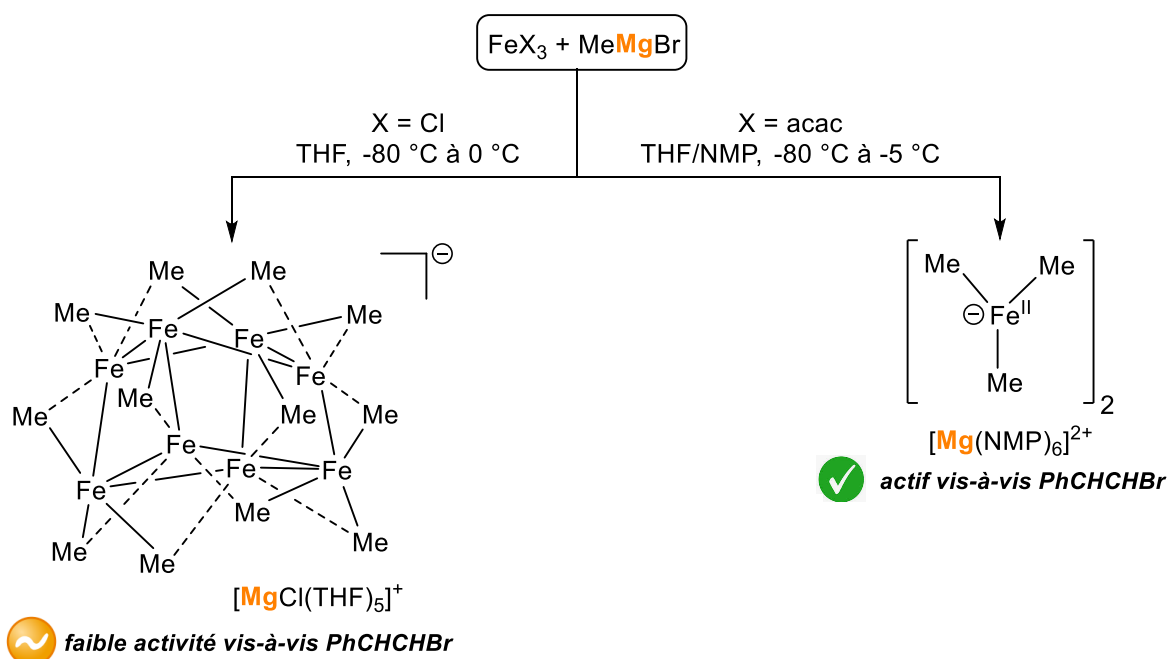


Figure 111 : Rôle de la NMP sur la spéciation des *ate*-complexes  $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  mono- ou multinucléaires ( $\text{R} = \text{Me}$ ).

Les caractéristiques mécanistiques exactes du rôle joué par le cation  $[\text{Mg}(\text{NMP})_6]^{2+}$  dans la stabilisation de l'espèce homoleptique  $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  sont cependant jusqu'à présent inconnues, et nécessitent encore des efforts importants pour être élucidées. Du fait de la nature anionique des *ate*-complexes  $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ , l'hypothèse d'une évolution de ce dernier contrôlée par une interaction électrostatique développée avec le cation  $[\text{Mg}(\text{NMP})_6]^{2+}$  pourrait certainement être envisagée.

Bien que la présence d'un cation saturé  $[\text{Mg}(\text{NMP})_6]^{2+}$  dans le milieu réactionnel favorise la réaction de couplage dans le cas d'un couplage alkyle-alcényle comme discuté dans la Figure 111 en stabilisant l'espèce active  $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ , un comportement radicalement différent est observé lorsque des nucléophiles aromatiques tels que  $\text{PhMgBr}$  sont utilisés.

Dans ce cas particulier, la formation du cation  $[\text{Mg}(\text{NMP})_6]^{2+}$  stabilise également la formation de l'espèce dinucléaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}_2(\mu\text{-Ph})]_2^{2-}$ , entravant son évolution vers le complexe tétranucléaire réduit  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4]$ .<sup>107</sup> Cependant, dans ce système, les espèces dinucléaires se sont avérées inactives en catalyse, alors que le cluster réduit a montré une excellente activité vis-à-vis des halogénures d'alkyle (Figure 112). Dans cette optique, il a été observé que l'utilisation de la NMP comme additif dans la série aryle-alkyle conduit en effet le plus souvent à des rendements réduits et à des conversions moins importantes.<sup>43</sup>

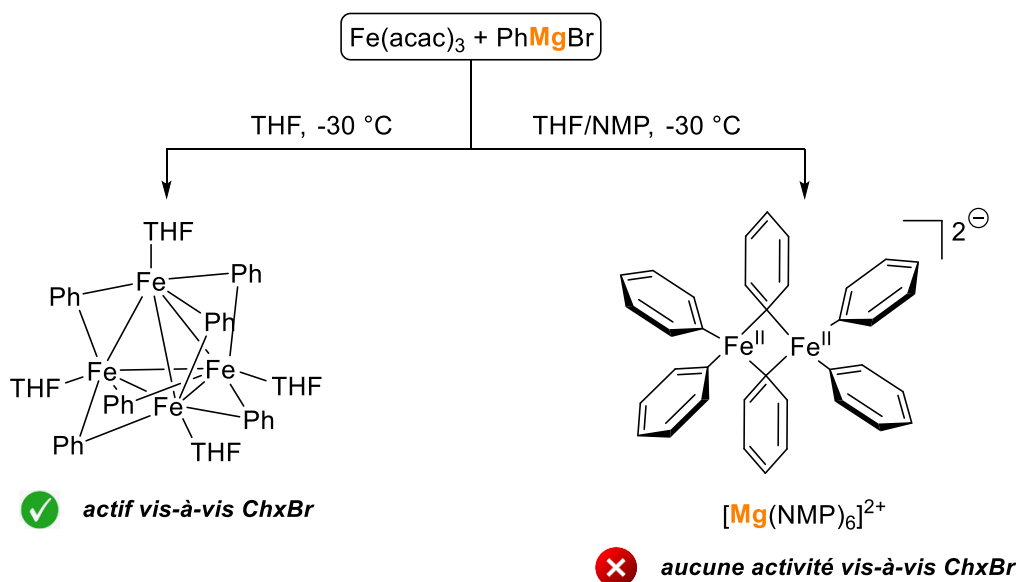


Figure 112 : Rôle de la NMP sur la spéciation des ate-complexes  $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  di- ou multinucléaires (R = Ph ; Chx = cyclohexyle).

Ces deux exemples opposés montrent que le contrôle du devenir du cation  $\text{Mg}^{\text{II}}$  apporté par le nucléophile  $\text{RMgBr}$  est absolument crucial dans le processus de couplage, et il est aussi extrêmement délicat à maîtriser puisque les schémas mécanistiques mis en jeu dépendent fortement de l'hybridation des réactifs.

Ainsi, si les cations  $[\text{M}]^{n+}$  peuvent jouer un rôle dans le contrôle des espèces catalytiquement actives lors des réactions de couplage croisé, cela signifie qu'ils ont également un rôle à jouer dans le degré de transmétallation subit par le fer lors de ces réactions.

### 3.4 Les cations solvatés des groupes principaux, un rôle à jouer dans le contrôle du degré de transmétallation du fer

Comme détaillé dans la partie 1 de ce manuscrit, un contrôle subtil du degré de transmétallation des nucléophiles  $\text{R}-[\text{M}]$  sur un complexe de fer est crucial, car plusieurs espèces transmétallées peuvent suivre des voies réductrices et évoluer vers des degrés d'oxydation inférieurs. Par exemple, le complexe thermiquement instable  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  évolue facilement par élimination réductrice vers la formation de  $[(\eta^4\text{-arène})_2\text{Fe}^0]$  (85%) et  $[(\eta^6\text{-arène})\text{Fe}^{\text{I}}(\text{Ph})_2]^-$  (15%).<sup>94,121</sup>

Afin de contourner ces voies de dégradation, des efforts importants sont déployés dans la conception de cadres de coordination appropriés stabilisant sélectivement les intermédiaires mono-transmétallés. Dans ce contexte, notre groupe a récemment mis en évidence l'un des rares exemples présentant des espèces mono-arylées  $[\text{ArFe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_2]^-$  formées par transmétallation d'un aryle Grignard  $\text{ArMgBr}$  avec  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_2]$ . Ce dernier peut être obtenues sélectivement en conditions catalytiques (c'est-à-dire en présence d'un excès d' $\text{ArMgBr}$ ).<sup>137</sup>

## Deuxième partie

De manière similaire à des espèces avec un degré de transmétallation plus élevé,  $[\text{ArFe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_2]^-$  s'est avéré actif dans les couplages croisés aryle-alkyle. Dans ce cas, l'équilibre entre la pression stérique induite par les ligands dans le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_2]$  et le déficit en électrons du cation  $\text{Mg}^{\text{II}}$  permet un fin contrôle du degré de transmétallation du groupe aryle sur l'ion ferreux. Ceci est illustré par l'existence d'un équilibre entre l'organofer stériquement encombré  $[\text{MesFe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_2]^-$ , obtenu en solution par transmétallation de  $\text{MesMgBr}$  avec  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_2]$ , et les espèces d'halogénures ferreux  $[\text{BrFe}^{\text{II}}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2)_2]^-$   $[\text{MesMg}(\text{18-C-6})]^+$  mis en évidence à l'état solide (18-C-6 = Éther 18-couronne-6 ; Figure 113).

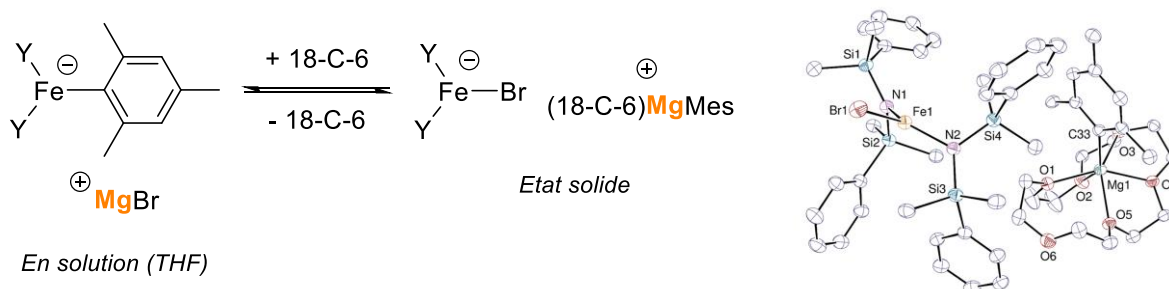


Figure 113 : Équilibre entre le monoarylferrate(II) en solution et le sel  $\text{Ar-Mg}^{\text{II}}$  non transmétallé correspondant à l'état solide ( $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$  ; structure à l'état solide (à droite) avec des ellipsoïdes de déplacement de probabilité de 30 %).

Les sels de  $\text{Mg}^{\text{II}}$  peuvent ainsi jouer le rôle de réservoirs d'anions hydrocarbyle  $\text{R}^-$ , contribuant au contrôle du degré de transmétallation dans la distribution du fer. En outre, en raison de leur acidité de Lewis, les sels de  $\text{Mg}^{\text{II}}$  peuvent également être utilisés comme additifs dans les couplages croisés pour permettre la génération d'espèces nucléophiles réactives capables de réagir avec le catalyseur de fer.

Nakamura a en effet rapporté que le couplage croisé entre des espèces de triaryl-aluminium ( $\text{Ar}_3\text{Al}$ ) et des halogénures d'alkyle nécessite la présence de sels de  $\text{MgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) pour se réaliser. En effet, des études mécanistiques reposant sur l'analyse RMN  $^{27}\text{Al}$  montrent que si l' $\text{Ar}_3\text{Al}$  neutre n'a conduit à aucune activité observée, l'*ate*-complexe quaternisé  $[\text{Ar}_4\text{Al}^{\text{III}}]^- [\text{Mg}^{\text{II}}\text{X}]^+$  s'est avéré être catalytiquement compétent (Figure 114).<sup>152</sup> Bedford a également rapporté une hypothèse similaire pour expliquer le rôle bénéfique des sels de  $\text{MgX}_2$  dans les couplages croisés de Negishi, impliquant la formation d'espèces  $[\text{Ar}_3\text{Zn}^{\text{II}}]^- [\text{Mg}^{\text{II}}\text{X}]^+$ , plus susceptibles de transmétaller avec un complexe de fer que l' $\text{Ar}_2\text{Zn}$  neutre correspondant.<sup>47</sup> Dans ces conditions, les sels de  $\text{Mg}^{\text{II}}$  permettent d'accéder à des nucléophiles chargés bien plus réactifs.

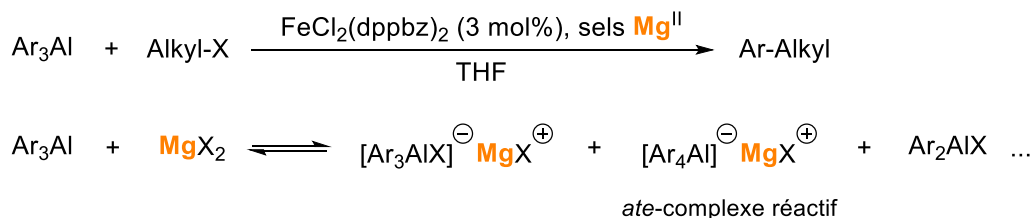


Figure 114 : Formation d'espèces organoaluminiques réactives déverrouillée par la présence de sels de  $\text{Mg}^{\text{II}}$  dans un couplage aryle-alkyle.

Par ailleurs, en raison de sa polarisation intrinsèque, la liaison C–Fe est également susceptible de développer une interaction électrostatique avec à la fois, des espèces déficientes en électrons et des espèces riches en électrons.

Des intermédiaires organoferes formés au cours d'un processus de couplage croisé impliquant un nucléophile du groupe principal R–[M] peuvent ainsi développer une interaction avec le contre-cation  $[\text{M}]^{\text{n}+}$ , qui retire une partie de la densité électronique portée par la liaison covalente C–Fe.  $[\text{M}]^{\text{n}+}$  étant souvent associé à un anion halogénure dans un couple ionique  $[\text{M}]-\text{X}$  (l'halogénure étant éventuellement apporté par le nucléophile, par exemple  $\text{RMgX}$  ou  $\text{RZnX}$ ), une interaction ambiphile entre ce couple d'ions et le groupement C–Fe peut se produire, avec le développement d'une interaction électrostatique entre le cation Fe et les paires libres de l'anion halogénure (Figure 115.a.).

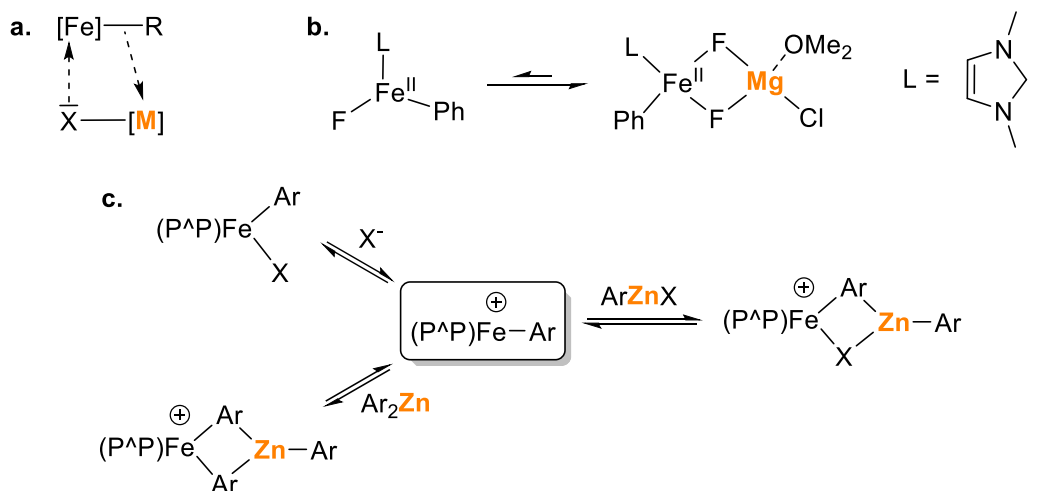


Figure 115 : Activation ambiphile d'une liaison R–[Fe] par un sel [M]–X (a.) ; Protection ambiphile des intermédiaires R–[Fe] par  $\text{Mg}^{\text{II}}-\text{F}$  (étayé par des calculs DFT;  $\text{Me}_2\text{O}$  = modèle pour THF) (b.) ou complexation  $\text{Ar}-\text{Zn}^{\text{II}}$  (c.).

Cette double activation représente un outil extrêmement puissant pour le contrôle de l'environnement direct du fer. En effet, la protection ambiphile d'un organofer par un sel  $[\text{M}]-\text{X}$  peut entraver les multiples transmétalements  $[\text{M}]$  vers Fe de l'espèce R–[M], et ainsi empêcher la décomposition de composés  $\text{R}_n[\text{Fe}]$  hautement réactifs par élimination réductrice vers des degrés d'oxydation inférieurs. Un très bon exemple de ce phénomène a été rapporté par Nakamura dans le

cas de couplage croisé aryle-aryle, et présente la protection ambiphile d'un arylfer(II) par un sel de  $Mg^{II}-F$  (Figure 115.b.). La coordination de l'ion  $Fe^{II}$  par les additifs fluorés, donnant possiblement un centre ferreux saturé tétracoordiné, est décrite comme la clé pour entraver la formation d'intermédiaires  $Ph_2[Fe^{II}]$  qui conduiraient au produit d'homocouplage non-désiré  $Ph-Ph$  par élimination réductrice.<sup>95</sup>

De même, la protection ambiphile d'intermédiaire mono-arylfer(II) par des espèces  $Ar-Zn^{II}$  ( $ArZnX$  ou  $Ar_2Zn$ ) dans le couplage croisé de Negishi, conduisant à des intermédiaires  $[\mu(Ar,Ar)-(Fe^{II},Zn^{II})]$ , a été suggérée comme une étape obligatoire pour empêcher l'évolution d'un état de repos à une seule transmétallation vers des espèces de type poly-arylfer(II) instables,<sup>47</sup> qui subissent généralement une réduction rapide à l'état  $Fe^0$  (Figure 115.c.).<sup>100,121</sup> La complexation ambiphile d'espèces organofers transitoires par des réactifs alkylzinc a également été discutée dans le domaine de la croissance de la chaîne de polymérisation au centre  $Zn$ .<sup>168</sup> En effet, le complexe de fer bis(imino)pyridine,  $[(2,6-(MeC=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)_2C_5H_3N)FeCl_2]$ , en combinaison avec du méthylaluminoxane (MAO) et du diéthylzinc ( $ZnEt_2$ ) (> 500 équiv.), catalyse la croissance de la chaîne de polyéthylène sur le zinc. Le processus de croissance de chaîne est caractérisé par un échange exceptionnellement rapide et réversible des chaînes polymères en croissance entre les centres de fer et de zinc.

Il est important de noter que les études mécanistiques rapportées par Bedford suggèrent que l'activation ambiphile des intermédiaires contenant du fer permet non seulement leur stabilisation cinétique (Figure 115.c.), mais déverrouille également la formation d'espèces réactives clés dans les couplages croisés de Negishi (Figure 116).<sup>169</sup>

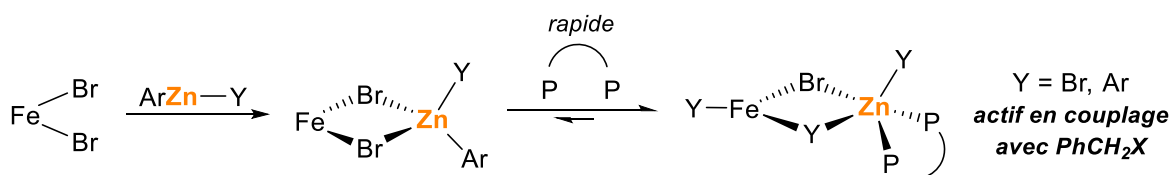


Figure 116 : Formation d'espèces catalytiquement actives par la dynamique des ligands induite par l'interaction ambiphile  $FeX_2/ArZnY$  dans le couplage croisé de Negishi ;  $(P^AP) = dppbz$ .

Ce dernier exemple souligne à nouveau l'importance de l'environnement du cation  $[M]^{n+}$  dans le processus de couplage. Dans la procédure de Bedford pour le couplage de Negishi (Figure 106.b.), le ligand 1,2-diphosphine exogène se trouve en effet coordonné à l'ion  $Zn^{II}$ , et non au fer dans l'étape cinétiquement déterminant.

Cela rappelle fortement les conclusions de Neidig sur la méthode de couplage basée sur la NMP de Cahiez, dans laquelle la NMP agit comme un ligand de l'ion  $Mg^{II}$  et non du fer (Figure 111). L'effet bénéfique de la labilité des ligands bidentés ( $N^AN$ ) capables de lier de manière réversible les ions  $Fe$  et  $Mg^{II}$  dans les couplages de Kumada catalysés par le fer a également été rapporté par Bedford dans des études antérieures, conformément aux observations faites pour les ligands ( $P^AP$ ) dans les procédures de type Negishi (Figure 116).<sup>134,170</sup>

Cependant, la conséquence extrême d'une forte interaction développée entre le ligand supportant le fer et le cation  $[M]^{n+}$  est la démétallation du premier par le second conduisant à la décomposition des espèces actives. La démétallation de l'espèce  $[(\text{Bopa-Ph})-\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}]$  en présence de  $\text{PhMgCl}$  conduisant à des adduits  $[(\text{Bopa-Ph})-\text{Mg}^{\text{II}}]$  a été rapportée par Hu (Bopa-Ph = bis(oxazoliny)phénylamide ; Figure 117).<sup>141</sup>

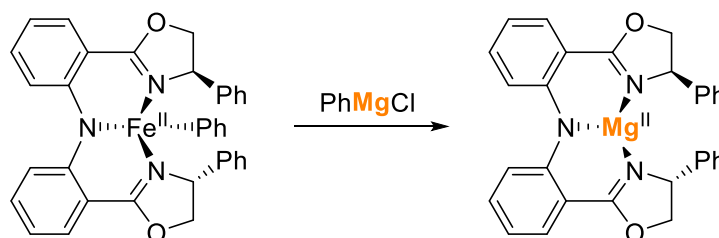


Figure 117 : Formation de l'adduit  $[(\text{Bopa-Ph})-\text{Mg}^{\text{II}}]$  en présence d'un excès de  $\text{PhMgCl}$  sur le complexe  $[(\text{Bopa-Ph})-\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}]$  par Hu en 2015.

Un autre exemple convaincant produisant une interaction entre complexes de fer et sels alcalins simples a été rapporté par Young.<sup>171</sup> Il a été démontré que  $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3]$  réagissait avec les sels  $[M]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_{20}]^-$  pour donner des adduits faiblement liés  $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{M}]^+ [\text{BAR}^{\text{F}}_{20}]^-$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ). Il a été prouvé que ce dernier activait les halogénures organiques  $\text{R}'-\text{X}$  dans une voie synergique rappelant beaucoup les processus d'activation de type paire de Lewis frustrées (Figure 118). Des organofers(II) ont ensuite été obtenus, qui se sont en outre avérés capables de favoriser la formation de liaisons C-C dans des réactions de couplage croisé stœchiométriques.

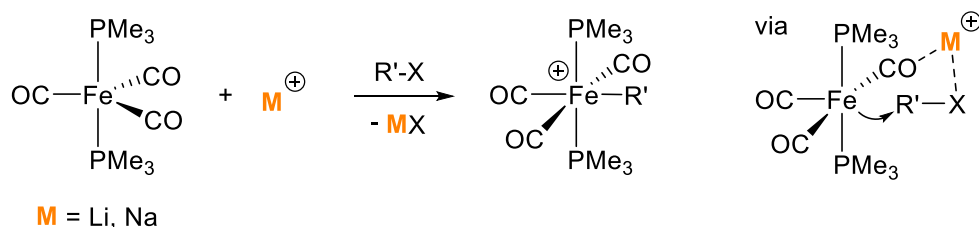


Figure 118 : Activation synergique des liaisons aliphatiques  $\text{R}'-\text{X}$  par des adduits métal alcalin/ $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3]$ .

En permettant, la stabilisation et le contrôle des espèces actives via le nombre de transmétallation effectué par le nucléophile, le cation  $[M]^{n+}$  joue donc un rôle dans la formation du degré d'oxydation actif lors de la catalyse.

### 3.5 Vers un contrôle du DO du fer obtenu par les cations $[M]^{n+}$

Comme illustré par l'exemple du couplage aryle-alkyle rapporté par Neidig (Figure 111), la nature du degré d'oxydation du fer actif en catalyse dépend fortement du substrat. Des degrés d'oxydation inférieurs à  $\text{Fe}^{\text{II}}$  peuvent donc être obligatoires pour obtenir une certaine activité catalytique, comme observé avec  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4]$  (Figure 112). Comme vu dans la première partie de



ce manuscrit, nous avons rapporté que l'accès au degré d'oxydation zéro pour le fer était nécessaire pour réaliser des couplages croisés aryle-(hétéro)aryle efficaces à l'aide de chlorure d'hétéroaryle difficiles à réduire en tant qu'électrophiles. Dans ce cas, le mécanisme de couplage est assuré par une séquence biélectronique  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ .<sup>172</sup>

Un contrôle efficace de la distribution des degrés d'oxydation du fer et de l'évolution de celle-ci lors du processus réactionnel est donc un paramètre primordial pour assurer le succès du couplage. La réduction à des degrés d'oxydation inférieurs à +II peut généralement se produire dans un contexte de couplage croisé par évolution réductrice de plusieurs espèces transmétallées  $\text{R}_n[\text{Fe}]$ , telles que des *ate*-complexes anioniques (Figure 111 et Figure 112), ou d'intermédiaires neutres tels que  $[(\text{SciOPP})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ph})_2]$ , qui donne finalement le complexe mononucléaire  $[(\text{SciOPP})\text{Fe}^0(\eta^6\text{-PhPh})]$ .<sup>100</sup>

Dans ce contexte, il a été montré que des espèces ferreuses quaternaires se formaient lorsqu'un rapport  $\text{R}-[\text{M}] : \text{Fe}$  est élevé. Ces espèces comportant une partie dianionique formelle  $[\text{R}_4\text{Fe}^{\text{II}}]^{2-}$  sont obtenues par transmétallation de 4 équiv. de nucléophile  $\text{R}-[\text{M}]$  sur la source de fer. Comme en témoignent les rares exemples de telles espèces structurellement caractérisées par les groupes de Shilov et Fürstner ( $\text{R} = \text{Me}$ ,<sup>76</sup> ou 2-naphtyl<sup>87</sup>; Figure 119), la quaternisation peut s'opérer grâce à la présence d'un cation  $[\text{M}]^{n+}$  dans la deuxième sphère de coordination du fer (le cation  $\text{Li}^+$  dans ces exemples). Ceci conduit à une diminution de la pression de charge, la densité négative au fer étant contrebalancée par la présence de  $[\text{M}]^{n+}$ .

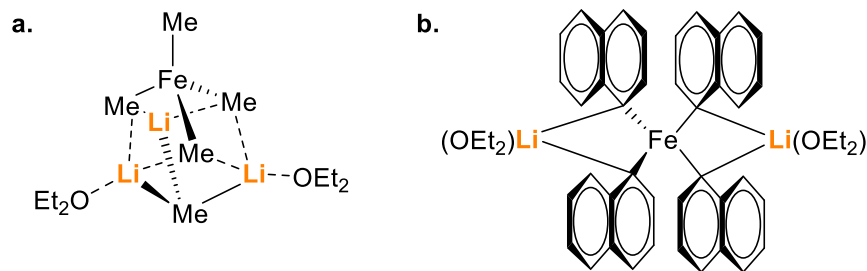


Figure 119 : Exemples d'espèces multimétalliques structurellement caractérisées contenant un fragment  $[\text{R}_4\text{Fe}^{\text{II}}]^{2-}$  quaternaire :  $\text{R} = \text{Me}$  (Fürstner, a.) ;  $\text{R} = 2\text{-naphtyl}$  (Shilov, b.).

Ces complexes multimétalliques quaternaires  $\text{Fe}/[\text{M}]$  sont beaucoup plus insaisissables que leurs analogues tris-coordinés mono-anioniques  $[\text{R}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ , et évoluent facilement vers des espèces complexes de fer réduit. Inspirés par ces résultats, le laboratoire a mis en évidence au moyen de calculs DFT que la quaternisation de  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  en l'espèce bimétallique pontée  $\mu(\text{Ph},\text{Ph})-(\text{Fe}^{\text{II}},\text{Mg}^{\text{II}})$   $[\text{Ph}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Mg}^{\text{II}}\text{Br}(\text{THF}))]^-$  était thermiquement favorisé.<sup>121</sup> Plus important encore, cela a également conduit à une diminution de la barrière d'élimination réductrice de  $\text{Ph}-\text{Ph}$ , les deux anions phényles terminaux non pontés dans  $[\text{Ph}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MgBr}(\text{THF}))]^-$  étant plus facilement éliminés que dans  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  (respectivement  $13,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  barrière calculée, vs  $16,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , Figure 120).

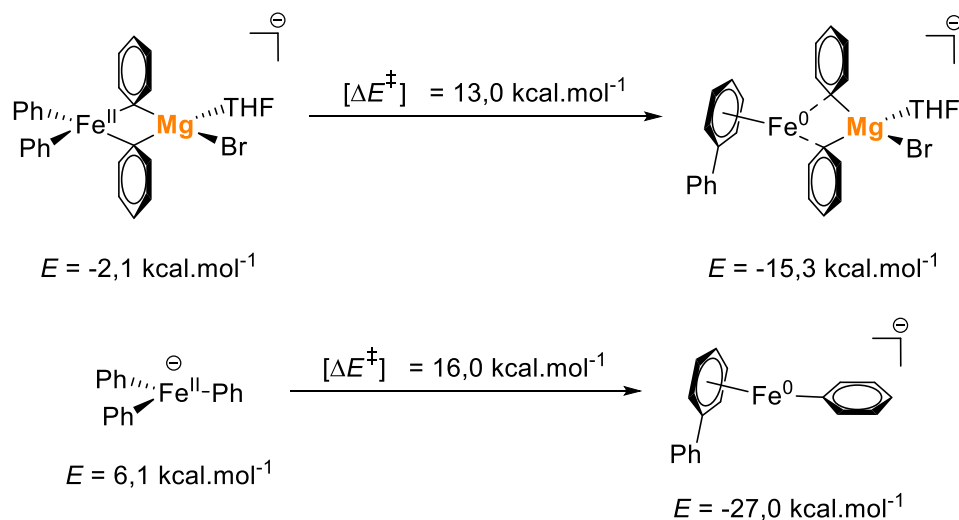


Figure 120 : Calculs DFT de l'évolution de la barrière d'élimination réductrice de Ph-Ph à partir de  $[\text{Ph}_4\text{Fe}^{\text{II}}.(\text{Mg}^{\text{II}}\text{Br}(\text{THF}))]^-$  ou  $[\text{Ph}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ .

Ainsi, l'effet de l'introduction du cation  $\text{Mg}^{\text{II}}$  dans la sphère de coordination de espèce  $[\text{Ph}_4\text{Fe}^{\text{II}}.(\text{Mg}^{\text{II}}\text{Br}(\text{THF}))]^-$  contraste fortement avec les systèmes rapportés par Nakamura ou Bedford (Figure 115.b. ou c.), où la coordination ambiphile d'un sel  $[\text{M}]-\text{X}$  à un composé  $\text{R}-[\text{Fe}]$  conduit à la stabilisation de la sphère de coordination de ce dernier, empêchant les multiples transmétalements et l'élimination réductrice des ligands Ar pontants (Figure 115.c.).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Neidig sur la stabilisation du complexe dinucléaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ph}_2(\mu\text{-Ph})]_2^{2-}$  par le cation saturé  $[\text{Mg}(\text{NMP})_6]^{2+}$ , et suggèrent que l'évolution facile des espèces ferreuses vers les complexes réduits (tels que les modèles  $[\text{Fe}_4(\mu\text{-Ph})_6(\text{THF})_4]$  ou  $\text{Fe}^0$  mononucléaires discutés dans la Figure 120) nécessitent la présence de cations  $\text{Mg}^{\text{II}}$  insaturés.

Bien que les mécanismes précis de l'évolution de ces adduits bimétalliques  $\text{Fe}/[\text{M}]$  vers des degrés d'oxydation inférieurs ne soient pas encore clairs, les résultats susmentionnés suggèrent fortement que le cation  $[\text{M}]^{n+}$  peut jouer un rôle central dans la cinétique du processus de réduction. La nature du degré d'oxydation actif dans les couplages catalysés par le fer étant fortement dépendante des réactifs impliqués, une compréhension mécanistique plus approfondie de ces modèles de réduction pourrait fournir des lignes directrices précieuses pour la conception de catalyseurs appropriés pour les couplages nécessitant de faibles états d'oxydation du fer.

### 3.6 Perspectives et conclusions

Les résultats présentés au cours de ce chapitre bibliographique nous montrent que la compréhension de l'effet synergique apporté par la paire  $\text{Fe}/[\text{M}]^{n+}$  dans un processus de couplage croisé nécessite encore beaucoup d'études mécanistiques. Ces travaux récents nous permettent de tirer des conclusions générales sur les effets bénéfiques de cette synergie mais également dans un

## Deuxième partie

aspect de perspective, comme gouverner et prédire la formation de cet effet coopératif grâce à un design rationnel de ligand.

Les effets synergiques de la paire  $\text{Fe}/[\text{M}]^{n+}$  contribuent drastiquement à la faisabilité et à la sélectivité de chacune des étapes élémentaires du cycle de couplage. Par exemple, la présence de cations  $[\text{M}]^{n+}$  peut amorcer la formation d'espèces capables d'initier une étape de transmétallation qui ne serait pas possible autrement. Cela peut s'avérer être une contribution inestimable pour les systèmes dont l'étape de transmétallation est difficile (ce qui est généralement le cas lorsque des nucléophiles à base de silicium ou de bore sont utilisés).

Il a également été montré que l'introduction de cations  $[\text{M}]^{n+}$  dans la deuxième sphère de coordination du fer peut ouvrir la porte à des voies réductrices. Les intermédiaires organofer(II) peuvent par exemple subir une réduction vers les degrés inférieurs ( $\text{Fe}^{\text{I}}$ ,  $\text{Fe}^0$ ). À l'inverse, l'activation ambiphile des intermédiaires organofers(II) par des sels  $[\text{M}]-\text{X}$  peut saturer la sphère de coordination du fer et ainsi gêner les voies réductrices.

Plusieurs exemples d'effets synergiques  $\text{Fe}/[\text{M}]^{n+}$  rapportés jusqu'à présent dans la littérature sur le couplage croisé et étayés par des données mécanistiques préliminaires suggèrent que le cation  $[\text{M}]^{n+}$  est structurellement impliqué dans la deuxième sphère de coordination du fer. Ce schéma de coordination peut être favorisé du point de vue enthalpique et entropique par le choix judicieux de ligand pour le fer et le cation  $[\text{M}]^{n+}$ . Pour ce faire, plusieurs stratégies peuvent être envisagées :

- L'utilisation d'additifs pontants neutres ou anioniques (par exemple, des anions halogénures ou chalcogénures) pour assurer la proximité spatiale  $\text{Fe}/[\text{M}]$ . La réactivité des centres métalliques est ainsi modulée par l'utilisation de ligands courants pour de tels systèmes, tels que  $(\text{P}^{\wedge}\text{P})$  ou  $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ .
- L'utilisation de ligands polydentés pour tirer le meilleur parti de cette double coordination  $\text{Fe}/[\text{M}]$ . Celle-ci reste jusqu'à présent inexplorée dans le domaine des couplages croisés. Cela conduirait à la formation *in situ* d'espèces réactives intramoléculaires bimétalliques  $\text{Fe}/[\text{M}]$ ; du fait de leur bonne affinité pour le fer et le cation  $[\text{M}]^{n+}$ , les plateformes chélatantes polydentées à base de phosphore ou d'azote apparaissent comme de bons candidats de départ.

Les études dans ce domaine démontrent ainsi plus spécifiquement le rôle clé joué par les cations des groupes principaux dans les étapes élémentaires du processus de couplage. Ils deviennent de part ce fait des acteurs incontournables de la transformation catalytique globale.

Loin d'être des ions spectateurs, ces cations  $[\text{M}]^{n+}$  (apportés par le nucléophile  $\text{R}-[\text{M}]$  ou un additif externe) fournissent un outil précieux pour diriger la réaction de couplage croisé. Il ne fait aucun doute qu'une utilisation rationnelle des sels du groupe principal en tant qu'additifs dans de tels systèmes peut être une stratégie synthétique bon marché et éco-responsable.

## Chapitre 4 – Les cations alcalins, un additif puissant dans les réactions d'activation C–H ferrocatalysées

Ce chapitre fait l'objet d'une publication soumise à *JACS Au* en août 2023 – Vincent Wowk, Alexis Bauer, Aleksa Radovic, Lise-Marie Chamoreau, Michael L. Neidig, Guillaume Lefèvre

### 4.1 L'activation de liaisons C–H, un défi majeur du XXI<sup>e</sup> siècle

La métallation des liaisons C–H par les métaux de transition (MT) est une transformation extrêmement importante en chimie organométallique. L'activation catalytique de ces liaisons était un sujet de recherche difficile à réaliser au début des années 1990. De nos jours, cette méthode est devenue une voie de synthèse standard pour la formation de nouvelles liaisons C–C et C–hétéroélément.<sup>173</sup>

L'utilisation d'hydrocarbures dans ces processus de métallation est une alternative aux nucléophiles des groupes principaux (par exemple RMgX, RZnX, RLi, ...) comme réactifs de transméallation.<sup>174</sup> Cette initiative est bien plus éco-responsable car elle répond à la notion d'économie d'atome (deuxième principe de la chimie verte).

Ce type de transformation conduit à la formation d'espèces très réactives donc difficiles à étudier. Cependant, de tels composés sont des intermédiaires clés dans de nombreuses réactions classiques telles que les couplages croisés, les carbométallations, les additions électrophiles, etc. Afin d'obtenir des informations sur les mécanismes impliqués dans ces transformations, une bonne compréhension de la formation de ces composés est alors primordiale.

Les procédés catalytiques reposant sur une étape de métallation C–H avec un métal de transition nécessitent généralement que cette liaison soit transformée en un intermédiaire C–[MT] à chaque étape du cycle catalytique. Parmi cette variété d'espèces organométalliques, les composés organofer avec des liaisons C–Fe bien définies ont suscité un intérêt particulier au cours des dernières décennies (Figure 121).

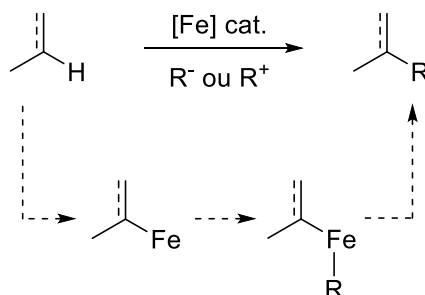


Figure 121 : Schéma général de l'activation de liaison C–H catalysée par le fer.

Grâce à tous les avantages énumérés au début de ce manuscrit, les catalyseurs au fer se sont avérés des candidats attrayants pour ce type d'application synthétique car ils constituent une alternative durable et bon marché par rapport aux métaux nobles.<sup>175</sup>

Cependant, la formation de composés organofer bien définis est encore particulièrement difficile en raison de l'instabilité intrinsèque de la liaison C–Fe. En effet, selon le degré d'oxydation du fer, les liaisons C–Fe peuvent subir un clivage homolytique rapide,<sup>94</sup> mais également des éliminations réductrices à deux électrons qui se produisent facilement à partir de complexes multicoordinés  $R_n[Fe^{II}]$ .<sup>121,176</sup> Pour cette raison, une analyse mécanistique fine des schémas de réactivité suivis par de telles espèces est une question délicate.<sup>177,178</sup>

## 4.2 État de l'art sur la génération des liaisons C–[Fe]

Afin de générer ces liaisons C–Fe, la littérature décrit deux stratégies bien distinctes qui peuvent être adoptées à partir d'hydrocarbures. Ces deux méthodes sont principalement appliquées aux liaisons  $C_{sp^2}$ –H et plus particulièrement aux dérivés aromatiques.

### 4.2.1 Ferration de la liaison C–H par déprotonation

Cette première méthode repose sur une ferration directe de la liaison C–H. Celle-ci est déprotonée à l'aide d'une base appropriée au niveau d'un ion de fer jouant le rôle d'acide de Lewis (Figure 122). Cette méthode de génération de la liaison C–Fe est principalement utilisée en couplage croisé.

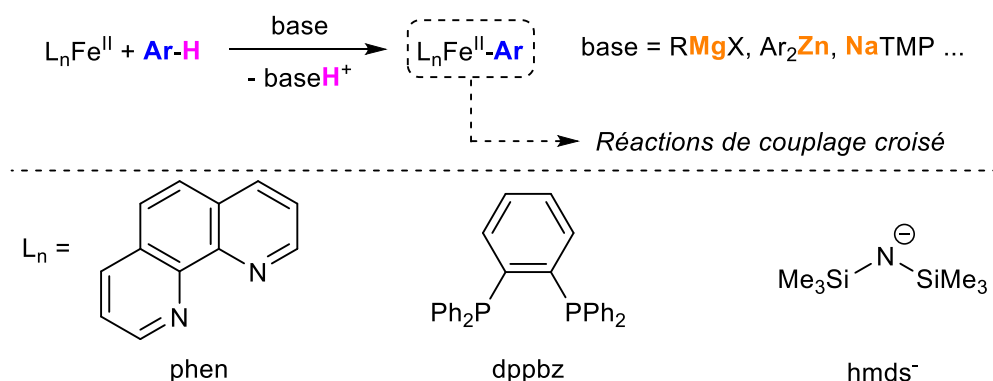
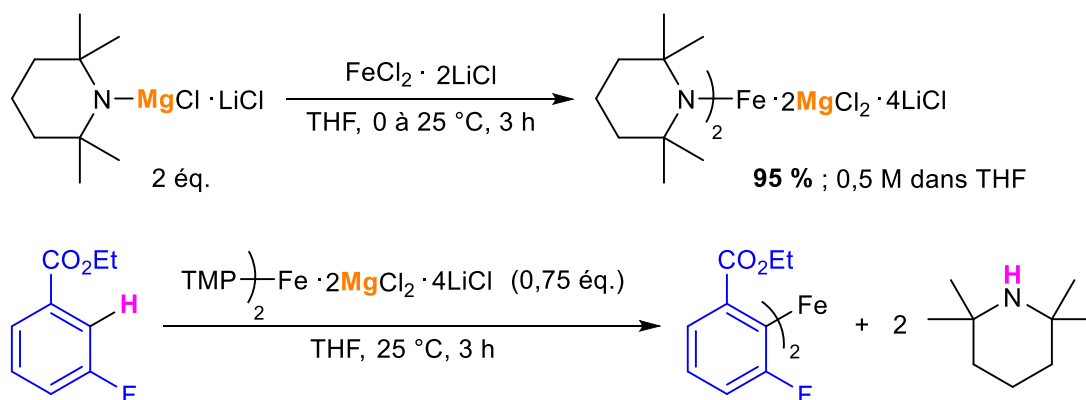


Figure 122 : Ferration directe de la liaison C–H par déprotonation.

Dans la littérature, plusieurs ferrations directes par déprotonation ont été rapportées au cours des quinze dernières années. Nous pouvons citer les travaux de Knochel qui en 2009 mentionne la formation d'organofers  $Ar_2Fe$  utilisant  $[Fe^{II}(TMP)_2] \cdot 2MgCl_2 \cdot 4LiCl$  ( $TMP = 2,2,6,6$ -tétraméthylpipéridine) comme base. Cette même base est formée par addition de 2 équiv. de  $TMP-MgCl \cdot LiCl$  sur  $FeCl_2 \cdot 2LiCl$  (Figure 123).<sup>179</sup> Malheureusement, cette voie souffre de la nécessité de groupements directeurs (halogènes, carboxyles, nitriles, ...) pour favoriser la déprotonation en ortho de ce dernier.

Figure 123 : Ferration dirigée d'arène et formation d' $\text{Ar}_2\text{Fe}$  développées par Knochel en 2009.

Nakamura a également rapporté dans cette période le premier couplage croisé aryle-aryle ferrocatalysé impliquant l'activation d'une liaison C–H. La déprotonation de la liaison  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$  est réalisée par un organozinc formé *in situ* à l'aide de  $\text{PhMgBr}$  et d'une source de  $\text{Zn}^{\text{II}}$ . Le catalyseur de fer est associé à la 1,10-phénanthroline (Figure 18, Introduction générale).<sup>60</sup>

De la même manière, Neidig et Ackermann ont démontré que l'activation  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$  de dérivés triazoles au niveau d'un intermédiaire  $\text{Fe}^{\text{II}}$  suivie d'un couplage croisé peut être réalisée par la combinaison  $\text{Ar}_2\text{Zn}$  (formé *in situ*)/ $\text{dppbz}$  (Figure 124).<sup>180</sup> Cependant, ce type de couplage souffre à la fois de la nécessité de groupes directeurs et plus particulièrement d'atome d'azote pour orienter la fonctionnalisation mais également de l'utilisation d'un oxydant sacrificiel afin de régénérer le catalyseur de fer.

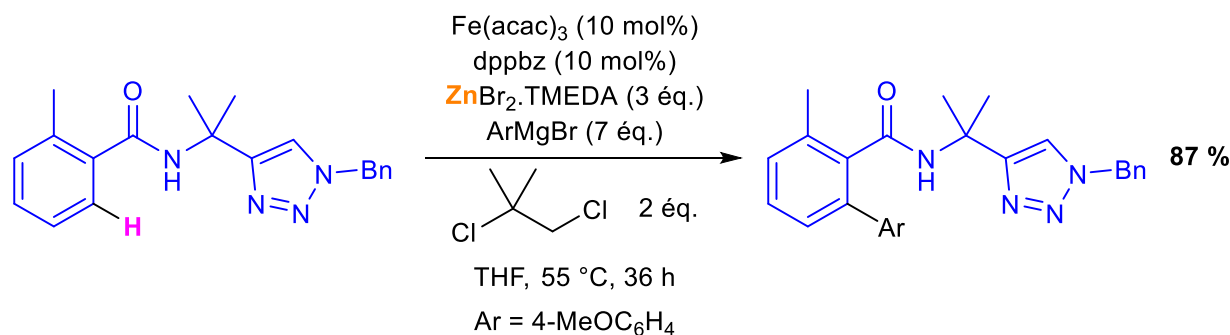


Figure 124 : Couplage croisé développé par Ackermann en 2014 et mécanisme rapporté par Neidig en 2019 impliquant la ferration par déprotonation de composés triazoles.

Récemment, le groupe de Hevia a rapporté un des premiers exemples de ferration non dirigée d'arènes non activés (benzène ou toluène) à l'aide de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hmds})_2]$  ( $\text{hmds}^- = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ ) et  $\text{NaTMP}$  qui se repose sur un effet coopératif entre les cations  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Na}^{\text{I}}$  (Figure 125).<sup>181</sup> En effet, bien que les produits isolés soient formellement le résultat d'un échange  $\text{Fe}\text{--H}$ , les calculs théoriques développés indiquent que les substrats aromatiques subissent un échange  $\text{Na}\text{--H}$  suivi d'une transmétallation intramoléculaire rapide vers le fer, stabilisant ainsi le fragment aryle ou benzyle nouvellement généré.

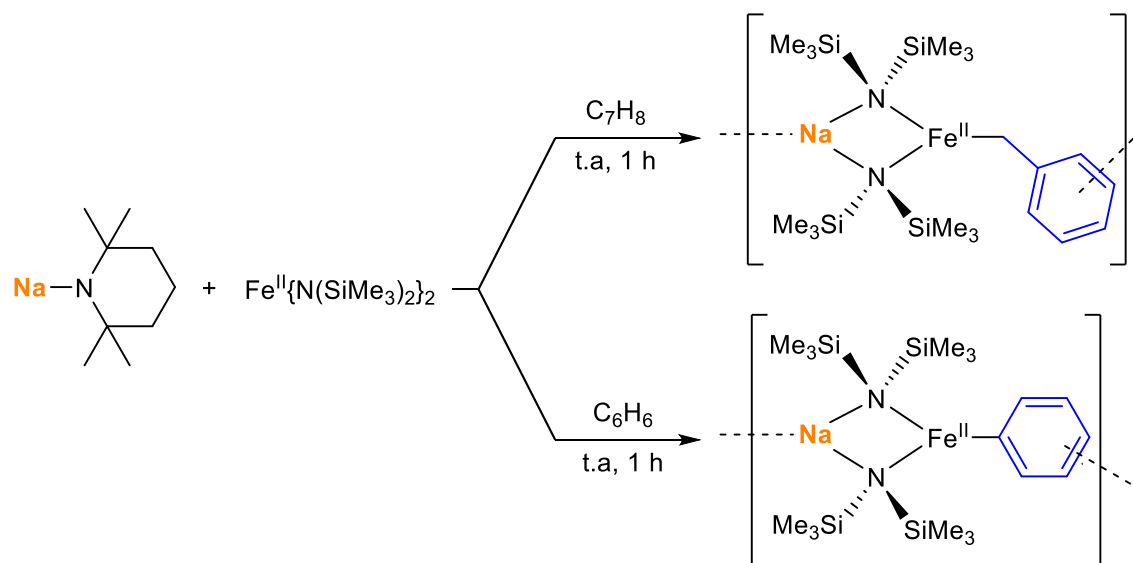


Figure 125 : Ferration non dirigée d'arènes non activés et effet coopératif entre le fer et le cation  $[\text{M}^{n+}]$  développés par Hevia en 2021.

#### 4.2.2 Ferration de la liaison C–H par insertion oxydante

Cette seconde stratégie consiste en la ferration de la liaisons C–H par insertion oxydante d'un complexe de  $\text{Fe}^0$ . Celle-ci entraîne la formation d'espèces hétéroleptiques nommées hydrures de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Dans cette optique, les complexes de  $\text{Fe}^0$  tetracoordinés par des phosphines de type  $[\text{Fe}^0(\text{P})_4]$  ou  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  dans lesquels (P) et  $(\text{P}^{\wedge}\text{P})$  représentent respectivement un ligand tri(alkyl)phosphine ( $\text{PMe}_3$ ) et 1,2-bis(dialkyl/aryl-phosphino)éthane (dmpe, depe, dppe, ...) ont été étudiés (Figure 126). Ces composés  $\text{Fe}^0$  sont généralement des intermédiaires hautement instables qui se décomposent rapidement en solution. De plus, ils sont extrêmement difficiles à isoler en raison du centre  $\text{Fe}^0$  fortement insaturé et prompt à s'agréger en NPs, ce qui rend ces composés hautement réactifs.

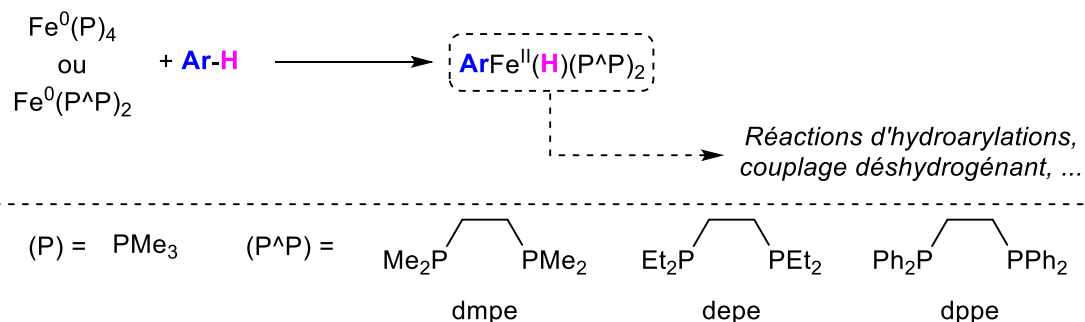


Figure 126 : Ferration de la liaison C–H par insertion oxydante d'un complexe de  $\text{Fe}^0$ .

L'observation de l'addition oxydante intramoléculaire de liaisons  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  à l'aide d'un centre de fer réduit est antérieure aux exemples bien connus réalisés avec de l'iridium souvent cités comme le lancement du domaine.<sup>182,183</sup> Le tout premier exemple d'activation C–H par la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  a été rapporté par le groupe de Hata en 1968. Il correspond au transfert d'hydrogène intramoléculaire

ligand-métal induit photochimiquement dans  $[\text{Fe}^0(\text{dppe})_2]$ , qui avait été obtenu sous irradiation UV à partir du complexe d'éthylène correspondant  $[\text{Fe}^0(\text{dppe})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (Figure 127).<sup>184</sup>

A la fin des années 70, Tolman et Ittel vont grandement exploiter la réactivité des complexes  $[\text{Fe}^0(\text{dppe})_2]$  et  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ . Ce dernier est généré *in situ* par élimination réductrice du naphthalène (NpH) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})(2\text{-Np})(\text{dmpe})_2]$  (Figure 128.a1.). Les additions oxydantes des liaisons  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$  de plusieurs dérivés de l'acétylène mais également certaines liaisons  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  d'hétéroarènes, d'aldéhydes et d'alcènes ont pu être réalisées (Figure 128.b1. et Figure 128.b2.).<sup>185,186,187,188</sup>

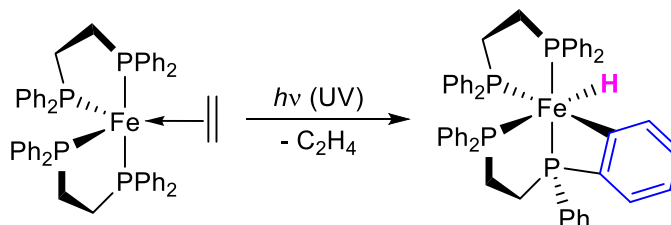


Figure 127 : Premier exemple d'activation C-H par la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  rapporté par Hata en 1968.

Au cours des deux décennies suivantes, le groupe de Field va essentiellement corroborer ces études en reproduisant les résultats obtenus par Hata et Tolman. Ils vont étendre la façon de former l'intermédiaire  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ , à savoir par la libération de petite molécule comme du dihydrogène ou de l'éthane à partir de précurseurs  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{R})(\text{R}')(\text{dmpe})_2]$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$  ou  $\text{Me}$ ) activés photochimiquement (Figure 128.a2.). Il s'agit de la même méthode que celle réalisée par Morris en 1982 sur le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2(\text{dppe})_2]$ .<sup>189</sup> La capacité de  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  à s'insérer dans les liaisons  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  du benzène et de ses dérivés ainsi que de certains alcènes ne fait que se confirmer (Figure 128.b2.).<sup>190,191</sup> À ce jour, très peu d'espèces observées à la suite de cette insertion ont pu être isolées et la majorité d'entre elles ont seulement été caractérisées par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ .<sup>192,193</sup>

Le groupe de Tolman a par la même occasion montré que les complexes  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  peuvent activer facilement les liaisons  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  lorsqu'ils réagissent avec l'acétonitrile, le propanedinitrile, l'acétone ou l'acétate de méthyle (Figure 128.b3.).<sup>187</sup> Baker et Field sont même allés plus loin à la fin des années 1980, et au début des années 1990. Ils ont démontré que l'addition oxydante de  $\text{Fe}^0$  à des liaisons C-H purement aliphatiques était réalisable.

Le complexe  $[\text{Fe}^0(\text{depe})_2]$  est ainsi capable de subir un transfert intramoléculaire d'hydrogène à partir du groupe éthyle du ligand diphosphine vers le centre métallique,<sup>194</sup> formant ainsi un ferracycle rappelant le produit d'activation C-H intramoléculaire obtenu à partir de l'intermédiaire  $[\text{Fe}^0(\text{dppe})_2]$  cité à la Figure 127. Le complexe  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  quant à lui effectue l'addition oxydante du pentane et active même la liaison C-H du méthane, à des températures aussi basses que  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  et  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  respectivement (Figure 128.b3.).<sup>195,196</sup> Ainsi, grâce à sa très grande réactivité, la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  fait partie des candidats idéaux pour réaliser des transformations catalytiques d'activation C-H. Son implication en tant que catalyseur a donc été sondée aux cours des vingt-cinq dernières années.



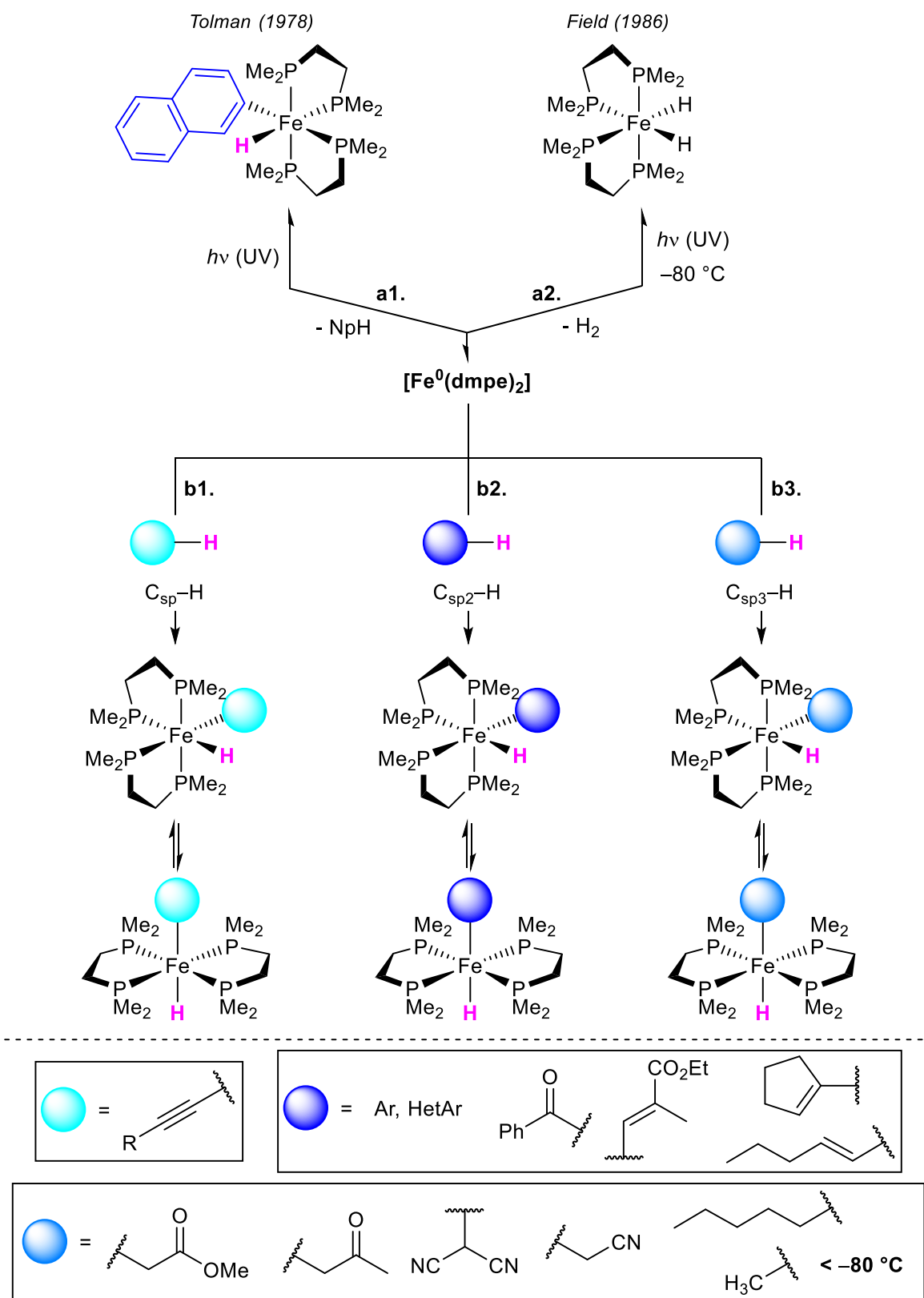


Figure 128 : Générations et exploitations stœchiométriques de [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] vis-à-vis de différentes hybridations de la liaison C–H rapportées par Tolman/Ittel et Baker/Field.

La forte réactivité de la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{P}^\wedge\text{P})_2]$  lui a permis de participer à de nombreuses réactions d'activation C–H stœchiométriques impliquant des atomes de carbone d'hybridations variées. Cependant, il aura fallu attendre plus de 40 ans avant de lui trouver une application catalytique. Le groupe de Darcel et Bontemps a démontré en 2015 que  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  généré *in situ* était un catalyseur efficace pour le couplage déshydrogénant des liaisons  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$  et B–H afin d'accéder à divers arylpinacolboranes (Figure 129).<sup>197</sup>

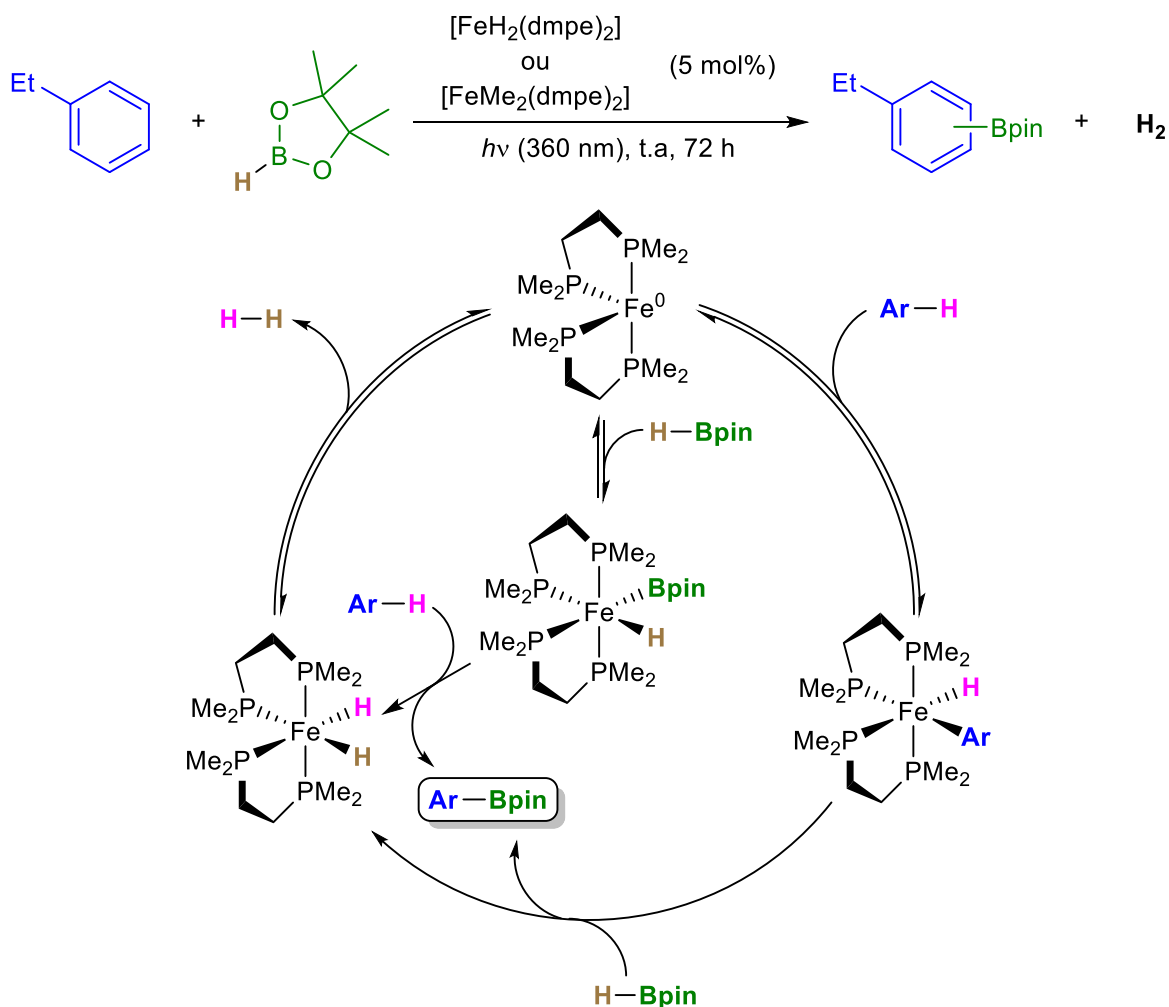


Figure 129 : Borylation d'arènes catalysée par  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ , développée par Darcel et Bontemps en 2015.

Très récemment, le groupe de Thomas a mis en évidence l'échange isotopique de l'hydrogène (EIH) entre des alcènes ou des arènes avec  $\text{CD}_3\text{OD}$ .<sup>193</sup> Dans ce dernier cas,  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  est généré à partir du précurseur  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  en présence de pinacolborane (pinBH) ou de méthanol (MeOH) et de tert-butanolate de sodium ( $^t\text{BuONa}$ ), via  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2(\text{dmpe})_2]$  sous irradiation à la lumière bleue (Figure 130).

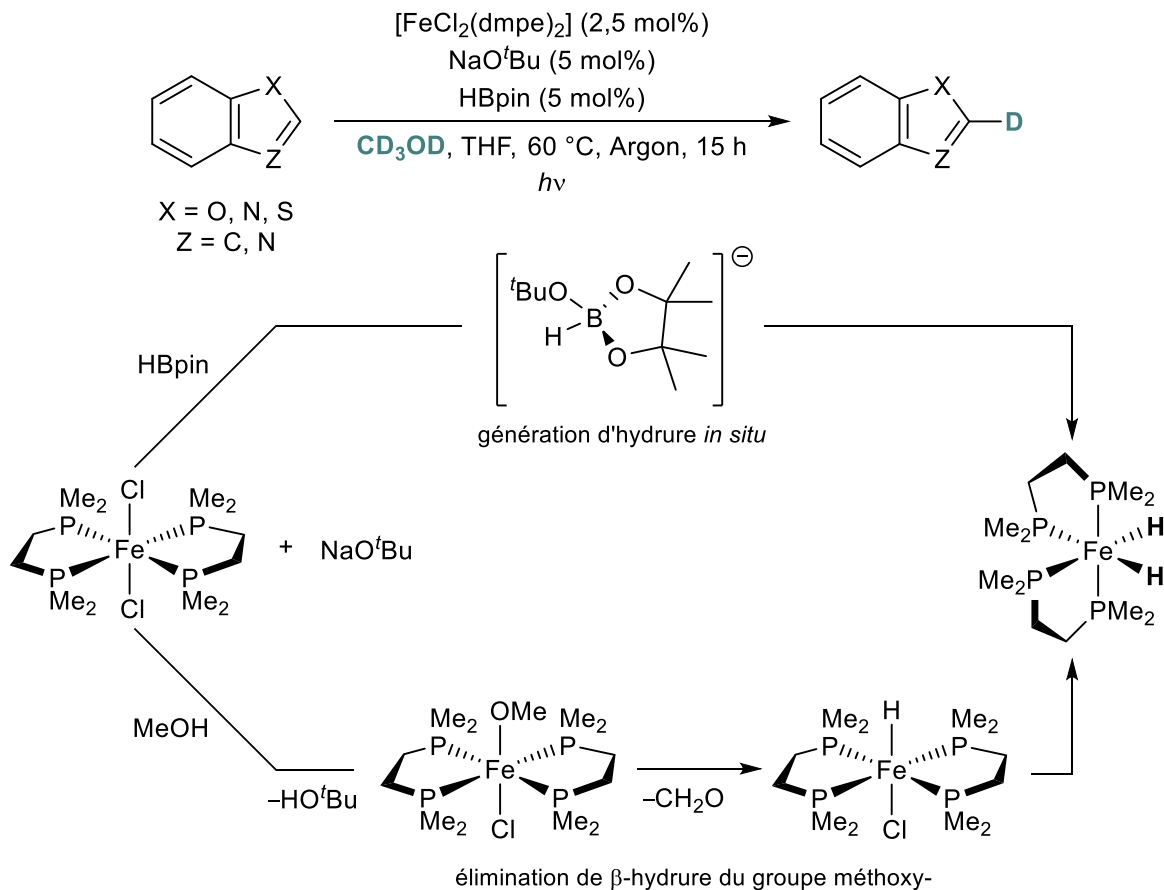
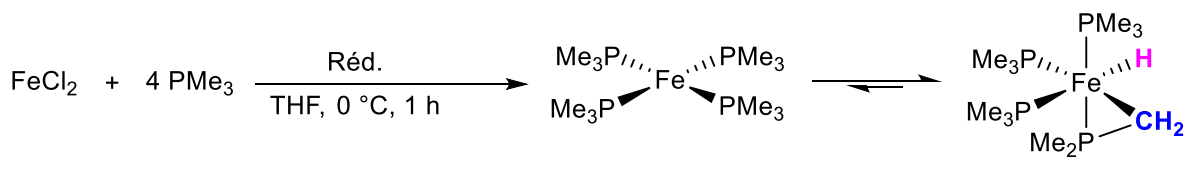


Figure 130 : Échange isotopique de l'hydrogène catalysé par  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  en présence de  $\text{CD}_3\text{OD}$  développé par Thomas en 2022.

En ce qui concerne la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{P})_4]$ , le premier exemple d'activation C–H a été rapporté par le groupe de Karsch en 1977. Il s'agit encore une fois d'un transfert d'hydrogène intramoléculaire entre le ligand et le métal dans  $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_4]$ . Celui-ci a pu être obtenu par réduction de  $\text{FeCl}_2$  dans du THF en présence d'un excès de triméthylphosphine (Figure 131).<sup>198,199</sup>



Réd. = Na, K, Mg, *n*-BuLi,  $\text{Li}_2\text{CH}_2$

Figure 131 : Synthèse et activation C–H de la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{P})_4]$  rapportées par Karsch en 1977.

Comme pour  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$ ,  $[\text{Fe}^0(\text{P})_4]$  s'est avéré promouvoir efficacement l'insertion ortho-dirigée stœchiométrique dans les liaisons  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ .<sup>200</sup> Et comme pour  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ , il aura fallu plus de 40 ans pour que  $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_4]$  présente une activité catalytique. Plusieurs groupes tels que ceux de Kakiuchi et Ackermann ont utilisé  $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_4]$  comme catalyseur pour l'ajout de liaisons  $\text{Ar}\text{--H}$  sur des alcènes<sup>201</sup>

et allènes<sup>202</sup> ou l'homoallylation d'arylcétones à l'aide de dérivés du méthylidèncyclopropane (Figure 132).<sup>203</sup>

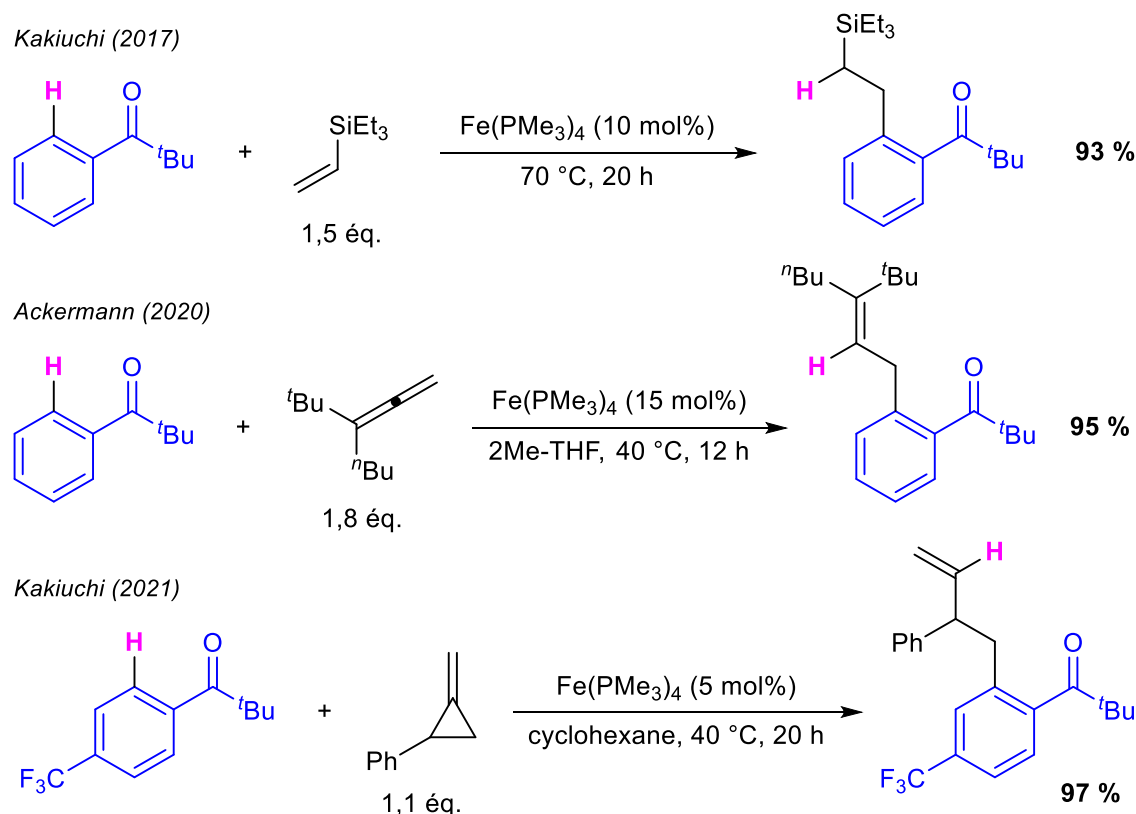


Figure 132 : Application catalytique de  $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_4]$  sur des composés vinyliques.

La génération *in situ* et la réactivité de  $[\text{Fe}^0(\text{P})_4]$  ou  $[\text{Fe}^0(\text{P}^\wedge\text{P})_2]$  vis-à-vis des liaisons C–H illustre donc bien l'importance des espèces organofer à faible valence pour ce type de procédé ferrocatalysé. Les deux voies d'activation de liaison  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$  décrites ci-dessus (Figure 122 et Figure 126) conduisent à des intermédiaires arylfer (II) bien différents. Dans le premier cas, l'atome d'hydrogène issu de la liaison  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$  agit comme un proton  $\text{H}^+$  piégé par un partenaire basique, et n'est pas transféré sur le produit final (Figure 125). À l'inverse, dans le second cas, cet atome d'hydrogène donne un hydrure  $\text{H}^-$  lié au fer, la réduction formelle à deux électrons de la liaison  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$  étant assurée par le couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ . Cela conduit à d'éventuelles transformations catalytiques dans lesquelles à la fois le groupe Ar et l'atome H sont transférés sur une cible appropriée (Figure 132).

Ces deux stratégies nécessitent généralement des précurseurs de fer radicalement différents et sont extrêmement sensibles aux effets de ligands. De plus, la génération de précurseurs efficaces pour  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  nécessite la synthèse préalable en plusieurs étapes et la purification de complexes extrêmement sensibles à l'air tels que  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{R})_2(\text{dmpe})_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) ou  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})(2\text{-Np})(\text{dmpe})_2]$ , ce dernier étant formé par réduction de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  par le naphthaléniure de sodium ( $\text{NaNp}$ ).<sup>186</sup>

Dans cette partie du manuscrit, nous étudions l'implication des contre-cations des groupes principaux utilisés sous formes de sels en tant qu'additifs dans les mécanismes de couplage en catalyse au fer. Comme vu précédemment un effet coopératif entre le cation  $[M]^{n+}$  et le fer peut avoir lieu afin de réaliser l'activation de liaisons C–H et la formation de liaisons C–Fe. La plateforme  $[Fe^0(P^AP)_2]$  a également prouvé toute son efficacité vis-à-vis des liaisons  $C_{Ar}$ –H. Dans cette optique, nous nous sommes penchés sur l'effet du contre-cation  $[M]^{n+}$  lors de l'activation de liaisons  $C_{Ar}$ –H par la plateforme  $FeX_2(P^AP)_2$  en présence de  $M(hmds)$  ( $M = Li, Na, K$ ) comme source de cation  $[M]^{n+}$ . La réactivité du composé  $Ar$ –Fe ainsi formé en présence du cation  $[M]^{n+}$  dans divers procédés catalytiques a également été investiguée.

### 4.3 Études expérimentales : le rôle du cation $[M]^{n+}$ sur la spéciation des espèces métalliques

#### 4.3.1 Choix du précurseur de fer

Pour réaliser cette étude, la question de la nature du précurseur de fer s'est d'abord posée. Comme explicité dans la section précédente, les précurseurs pour la formation de  $[Fe^0(P^AP)_2]$  sont généralement des composés sensibles avec des voies de préparation bien souvent délicates. Afin d'éviter ces problématiques, nous avons choisi d'utiliser directement  $[Fe^II X_2(P^AP)_2]$  ( $X =$  ion halogénures) qui est habituellement le complexe de départ pour la synthèse des précurseurs  $[Fe^II(R)_2(P^AP)_2]$  ( $R = H, Me$ ). Celui-ci semble être le bon candidat car il répond parfaitement au cahier des charges imposé. En effet, sa synthèse s'effectue en seulement une étape faisant réagir un sel de  $Fe^{II}$  de type  $FeX_2$  avec 2 équiv. de diphosphine et il présente une excellente stabilité vis-à-vis de l'oxygène (plus d'un mois sans aucune influence sur ses performances en catalyse).<sup>193</sup>

Pour le choix de la diphosphine, après l'étude de la littérature, la 1,2-bis(diméthylphosphino)éthane (dmpe) a été retenue. Elle présente des groupements alkyles permettant la stabilisation de l'espèce réduite  $[Fe^0(P^AP)_2]$  et ne possède pas d'atome d'hydrogène susceptible de réaliser un transfert intramoléculaire du ligand vers le centre métallique et d'ainsi piéger le potentiel  $[Fe^0(P^AP)_2]$  formé *in situ*.

Le complexe  $[Fe^II Cl_2(dmpe)_2]$  (**1**) a donc été sélectionné pour réaliser toutes les expériences qui vont suivre. Sa synthèse a été réalisée en s'inspirant des procédures décrites par Chatt et Girolami (voir partie expérimentale).<sup>204,205</sup> Celui-ci se présente sous la forme d'une poudre cristalline vert émeraude et possède un signal caractéristique dans le benzène-*d*6 à  $\delta = 59,03$  ppm (singulet) en RMN du phosphore (Figure 133). RMN  $^{31}P$  utilisable car il s'agit d'un complexe diamagnétique.

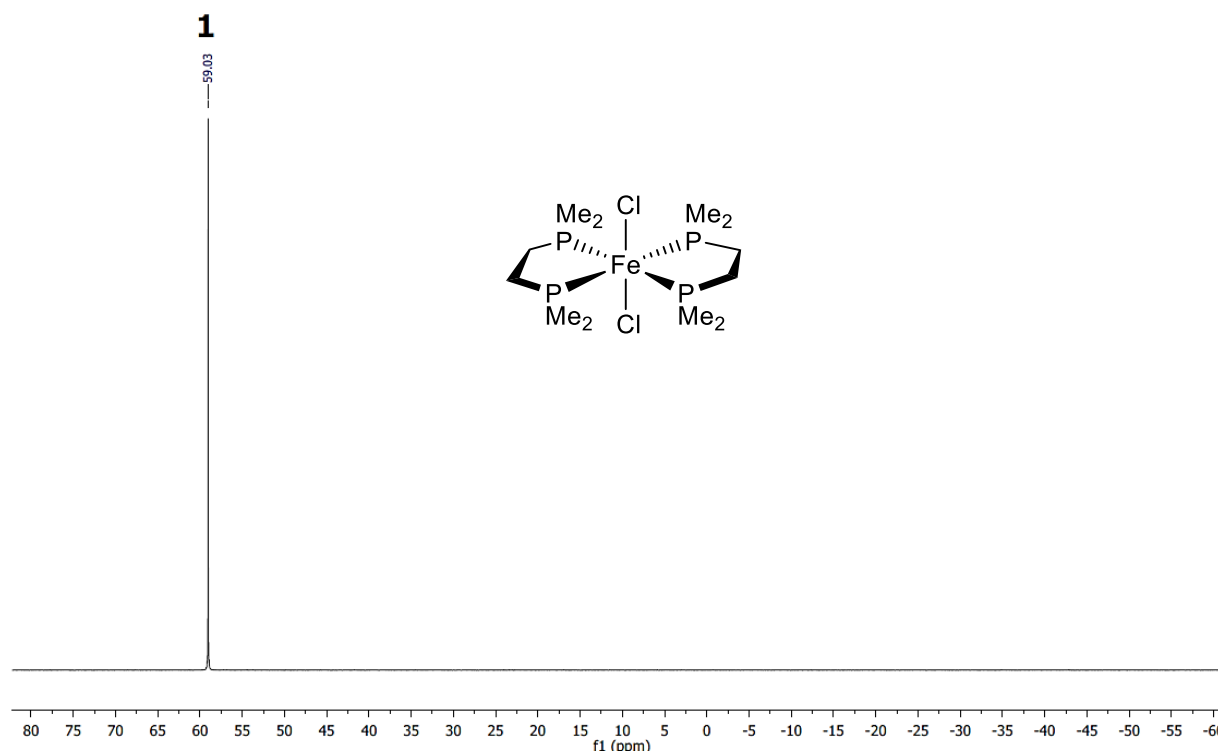


Figure 133 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  (1).

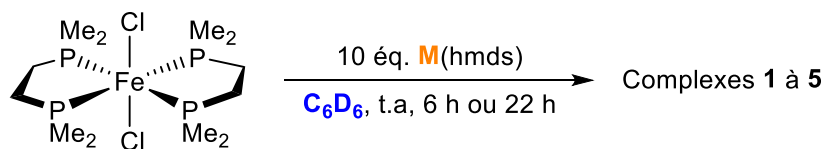
Une fois la synthèse du précurseur de fer réalisée, l'étude de la réaction entre ce dernier est une base alcaline type  $\text{M}(\text{hmds})$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) a pu être effectuée.

#### 4.3.2 Spéciation réalisée à température ambiante

Dans un premier temps, le traitement de **1** par  $\text{M}(\text{hmds})$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) à température ambiante a été réalisé et l'évolution de la réaction a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ . Une distribution d'espèces a pu être observée et plusieurs d'entre elles ont été caractérisées (Tableau 4). La quantification des espèces observées a été réalisée en utilisant la triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) comme étalon interne. La spéciation des complexes de fer **2** à **5** a été effectuée conformément à leurs descriptions déjà rapportées dans la littérature (Tableau 5).<sup>186,188,206</sup>

## Deuxième partie

Tableau 4 : Spéciation des complexes 1 à 5 obtenus par addition de 10 équiv. de M(hmds) (M = Li, Na, K) sur **1** à 20 °C dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> : THF (9 : 1) par contrôle RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P.



Entrée	M	t (h)	1	2 <sub>C6D5</sub>	3'	3''	4 <sub>C6D5,D</sub>	5 <sup>-</sup>
1	K	6	0	0	15	3	2	10
2		22	0	0	8	4	3	10
3	Na	6	5	5	25	5	3	2
4		22	0	7	16	8	5	3
5	Li	6	100	0	0	0	0	0
6		22	97	0	0	0	0	2

Le traitement de **1** par 10 équiv. de K(hmds) conduit à la conversion totale de ce dernier après 6 heures (Entrée 1, Tableau 4). Les espèces réduites [Fe<sup>0</sup><sub>2</sub>(dmpe)<sub>5</sub>] (**3'**, 15 %) et [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>3</sub>] (**3''**, 3 %) sont détectées, ainsi que des traces du complexe résultant de l'activation de la liaison C–D, le *trans*-[(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)Fe<sup>II</sup>(D)(dmpe)<sub>2</sub>] (**4<sub>C6D5,D</sub>**, 2 %). Le complexe anionique [Fe<sup>II</sup>(hmds)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**5<sup>-</sup>**, 10 %) est également présent. Ce complexe peut être formé par substitution nucléophile des ions chlorure par un excès d'anion hmds<sup>-</sup>. Une espèce qui contient plusieurs atomes de phosphore est aussi observée (doublet, 61 ppm). Malheureusement, à notre connaissance, aucune donnée RMN concernant cette espèce n'ont été rapportées dans la littérature et cette dernière n'a pas pu être isolée.

Après 22 heures, des résultats légèrement similaires sont observés avec une légère diminution de **3'**, ce qui montre que le processus impliquant K(hmds) est assez rapide (Entrée 2, Tableau 4). La diminution de la quantité de complexe **3'** durant cette période peut s'expliquer soit par une comproportion en **3''** et [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] (**3**) qui peut conduire à **4<sub>C6D5,D</sub>**, soit par une dégradation progressive en espèces paramagnétiques silencieuses en RMN phosphore entraînant la formation d'agrégats complexes de fer. Cette hypothèse peut être confortée par l'étude RPE d'une solution réduite de **1** par Na(hmds) montrant un signal large caractéristique pour des espèces paramagnétiques (Figure 134).

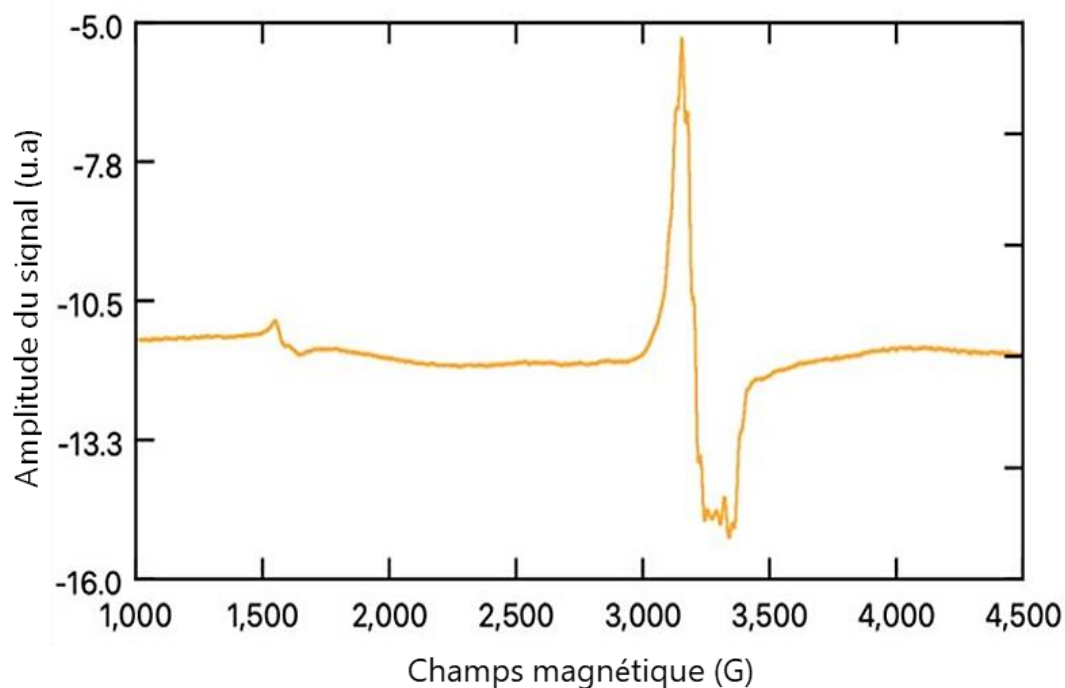


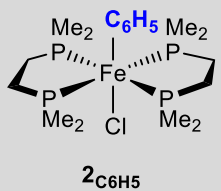
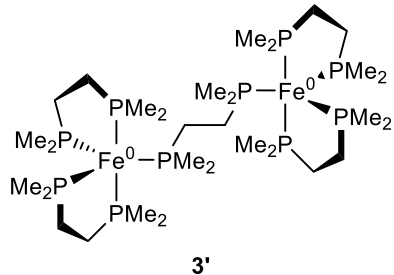
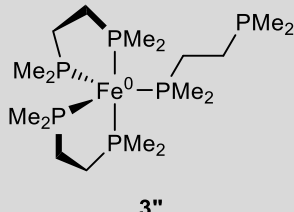
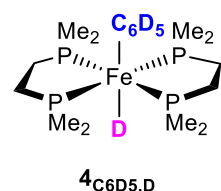
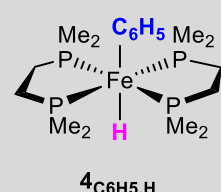
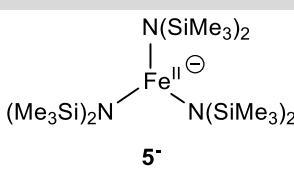
Figure 134 : Spectre RPE d'une solution de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) traitée par 10 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmds})$ .

Ces observations révèlent que  $\text{K}(\text{hmds})$  peut être utilisé comme réducteur *in situ* du complexe **1** pour donner le fragment hautement réactif  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ , qui évolue très vite vers les complexes de  $\text{Fe}^0$  :  $[\text{Fe}_2(\text{dmpe})_5]$  ou  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_3]$  bien plus stables. La présence d'un large excès de liaisons C–D à disposition dans le milieu permet néanmoins de piéger une toute petite partie de ce fragment en initiant un processus d'addition oxydante pour donner des traces de **4c<sub>6D5,D</sub>**.



## Deuxième partie

Tableau 5 : Signaux caractéristiques en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C) de  $(2\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $(3')$ ,  $(3'')$ ,  $(4\text{C}_6\text{D}_5, \text{D})$ ,  $(4\text{C}_6\text{H}_5, \text{H})$  et  $(5^-)$  rapportés dans la littérature.

Entrée	Complexes	RMN $^1\text{H}$ et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Réf.
1	 <p><math>2\text{C}_6\text{H}_5</math></p>	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : <i>trans</i> : 68,4 ppm (s)	19
2	 <p><math>3'</math></p>	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 60,4 ppm (d, $J_{\text{PP}} = 10$ Hz) et 7,2 ppm (quin, $J_{\text{PP}} = 10$ Hz)	17
3	 <p><math>3''</math></p>	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 60.4 ppm (d, $J_{\text{PP}} = 10$ Hz), 10.2 ppm (dq, $J_{\text{PP}} = 10, 20$ Hz) et -49.8 ppm (d, $J_{\text{PP}} = 20$ Hz)	17
4	 <p><math>4\text{C}_6\text{D}_5, \text{D}</math></p>	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : <i>trans</i> : 74.7 ppm (t, $J_{\text{PD}} = 7.5$ Hz) <i>cis</i> : schéma ABCD non résolu	19
5	 <p><math>4\text{C}_6\text{H}_5, \text{H}</math></p>	RMN $^1\text{H}$ : <i>trans</i> : -19,7 ppm (quin, $J_{\text{PH}} = 48.5$ Hz) <i>cis</i> : -13.4 ppm (m, $J_{\text{PH}} = 68, 53, 53, 38$ Hz) RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : <i>trans</i> : 74.5 ppm (s) <i>cis</i> : schéma ABCD non résolu	19
6	 <p><math>5^-</math></p>	RMN $^1\text{H}$ : -4.72 ppm (br)	37

Il est à noter que la possibilité d'utiliser K(hmds) comme réducteur à un électron pour des complexes ferreux stabilisés par des plateformes de coordination non innocentes a déjà été rapportée dans le passé (Figure 135).<sup>207</sup> De même, le groupe de Lei a démontré que Na(hmds) était capable d'effectuer une réduction monoélectronique sur des sels de Cu<sup>II</sup> pour former des édifices linéaires dicoordinés type Cu<sup>I</sup>(hmds)<sub>2</sub><sup>-</sup>.<sup>208</sup>

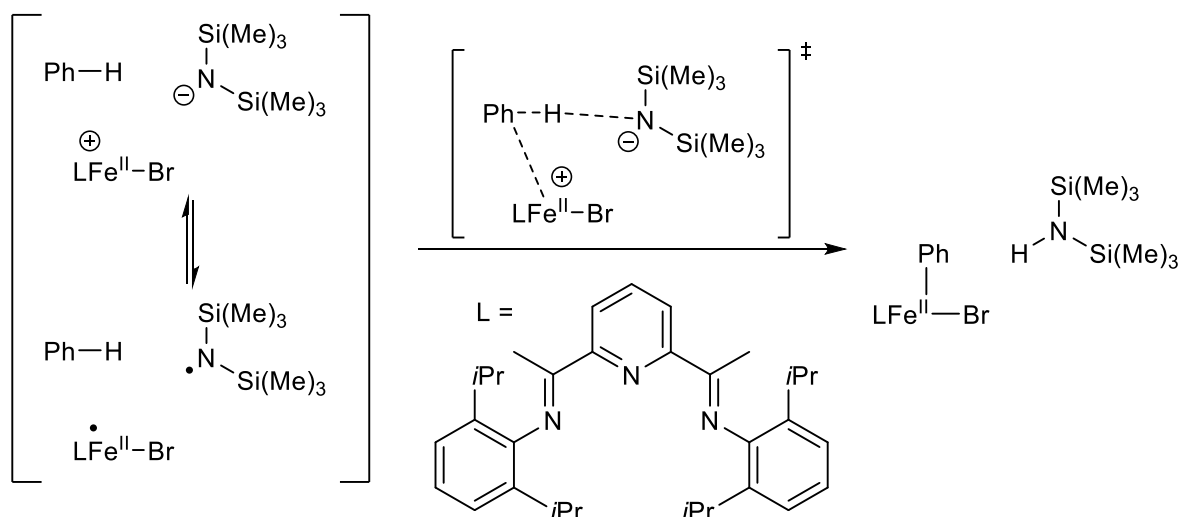


Figure 135 : Possibilité de réduction monoélectronique réalisée par K(hmds) sur des complexes ferreux rapportée par Fensterbank en 2014.

Encouragés par ces premiers résultats, nous nous sommes ensuite intéressés à la réactivité de l'analogue sodique Na(hmds). La conversion de **1** s'est avérée légèrement plus lente, 5 % restant en solution après 6 h à 20 °C (Entrée 3, Tableau 4). La conversion complète est toutefois obtenue après 22 h (Entrée 4, Tableau 4). Les mêmes espèces de Fe<sup>0</sup> que celles formées avec K(hmds) sont observées (environ 30-25 % de la distribution du fer après 6 h et 22 h), ainsi que la formation de petites quantités de **4c6D5,D** (3 % après 6 h et 5 % après 22 h). La plus grande proportion d'espèces réduites au cours du temps montre que la réduction initiée par Na(hmds) est bien plus douce que celle réalisée en présence de K(hmds). La présence de l'espèce inconnue à  $\delta = 61$  ppm (<sup>31</sup>P) est également détectée.

Un fait intéressant est la formation de 5 à 7 % du complexe  $[(C_6D_5)Fe^{II}(Cl)(dmpe)_2]$  (**2c6D5**). Son signal caractéristique à  $\delta = 67$  ppm (singulet) en RMN <sup>31</sup>P correspond avec les observations effectuées par Tolman sur son analogue protoné lors de la réaction entre le chlorobenzène et  $[Fe^{II}(H)(2-Np)(dmpe)_2]$  (Entrée 1, Tableau 5).<sup>188</sup> Cependant il s'agit de la seule caractérisation connue à ce jour pour ce type de complexe.

## Deuxième partie

La détection de petites quantités de **4**<sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D</sub> mais aussi de **2**<sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub></sub> montre que l'utilisation de Na(hmds) permet à la fois l'activation C–D du benzène deutéré par le chemin de ferration par déprotonation mais également par le processus d'insertion à deux électrons (Figure 136.b., Figure 122 et Figure 126).

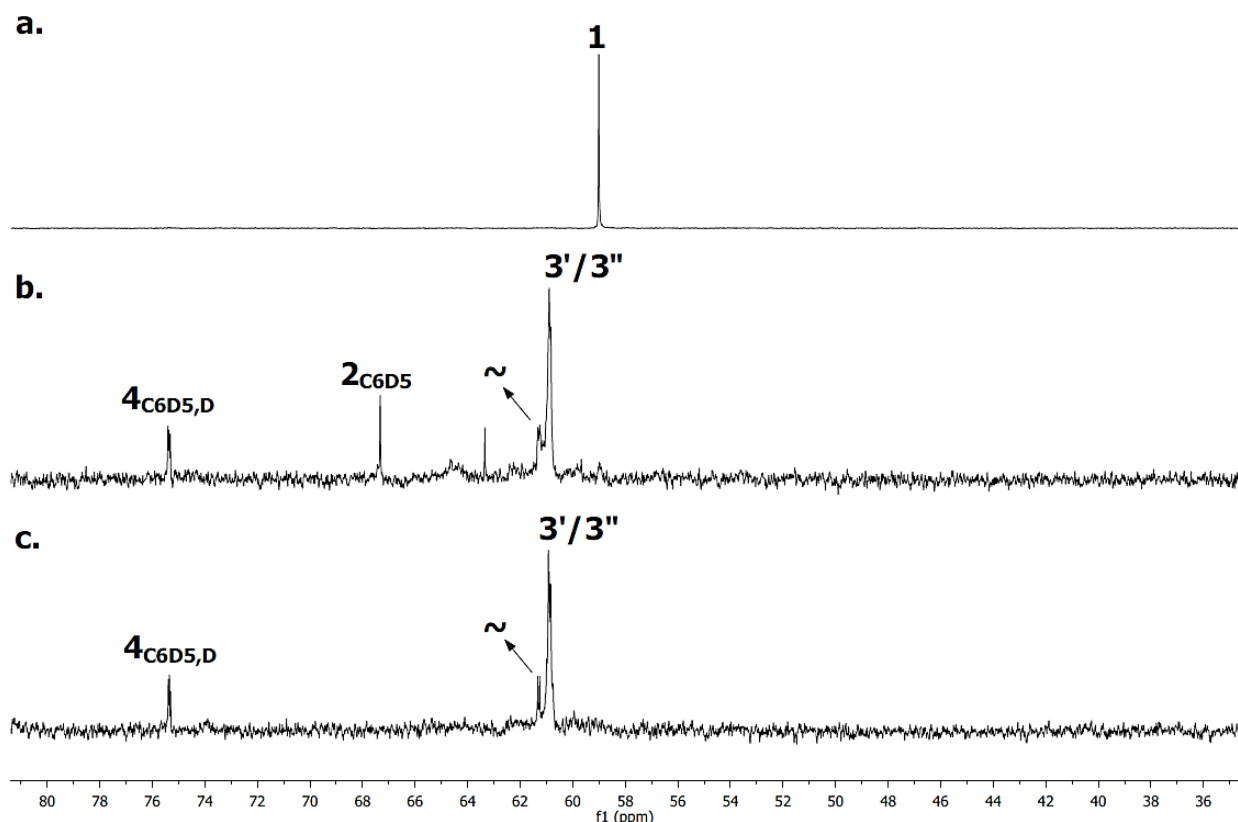


Figure 136 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) traité par 10 équiv. de  $\text{M}(\text{hmds})$  après 22 h à  $20^\circ\text{C}$ .  $\text{M} = \text{Li}$  (a.),  $\text{Na}$  (b.) et  $\text{K}$  (c.) ; ( $\sim$  = espèce inconnue)

En revanche, la distribution des espèces métalliques lors de l'action de  $\text{Li}(\text{hmds})$  sur **1** est bien différente. Quasiment aucune conversion de **1** n'est observée dans le benzène- $d_6$  après 22 heures à  $20^\circ\text{C}$  en présence de 10 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  (Entrée 6, Tableau 4). Dans ces conditions, 97 % de **1** est récupéré avec quelques traces de **5**<sup>-</sup> (Figure 136.a.). Ce contraste frappant avec les deux autres bases alcalines peut s'expliquer par l'inertie cinétique de **1** qui est un complexe  $d^6$  bas-spin octaédrique,<sup>209</sup> donc inerte, et la forte interaction coulombienne lithium/amidure existant dans  $\text{Li}(\text{hmds})$ , ce qui aura pour rôle de ralentir toute réaction de  $\text{Li}(\text{hmds})$  avec l'ion ferreux.

Comme explicité précédemment la formation du complexe  $[(\text{C}_6\text{D}_5)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{dmpe})_2]$  (**2**<sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub></sub>) est une preuve que l'activation de la liaison C–H par déprotonation est possible dans les conditions étudiées. Ce type de complexe étant très peu connu et étudié dans la littérature, une caractérisation plus détaillée de ce dernier a été réalisée.

### 4.3.3 Synthèse et caractérisation de complexes de type $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$ ( $2_{\text{Ar}}$ )

La stratégie choisie pour la synthèse de  $2_{\text{Ar}}$  a été la méthode classique de transmétallation d'un précurseur de fer avec un réactif de Grignard. Dans notre cas, le précurseur choisi a été  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) et une solution de bromure de phénylmagnésium dans le THF (1M) a été sélectionnée comme réactif de Grignard. Afin d'éviter les multiples transmétallations du réactif de Grignard ainsi que la possible réduction du précurseur de fer par élimination à deux électrons sur une espèce multi-transmétallée, l'ajout de ce dernier a été réalisé à froid ( $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dans un premier temps, une expérience a été réalisée en tube RMN en ajoutant progressivement la solution de  $\text{PhMgBr}$  sur une solution gelée de **1** dans le benzène- $d_6$ . Un spectre RMN  $^{31}\text{P}$  a été enregistré après chaque ajout afin de suivre l'évolution de la réaction (Figure 137).

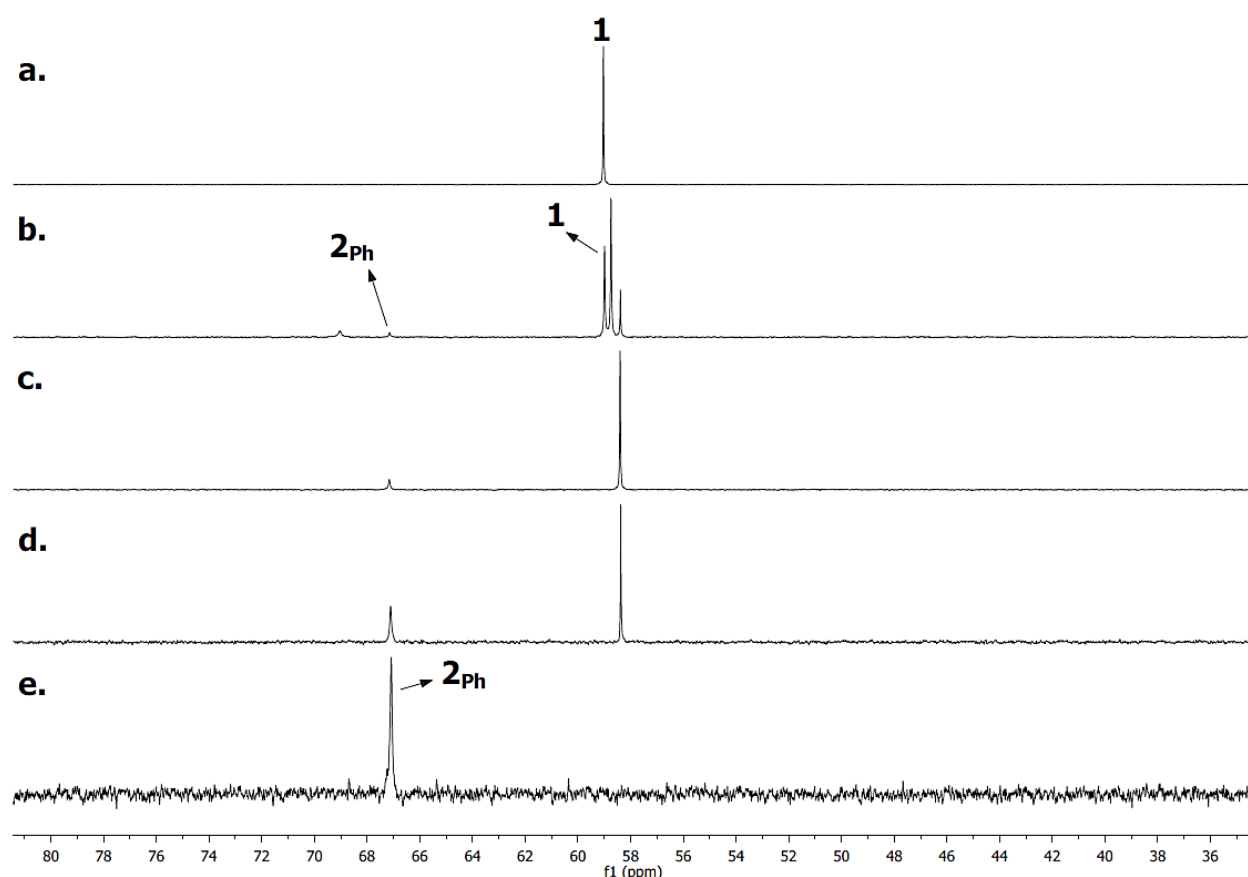


Figure 137 : Suivi RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) traité par ajouts successifs de  $\text{PhMgBr}$  à  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Total de  $\text{PhMgBr}$  = 0 équiv. (a.), 0,5 équiv. (b.), 1 équiv. (c.), 2 équiv. (d.) et 5 équiv. (e.).

Après ajout de 0,5 équiv. de  $\text{PhMgBr}$ , un singulet peu intense apparaît à  $\delta = 67,1\text{ ppm}$  ; celui-ci semble en accord avec la caractérisation effectuée par Tolman. Trois autres signaux apparaissent également sous la forme de singulet, un vers  $\delta = 69\text{ ppm}$  quasiment de même intensité que celui à  $\delta = 67,1\text{ ppm}$  ainsi que deux autres vers  $\delta = 58,7\text{ ppm}$  et  $\delta = 58,4\text{ ppm}$ , très proches de  $\delta = 59,03\text{ ppm}$ , correspondant au précurseur. Après ajout de 0,5 équiv. supplémentaires de  $\text{PhMgBr}$ ,

## Deuxième partie

seuls les pics à  $\delta = 67,1$  ppm et  $\delta = 58,4$  ppm sont visibles. L'ajout d'un (total = 2 équiv.) puis trois (total = 5 équiv.) équiv. supplémentaires de PhMgBr mènent seulement au pic à  $\delta = 67,1$  ppm. Cette première expérience nous permet de conclure sur la possibilité d'accéder à  $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{dmpe})_2]$  (**2Ph**) à l'aide de cette méthode de synthèse.

Après ces premiers résultats, une synthèse a été réalisée en ajoutant directement 2 équiv. de PhMgBr sur la solution gelée de **1** dans le benzène-*d*6. Cependant après analyse RMN du milieu réactionnel, seul le pic à  $\delta = 58,4$  ppm est détecté. Après une nuit à température ambiante, plus aucune espèce n'est visible sur le spectre RMN. Cette observation nous conduit à penser qu'une trop grande quantité d'anion  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  inhibe la réaction empêchant la formation du complexe désiré et conduisant à des produits de réduction silencieux en RMN  $^{31}\text{P}$ . Après ces résultats, les futures synthèses de **2Ph** seront réalisées en effectuant des ajouts progressifs de PhMgBr à  $-35$  °C pour un total de 1 équivalent.

Pour totalement confirmer l'attribution de **2Ph**, l'addition progressive de 1 équiv. de PhMgBr sur **1** a été réalisée puis comparée à celle effectuée sur  **$^{57}\text{Fe}$ -1**, marqué en  $^{57}\text{Fe}$  (spin nucléaire :  $I(^{57}\text{Fe}) = 1/2$ ). L'utilisation de  **$^{57}\text{Fe}$ -1** marqué a montré sans ambiguïté que le complexe formé dans ces conditions comporte un anion phényle  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  coordonné au  $^{57}\text{Fe}$ , les couplages caractéristiques  $^{31}\text{P}$ - $^{57}\text{Fe}$  et  $^1\text{H}_{\text{Ar}}$ - $^{57}\text{Fe}$  étant observés :  $J(^{31}\text{P}$ - $^{57}\text{Fe}) = 42$  Hz ;  $J(^1\text{H}_{\text{meta}}$ - $^{57}\text{Fe}) = 4$  Hz ;  $J(^1\text{H}_{\text{para}}$ - $^{57}\text{Fe}) = 3$  Hz (Figure 138).

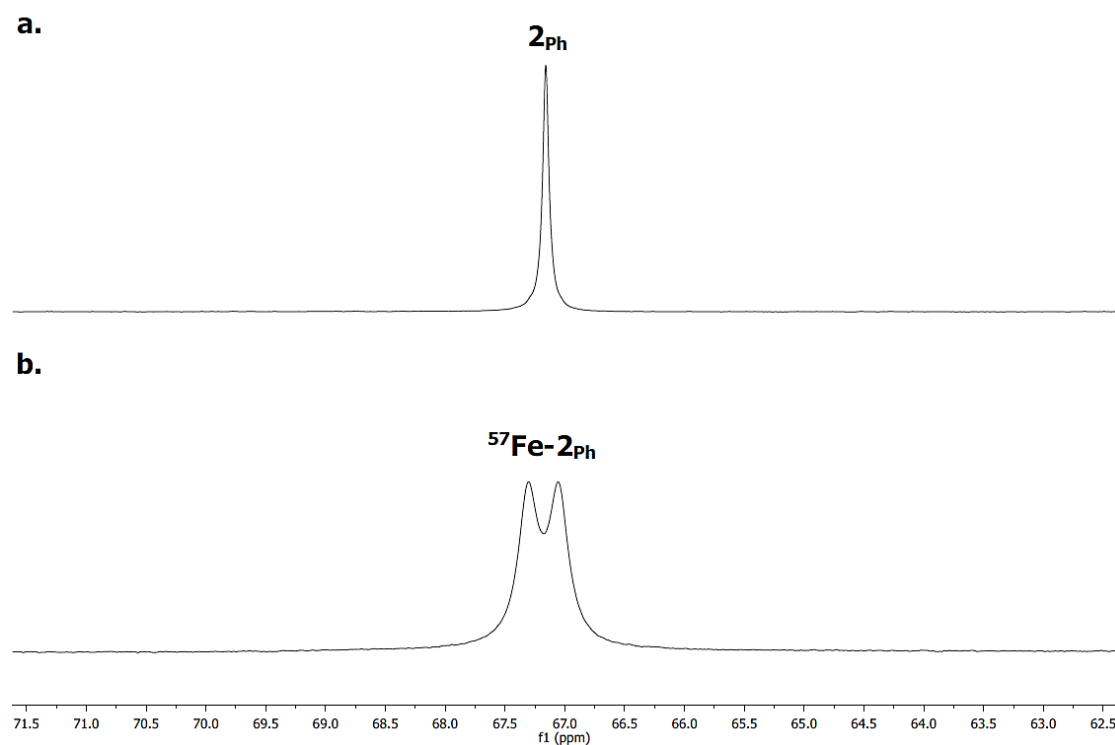
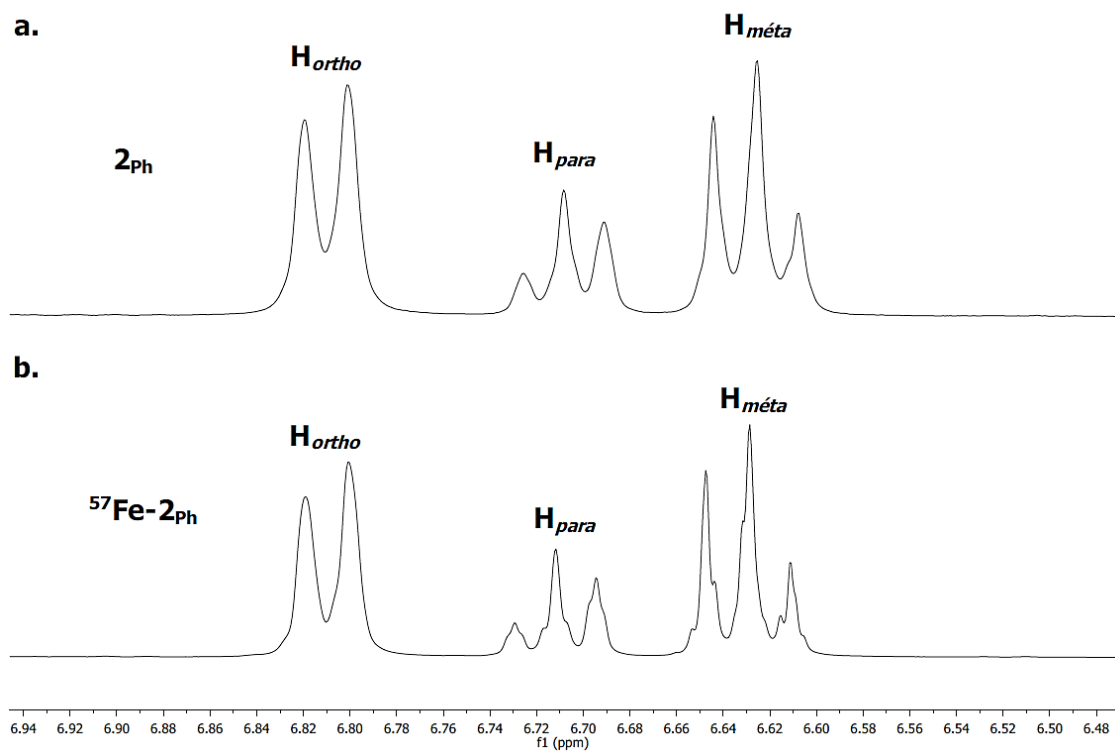


Figure 138 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, en haut) et  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, en bas) dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  à 20 °C des complexes  $2_{\text{Ph}}$  (a.) et  $^{57}\text{Fe}-2_{\text{Ph}}$  (b.) générés par addition progressive de 1 équiv. de  $\text{PhMgBr}$  (1 M dans THF) sur 1 et  $^{57}\text{Fe}-1$ .

## Deuxième partie

Grâce à ces informations, la synthèse de **2<sub>Ph</sub>** a été réalisée à plus grosse échelle en suivant le protocole détaillé en partie expérimentale de ce manuscrit. Des monocristaux (rose/rouge) adaptés à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont pu être obtenus en refroidissant une solution concentrée de **2<sub>Ph</sub>** dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : THF (9 : 1) recouverte par du pentane à -35 ° C pendant 16 h (Figure 139).

L'analyse DRX révèle que le complexe formé correspond à l'analogue bromé de **2<sub>Ph</sub>**, [PhFe<sup>II</sup>(Br)(dmpe)<sub>2</sub>] (**2<sub>Ph</sub>'**). Cette observation peut s'expliquer grâce à la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases), l'ion chlorure ayant un caractère plus dur que l'ion bromure, il aura donc une meilleure affinité pour l'ion magnésium. Ainsi il est possible de supposer qu'un échange d'halogène s'effectue avant la transmétallation de l'anion phényle issue de PhMgBr sur [Fe<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (**1**).

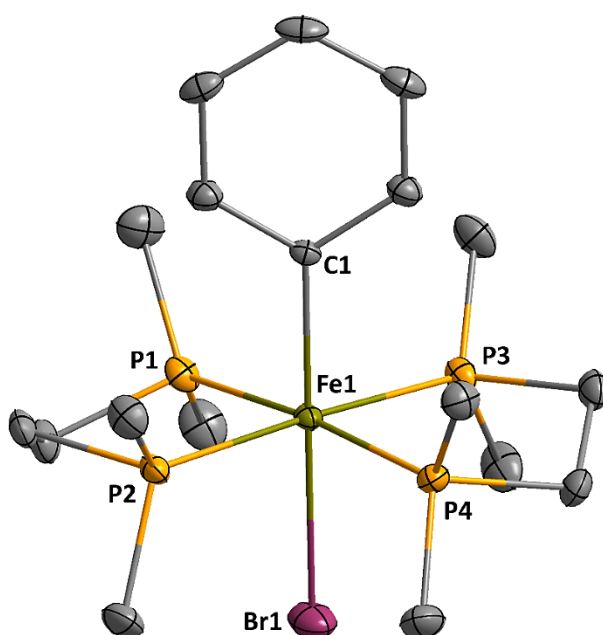


Figure 139 : Structure cristalline obtenue pour **2<sub>Ph</sub>'** (pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés ici. Ellipsoïdes dessinés à un niveau de probabilité de 30 %).

Afin de confirmer cette théorie, la synthèse du précurseur bromé [Fe<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (**1'**) a été réalisée en suivant la même procédure que pour son analogue chloré. L'analyse RMN phosphore montre un pic caractéristique à  $\delta = 58,4$  ppm confirmant ainsi la formation de ce complexe au cours de la synthèse de **2<sub>Ar</sub>** à partir de **1** et PhMgBr (Figure 137). La réaction de **1'** avec PhMgBr atteste de la formation d'un singulet à  $\delta = 67,1$  ppm appuyant la structure cristalline obtenue (Figure 140).

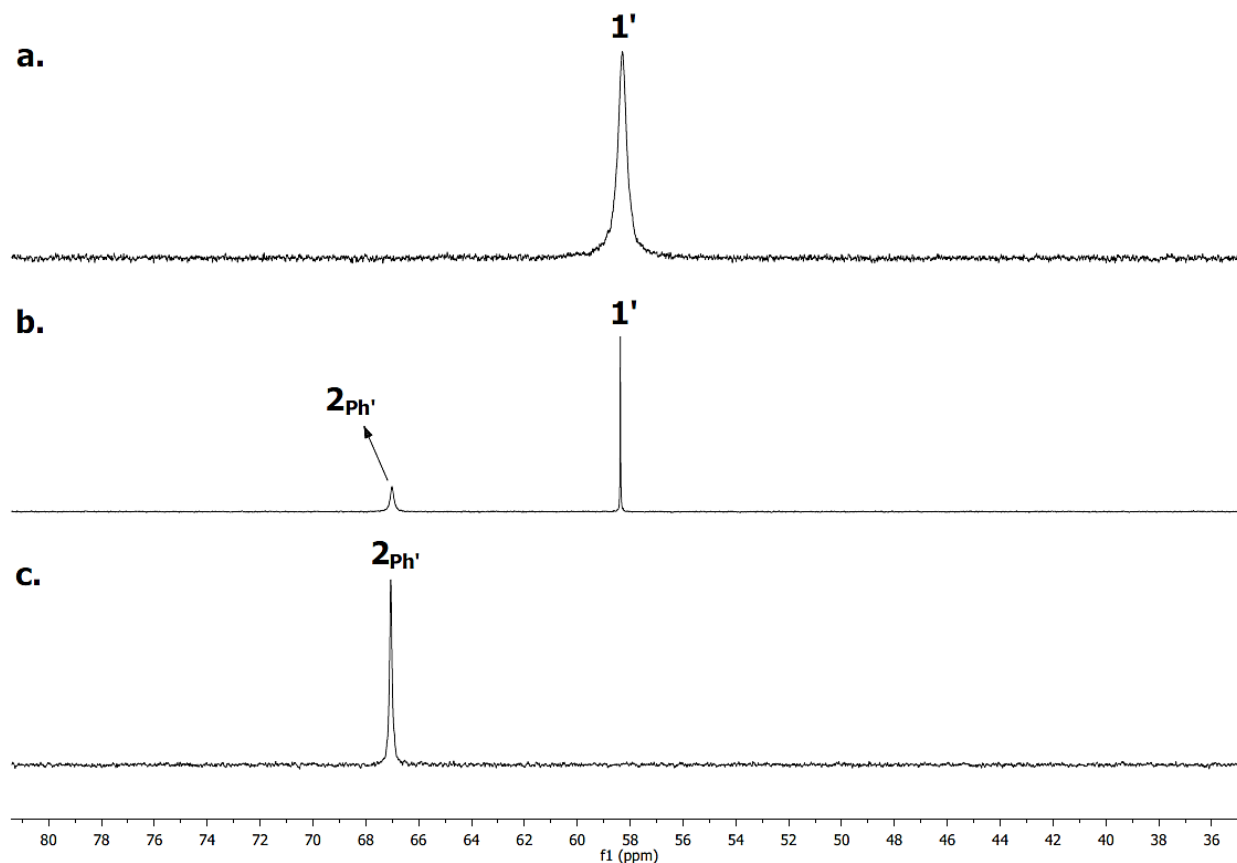


Figure 140 : Suivi RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{FeBr}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1'**) traité par ajouts successifs de  $\text{PhMgBr}$  à -35 °C. Total de  $\text{PhMgBr}$  = 0 équiv. (a.), 0,5 équiv. (b.) et 1 équiv. (c.).

Le complexe **2<sub>Ph'</sub>** est l'un des rares exemples d'espèces d'arylfer bas-spin structuellement bien définies dans un environnement octaédrique, avec une distance  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--Fe}$  de 2,08 Å. Le groupe de Camadanli a décrit la formation d'espèces hydrido arylfer(II) bas-spin par insertion de  $[\text{Fe}^0(\text{PMe}_3)_4]$  dans la liaison ortho C–H d'une cétimine aromatique, où la liaison C=N agit comme un groupe directeur.<sup>200</sup> Dans ces espèces, la liaison  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{--Fe}$  est légèrement plus courte que dans **2<sub>Ph'</sub>**, probablement en raison de la présence de la liaison N–Fe intramoléculaire. Par comparaison, le complexe  $[(\text{benzamide})(\text{dppe})(\text{Ph})\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  décrit comme un dimère par Neidig et Ackermann et impliquant un anion phényle, présente des liaisons  $\text{Ph--Fe}$  de 2,036/2,039 Å, plus proches de celles de **2<sub>Ph'</sub>**.<sup>180</sup>

Afin de compléter la caractérisation de **2<sub>Ph'</sub>**, les paramètres Mössbauer du complexe  $^{57}\text{Fe}\text{--}2_{\text{Ph'}}$  dans une solution  $\text{C}_6\text{H}_6$  : THF (9 : 1) (Figure 141) ont été enregistrés en collaboration avec l'équipe du Prof. Michael L. Neidig (Université de Rochester, USA et Université de Oxford, UK).



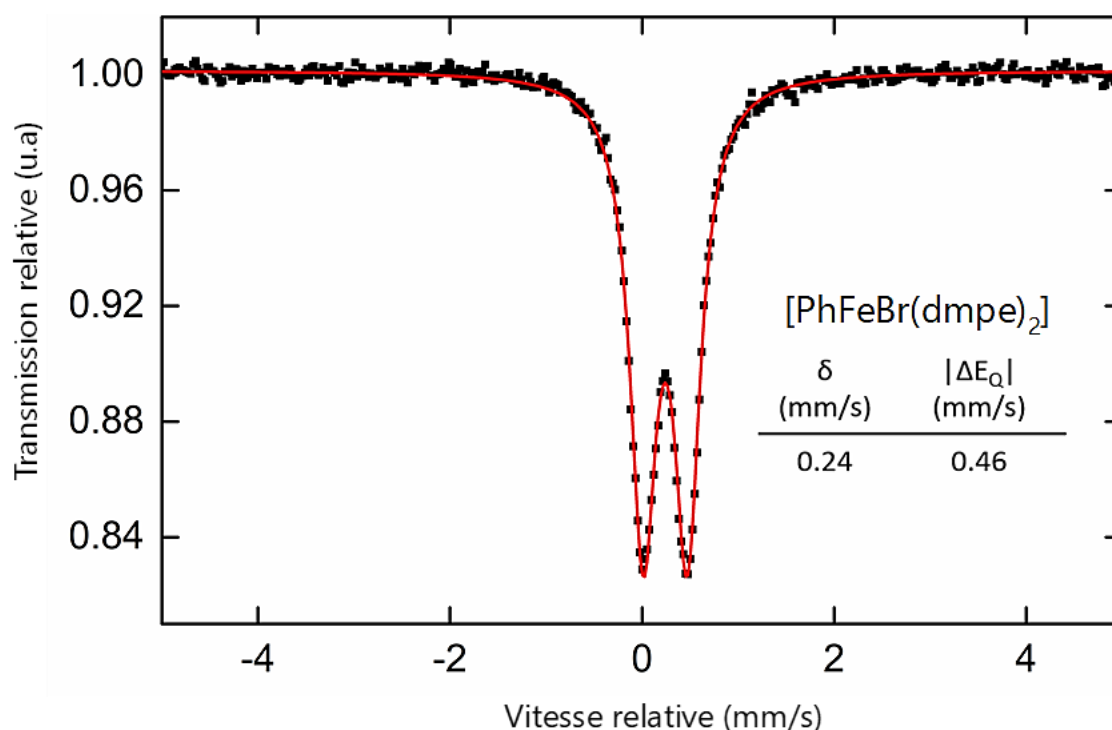


Figure 141 : Spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  enregistrés à 80 K d'une solution gelée ( $\text{C}_6\text{D}_6$  : THF (9 : 1)) de  $^{57}\text{Fe}$ -**2<sub>Ph</sub>**, formé par addition de  $\text{PhMgBr}$  sur  $^{57}\text{Fe}$ -1.

Les paramètres nucléaires obtenus ( $\delta = 0,24 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $|\Delta E_Q| = 0,46 \text{ mm.s}^{-1}$ ) sont compatibles avec un centre  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bas-spin (diamagnétique,  $S = 0$ ). Des paramètres similaires ont également été rapportés par Neidig et Gutierrez pour la formation d'un complexe octaédrique arylfer(II) comportant des ligands depe ( $[\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{Br})(3\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]$ ,  $\delta = 0,3 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $|\Delta E_Q| = 0,27 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Cependant, aucune structure DRX n'a été rapportée pour cette espèce.<sup>210</sup>

Après cette découverte, la synthèse d'un autre complexe  $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$  a été initiée. Le bromure de para-fluorophénylmagnésium a été utilisé comme source d'anion  $\text{Ar}^-$  et le même mode opératoire que pour **2<sub>Ph</sub>** a été employé. D'après l'analyse RMN  $^{31}\text{P}$  du milieu réactionnel, la formation de **1'** est détectée ainsi qu'un singulet à  $\delta = 66,8 \text{ ppm}$  (Figure 142). Ce déplacement est en accord avec celui obtenu pour **2<sub>Ph</sub>** ( $\delta = 67,1 \text{ ppm}$ ). De plus, un singulet apparaît à  $\delta = -129,2 \text{ ppm}$  en RMN fluor ne correspondant pas au fluorobenzène ( $\delta = -112,9 \text{ ppm}$ ) et au 4,4'-difluorobiphényle ( $\delta = -115,7 \text{ ppm}$ ) (voir spectre en partie expérimentale).

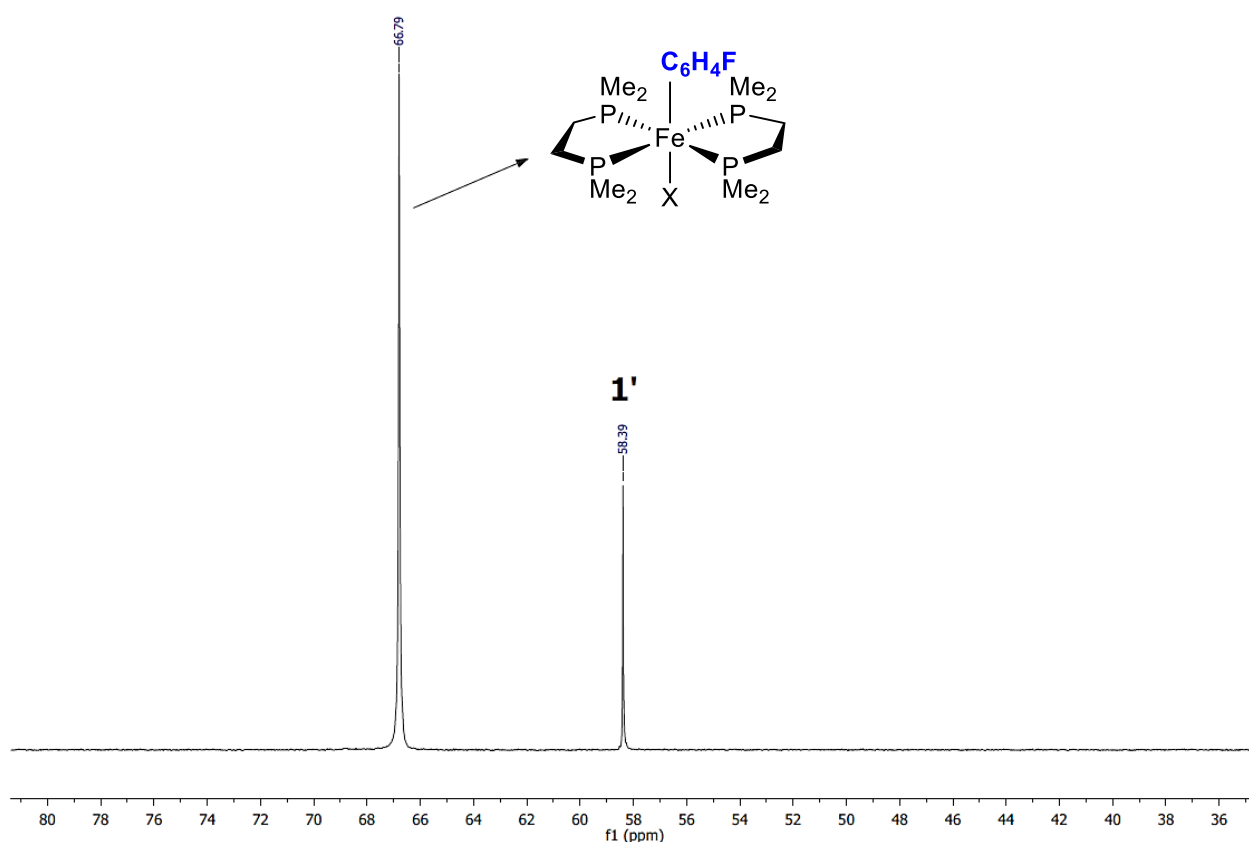


Figure 142 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) traité par ajouts successifs de  $p\text{-FPhMgBr}$  à -35 °C.

Des tests de cristallisation ont également été réalisés et le complexe cristallise de la même façon que **2<sub>Ph</sub>**. Cependant, aucune structure n'a pu être obtenue à ce jour car celui-ci supporte beaucoup moins les variations de température comparé à **2<sub>Ph</sub>** et se resolubilise instantanément à température ambiante. Néanmoins des tests sont en cours au laboratoire afin d'analyser les cristaux de  $[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$  obtenus par cette méthode.

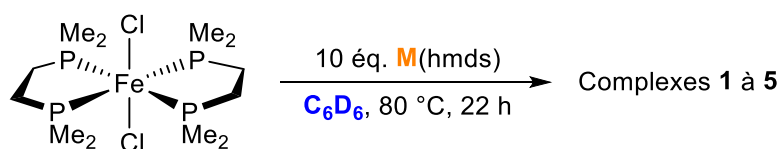
Ainsi la caractérisation de complexes de type  $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$  a pu être réalisé pour la première fois à l'aide de plusieurs techniques d'analyse. La synthèse nécessite une seule étape impliquant une transmétallation de l'anion  $\text{Ar}^-$  sur le précurseur de fer  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{dmpe})_2]$ . L'analyse RMN obtenue est en accord avec les observations décrites par Tolman dans les années 1970 et correspond à l'espèce observé lors de l'ajout de  $\text{Na}(\text{hmds})$  sur  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  à température ambiante dans le cas où  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{D}_5$ .

Dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons à la spéciation des espèces observées lors du traitement de **1** par 10 équiv. de  $\text{M}(\text{hmds})$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) à haute température afin de déterminer une possible tendance pour les différents cations alcalins.

## 4.3.4 Spéciation réalisée à haute température

L'étude du traitement de **1** par M(hmds) a ensuite été réalisée à 80 °C. La distribution d'espèces après 22 heures à cette température a pu être déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (Tableau 6).

Tableau 6 : Spéciation des complexes **1** à **5** obtenus par addition de 10 équiv. de M(hmds) (M = Li, Na, K) sur **1** à 80 °C pendant 22 h dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  : THF (9 : 1) puis contrôle RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ .



Entrée	M	t (h)	1	2 <sub>C6D5</sub>	3'	3''	4 <sub>C6D5,D</sub>	5 <sup>-</sup>
1	K	22	0	0	7	5	0	2
2	Na	22	0	0	12	13	0	0
3	Li	22	0	0	0	0	0	18

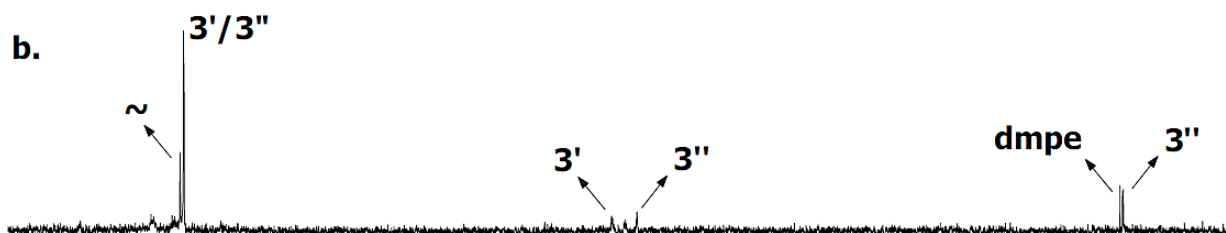
Après 22 heures à 80 °C, le traitement de **1** par 10 équiv. de Na(hmds) ou K(hmds) conduit à la formation des complexes réduits **3'** et **3''** comme lors de la réaction à température ambiante (Figure 143.b. et Figure 143.c.) ainsi qu'à l'espèce inconnue (~, 61 ppm). Les proportions de ces complexes sont quasiment identiques et les complexes **4<sub>C6D5,D</sub>** et **2<sub>C6D5</sub>** ne sont pas observés, ce qui sous-entend que la température doit augmenter le pouvoir réducteur de ces deux bases.

La formation de quantités plus élevées de complexes de  $\text{Fe}^0$  dans le cas de Na(hmds) confirme que ce dernier réduit bien moins rapidement le fer que son analogue K(hmds), qui lui forme rapidement des espèces réduites silencieuses en RMN  $^{31}\text{P}$ . De plus, nous pouvons constater la diminution de la proportion de **5<sup>-</sup>** dans le cas de K(hmds). Cela peut être due à l'instabilité de celui-ci à cette température menant à l'élimination réductrice de hmds-hmds.

a.



b.



c.

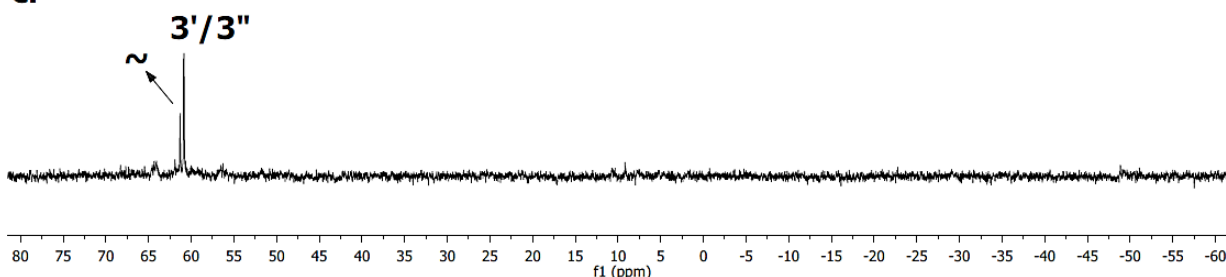


Figure 143 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (1) traité par 10 équiv. de  $\text{M}(\text{hmds})$  après 22 h à 80 °C. M = a) Li, b) Na et c) K ; (~) = espèce inconnue.

Lorsque le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  d'une solution de **1** dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  traitée par 10 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  à 80 °C pendant 22 h est enregistré directement après refroidissement de l'échantillon à température ambiante, aucune des espèces contenant du phosphore listées ci-dessus n'a été détectée (Figure 143.a.). Pas même **1** qui n'est absolument pas converti lorsque la réaction s'effectue à 20 °C (Figure 136). En revanche, 18 % de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hmds})_3^-]$  sont détectés. Cette distinction par rapport aux analogues sodiques et potassiques met en évidence la stabilité accrue de **5<sup>-</sup>** en présence du contre-cation  $\text{Li}^+$ , probablement par la formation d'une paire d'ions  $\{\text{5}^-; \text{Li}^+\}$  plus stable empêchant ainsi l'élimination réductrice de  $\text{hmds}-\text{hmds}$ .

Cependant, cette spéciation évolue progressivement lorsque l'échantillon reste à température ambiante. Pour  $\text{Na}(\text{hmds})$  et  $\text{K}(\text{hmds})$ , les variations sont infimes mais l'apparition progressive du complexe correspondant à l'activation de la liaison C–D (**trans-4 $\text{C}_{6}\text{D}_5\text{D}$** ) est détectée (75,3 ppm, triplet,  $J(^{31}\text{P}-^2\text{D}) = 7.3 \text{ Hz}$ ).

Pour  $\text{Li}(\text{hmds})$  le constat est bien différent (Figure 144), l'apparition de **4 $\text{C}_{6}\text{D}_5\text{D}$**  est également détectée mais celle-ci est bien plus importante (38 %, *cis* : *trans* = 4 : 3). Le complexe **5<sup>-</sup>** reste quant à lui présent à hauteur de 15 %, ce qui prouve sa plus grande stabilité en présence d'ion  $\text{Li}^+$ . Une nouvelle espèce **3\*** (10 %) qui présente des résonances phosphore similaires à celle de  $[\text{Fe}_2^0(\text{dmpe})_5]$  (**3'**) est

## Deuxième partie

également détectée. Elle se caractérise par un doublet à  $\delta = 61,3$  ppm ( $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 12$  Hz, à comparer avec  $\delta = 60,4$  ppm et  $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 10$  Hz pour **3'**) et un multiplet à 9,1 ppm ( $\delta = 7,2$  ppm pour **3'**). Cette dernière pourrait correspondre à l'espèce inconnue (~) des spectres sodium et potassium présentés jusqu'à présents. Cependant dans tous ces spectres le multiplet à 9,1 ppm n'est quasiment pas détecté.

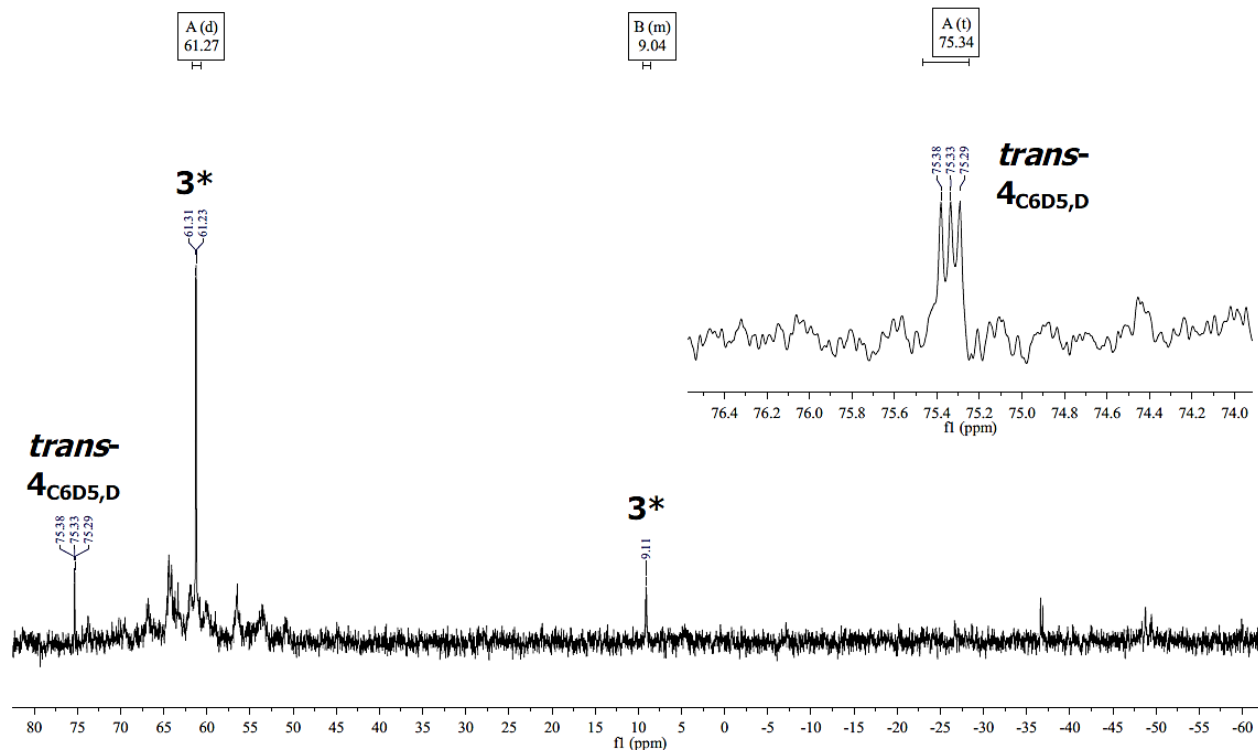


Figure 144 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) enregistré après 10 h à t.a. de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) traité par 10 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  après 22 h à 80 °C, zoom sur le pic caractéristique de *trans*- $4\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}$ .

Afin de déterminer si l'espèce **3\*** peut correspondre à un analogue de **3'**, la même expérience que celle de l'entrée 3 du tableau 3 a été réalisée avec du  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  marqué en  $^{57}\text{Fe}$ . Après analyse  $^{31}\text{P}$  de l'échantillon, une division du signal de  $^{57}\text{Fe}-\mathbf{3}^*$  est observée ( $J(^{31}\text{P}-^{57}\text{Fe}) = 49$  Hz pour ce dernier, à comparer avec  $J(^{31}\text{P}-^{57}\text{Fe}) = 39$  Hz pour  $^{57}\text{Fe}-4\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}$  et  $J(^{31}\text{P}-^{57}\text{Fe}) = 44$  Hz pour  $^{57}\text{Fe}-\mathbf{1}$ , Figure 145) confirmant que **3\*** est un complexe monométallique de  $\text{Fe}^0$  bien défini, structuellement proche de **3'**.

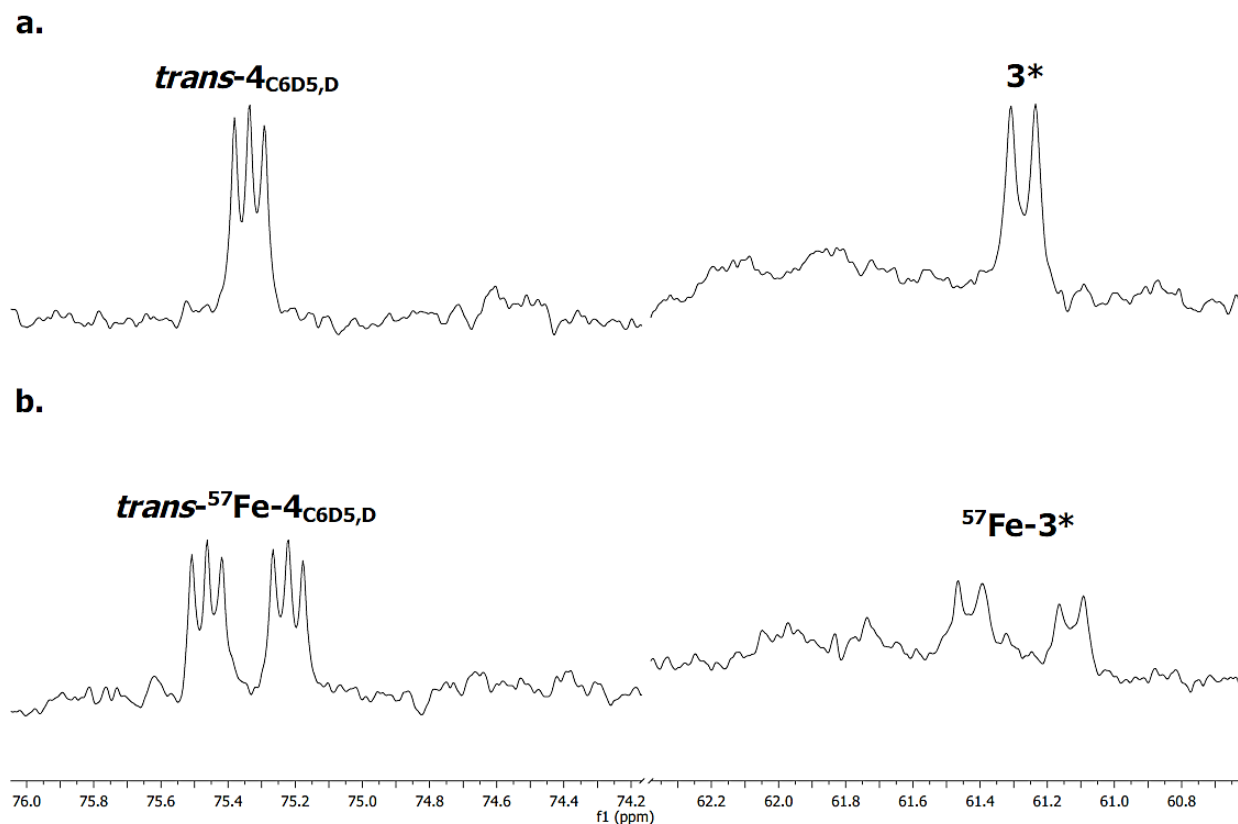


Figure 145 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $4_{\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}}$  ;  $3^*$  (a.) et  $^{57}\text{Fe}-4_{\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}}$  ;  $^{57}\text{Fe}-3^*$  (b.) obtenus après thermolyse de **1** et  $^{57}\text{Fe}-1$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  pendant 22 h à 80 °C puis 10 heures supplémentaires à 20 °C. (Spectres complets en partie expérimentale).

De plus, les larges résonances dans la plage entre 50 à 70 ppm du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  ont également été étudiées. Celles-ci ne présentent aucune démultiplication supplémentaire particulière lors de l'expérience de marquage au  $^{57}\text{Fe}$ . Sachant que cette zone peut correspondre à des espèces diamagnétiques  $\text{Fe}^0$ -phosphine, la formation d'agrégats diamagnétiques mal définis stabilisés par des ligands dmpe n'est pas à exclure.

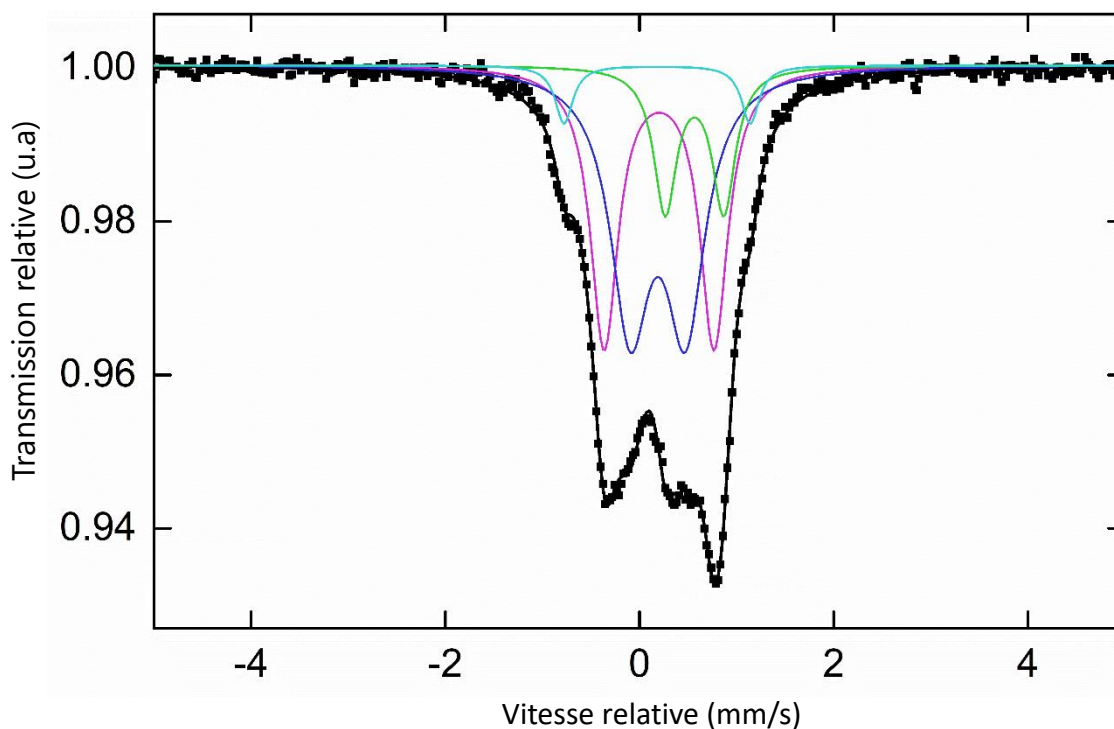
Il est intéressant de noter qu'à partir du système RMN  $^{31}\text{P}$  silencieux obtenu après traitement de **1** par 10 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  pendant 22 h à 80 °C, des espèces bien définies telles que  $4_{\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}}$  et  $3^*$  peuvent être obtenues. Au vu de ces résultats, nous pouvons penser que l'espèce réduite silencieuse en RMN obtenue à l'aide de  $\text{Li}(\text{hmds})$  à 80 °C peut progressivement agir comme un réservoir efficace de **3** (et  $3^*$ ), permettant l'activation de la liaison C–D du benzène- $d_6$  et la formation de  $4_{\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}}$ .

Étant donné que la combinaison des spéciations RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  effectuées dans le tableau 3 pourrait ne pas refléter la distribution totale des espèces contenant du fer, une analyse par spectroscopie  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer du milieu réactionnel a été effectuée par l'équipe du Prof. Michael L. Neidig.

#### 4.3.5 Etude Mössbauer de la réaction entre 1 et Li(hmds)

Un échantillon contenant une solution de  $^{57}\text{Fe}$ -1 traité par 10 équiv. de Li(hmds) à 80 °C pendant 22 h et laissé à température ambiante pendant 7 jours a été analysé par spectroscopie Mössbauer. Le spectre suivant a pu être simulé en tenant compte de la présence de quatre espèces de fer différentes (Tableau 7).

Tableau 7 : Spectre Mössbauer et paramètres nucléaires d'un échantillon solide issu de  $^{57}\text{Fe}$ -1 + 10 équiv. de Li(hmds) après 22 h à 80 °C et 7 jours à t.a., enregistré à 80 K.



Espèce détectée	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$ \Delta E_Q $ (mm.s <sup>-1</sup> )	Aire relative (%)
Bleu	0,19	0,57	45
Magenta	0,20	1,13	35
Verte	0,57	0,60	15
Cyan	0,18	1,92	5

La composante verte du spectre a été attribuée au complexe  $5^-$  en raison de ses paramètres Mössbauer identiques à l'analogue  $[\text{Li}(15\text{-C-}5)] [\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$  déjà décrit dans la littérature par Eichhöfer ( $\delta = 0,57 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $|\Delta E_Q| = 0,60 \text{ mm.s}^{-1}$ )<sup>211</sup>. De plus, cette composante représente environ 15 % du fer total en solution ce qui est conforme à la spéciation RMN effectuée dans le tableau 3, entrée 3.

La principale espèce observée par spectroscopie Mössbauer représente environ 45 % de la quantité totale de fer ( $\delta = 0,19 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $|\Delta E_Q| = 0,57 \text{ mm.s}^{-1}$ , composante bleue), ce qui est en accord avec la quantité de **4c6D5,D** observée lors de la spéciation en RMN  $^{31}\text{P}$  (38 %). Les paramètres nucléaires de cette espèce sont cohérents avec ce que l'on peut attendre d'un hydruure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bas-spin.<sup>212</sup> Le déplacement isomérique observé pour cette espèce, est légèrement inférieur à celui de **2Ph** ( $0,19 \text{ mm.s}^{-1}$  vs  $0,24 \text{ mm.s}^{-1}$ , Tableau 7 et Figure 141). Cette observation est compatible avec la substitution d'un ligand bromure dans **2Ph** par un ligand hydruure plus donneur d'électrons dans **4c6D5,D**. En effet, lorsque la densité électronique au noyau de  $^{57}\text{Fe}$  diminue, le déplacement isomérique augmente. La largeur du signal pourrait être due à l'existence des isomères *cis* et *trans* de **4c6D5,D**, qui conduisent globalement à la superposition de deux doublets avec des paramètres nucléaires proches. Des différences légères dans les paramètres Mössbauer peuvent en effet être attendues pour les signaux d'une paire isomérique *cis/trans*, comme indiqué par Herber et Hayter.<sup>213</sup>

Un troisième signal assez large représentant 35 % de la spéciation du fer affiche des paramètres compatibles avec des espèces de  $\text{Fe}^0$  bas-spin ( $\delta = 0,20 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $|\Delta E_Q| = 1,13 \text{ mm.s}^{-1}$ , composante magenta).<sup>212</sup> La formation d'un tels composés diamagnétiques est également conforme à la spéciation en RMN  $^{31}\text{P}$  effectuée dans la section précédente (Figure 144) qui montre plusieurs composés diamagnétiques mal définis entre 50 et 70 ppm contenant du phosphore ainsi que 10 % de **3\***. Ainsi, il est probable que plusieurs espèces de  $\text{Fe}^0$  bas-spin, dont **3\***, puissent toutes contribuer au même signal Mössbauer.

Les spéciations Mössbauer et RMN sont en accord sur la formation des espèces **5\***, **4c6D5,D** ainsi qu'une distribution d'espèces diamagnétiques de  $\text{Fe}^0$  coordonnées par des ligands phosphorés lors du traitement de **1** par  $\text{Li(hmds)}$  à  $80^\circ\text{C}$  pendant 22 h. Ces espèces représentent pour plus de 90 % de la quantité de fer selon la simulation Mössbauer réalisée.

Une dernière espèce ( $\delta = 0,18 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $|\Delta E_Q| = 1,92 \text{ mm.s}^{-1}$ , 5 % du Fe total, composante cyan) a également été incluse dans la quantification finale du signal afin d'obtenir le meilleur ajustement par rapport au spectre expérimental. D'après les données collectées par l'équipe du Prof. Michael L. Neidig sur des systèmes similaires, cette espèce pourrait correspondre à un complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut-spin tétra-coordiné par au moins un ligand phényle de type  $[\text{ArFe}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{X}]$ .<sup>100</sup> Cependant aucune structure d'une telle espèce n'a pu être obtenue afin de nous permettre d'affirmer cette hypothèse. Néanmoins la possibilité de décoordonner un ligand diphosphine n'est pas à exclure. En effet, les données RMN obtenues précédemment montrent le relargage de *dmpe* libre dans le cas du traitement de **1** par  $\text{Li(hmds)}$  et  $\text{Na(hmds)}$  après 22 h à  $80^\circ\text{C}$  (Figure 143.a. et b.). Ce point sera discuté plus en détail dans la section suivante.

La combinaison des spectroscopies RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ainsi que  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer a permis de mettre en lumière la distribution des espèces contenant du fer qui peuvent être obtenues lors de la thermolyse de **1** dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  en présence de  $\text{M(hmds)}$ . En conditions difficiles ( $80^\circ\text{C}$ , 72 h), une réduction de **1** par  $\text{Li(hmds)}$  est observée et fournit des espèces réduites qui agissent à température ambiante comme un



réservoir réversible de composés  $\text{Fe}^0$ . Ces espèces permettent ensuite la formation de **4c6D5,D** par insertion oxydante C–D de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ . A l'inverse, les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  enregistrés après réduction de **1** avec  $\text{Na}(\text{hmds})$  et  $\text{K}(\text{hmds})$  pendant 22 h à 80 °C n'évoluent quasiment pas après 72 h à température ambiante. Ce résultat atteste d'une réduction rapide et irréversible de **1** par ces sels en espèces non réactives et silencieuses en RMN. La seule évolution détectée correspond à une légère diminution de la quantité de **3'** et **3''** lorsque  $\text{Na}(\text{hmds})$  est utilisé, entraînant la formation de traces (< 4%) de **4c6D5,D**. Ce résultat contraste avec la réduction plus douce et réversible effectuée par  $\text{Li}(\text{hmds})$  et met en évidence le rôle crucial du cation alcalin dans le contrôle de la distribution du fer (Figure 146).

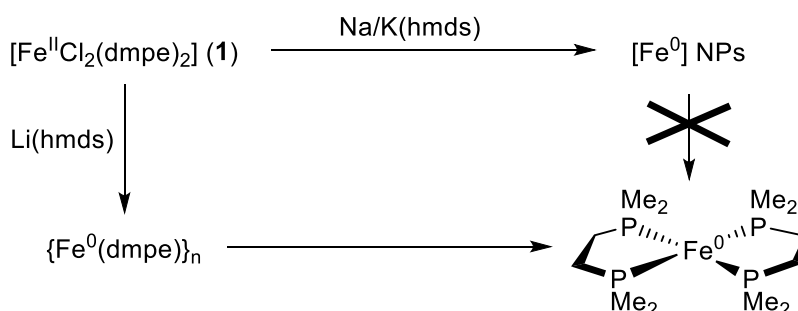


Figure 146 : Réactivité de  $\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2$  (**1**) vis-à-vis de  $\text{M}(\text{hmds})$  après thermolyse (80 °C, 72 h) ;  
M = Li, Na ou K.

Une analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une détection de masse (GC–MS) a également été réalisée à la suite de la réduction de **1** par  $\text{Na}(\text{hmds})$  ou  $\text{K}(\text{hmds})$  à température ambiante (ou avec  $\text{Li}(\text{hmds})$  à 80 °C). La seule détection de  $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$  comme sous-produit organique suggère que les bases alcalines utilisées favorisent deux étapes successives de réduction à un électron vers le stade  $\text{Fe}^0$  (formation de **3**, **3'** ou **3''**). Ces observations sont conformes à des processus similaires qui rapportent une réduction à un électron de complexes de fer ou de cuivre.<sup>207,208</sup>

Inversement, une oxydation quantitative de  $\text{K}(\text{hmds})$  en hydrazine  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$  a été observée lors de la réaction de  $\text{FeCl}_2$  avec 5 équiv.  $\text{K}(\text{hmds})$  à 80 °C pendant 22 h (Figure 147). Cela montre que même les sels ferreux sans ligand peuvent être réduits par  $\text{K}(\text{hmds})$ . Cependant dans ce cas, il s'agit d'un schéma de réduction à deux électrons. La formation du composé d'hydrazine provient probablement de l'élimination réductrice de composés multicoordinés  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hmds})_n]$ .

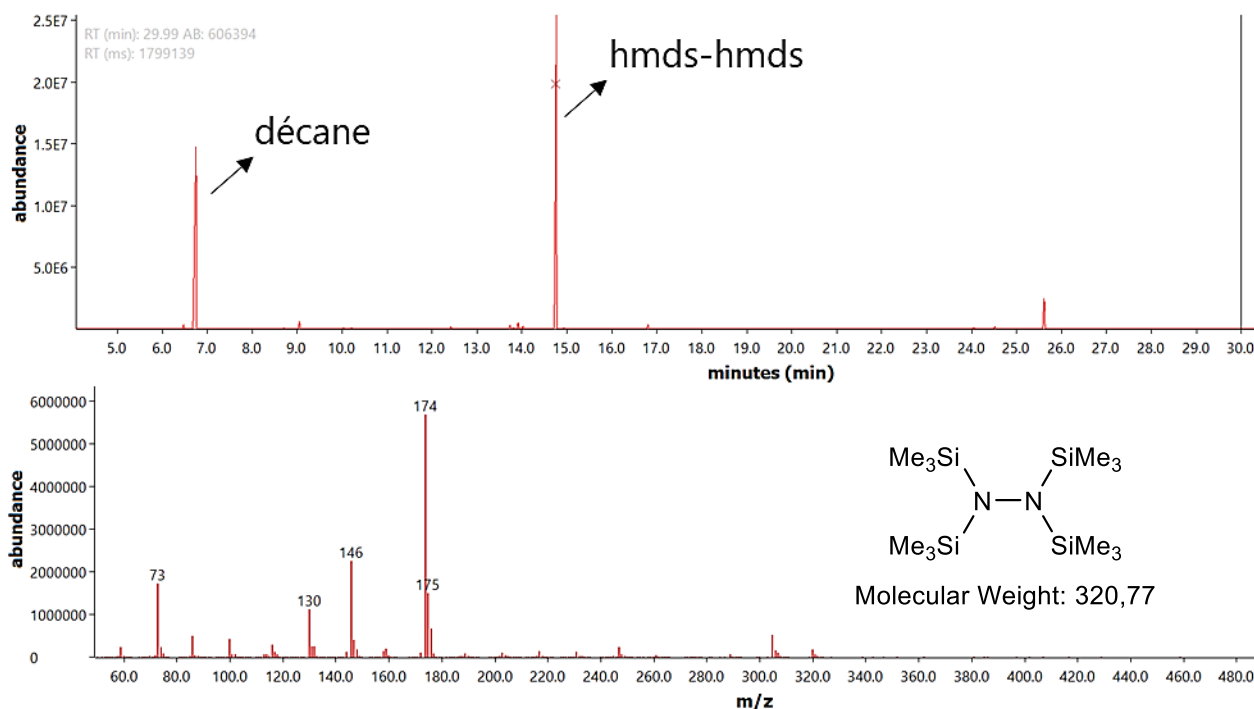


Figure 147 : Analyse GC-MS après traitement de  $\text{FeCl}_2$  par 5 équiv. de  $\text{K}(\text{hmds})$  à  $80^\circ\text{C}$  pendant 22 h.

#### 4.3.6 Mise en évidence d'une interaction ligand/cation

Comme souligné dans la section précédente, la possibilité d'une interaction entre la dmpe et le cation alcalin  $[\text{M}]^{n+}$  issu de  $\text{M}(\text{hmds})$  est une hypothèse susceptible d'expliquer l'attribution de la composante cyan du spectre Mössbauer obtenu (Tableau 7).

En effet, lorsque  $\text{Li}(\text{hmds})$  est utilisé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 22 h, une large distribution dans la zone  $-49/-50$  ppm est observée et correspond au seul signal détecté en RMN  $^{31}\text{P}$  (Figure 148.a). Ce signal atteste de la libération de dmpe libre dans le milieu réactionnel, ainsi que de divers adduits formés entre cette dernière et les sels de lithium, comme  $[\text{dmpe}\cdot\text{Li}(\text{Y})]$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{hmds}$ ). La coordination des cations  $\text{Li}^+$  par les phosphines conduit à un léger déplacement de ces dernières en RMN phosphore, comme rapporté par Lappert et Layh.<sup>214</sup> Récemment, le groupe de Reid a mis en évidence la formation de l'espèce  $\text{Li}(\text{dmpe})_3^+$ ,  $\delta(^{31}\text{P}) = -45,9$  ppm dans le toluène- $d_8$ .<sup>215</sup>

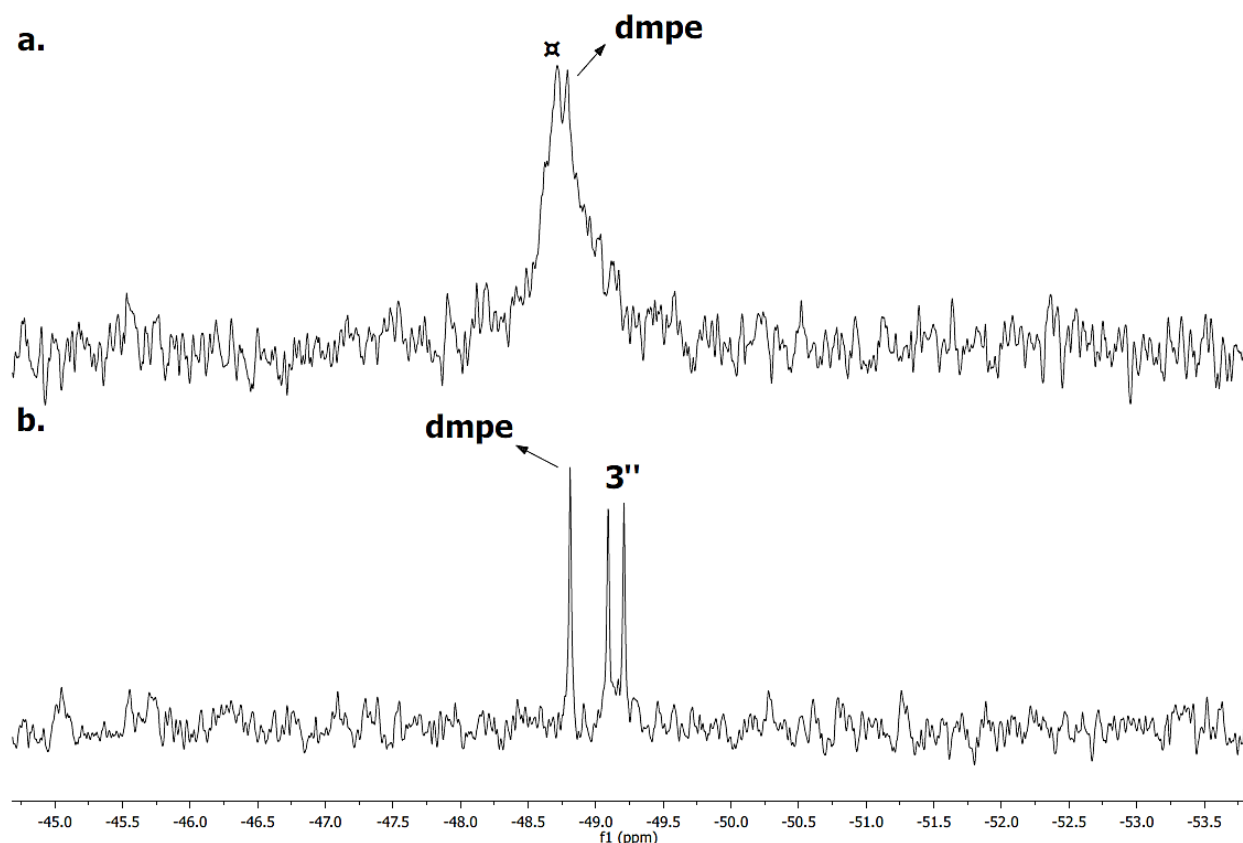


Figure 148 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C, limité à la zone dmpe libre) d'une solution de **1** traitée par 10 équiv. de  $\text{M}(\text{hmds})$  après 22 h à 80 °C ;  $\text{M} = \text{Li}$  (a.) et  $\text{Na}$  (b.);  $\alpha =$  adduits  $[\text{dmpe} \cdot \text{Li}]$

Ceci illustre le fort pouvoir démétallant du cation  $\text{Li}^+$ , capable de décoordonner une dmpe du fer. Bedford a également signalé une réactivité similaire des cations  $\text{Zn}^{II}$  dans les couplages de Negishi catalysés par divers sels de type  $[(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{Fe}^{II}]$ .<sup>169</sup> Conformément aux rapports récents de la littérature, cela démontre encore une fois le rôle crucial des cations du groupe principal dans la distribution des espèces organométalliques comme nous avons pu le voir lors du chapitre 3 de ce manuscrit.

En revanche, après thermolyse de **1** (22 h, 80 °C) en présence de seulement 2 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  et 2 équiv. de l'éther couronne 15-C-5, la RMN  $^{31}\text{P}$  a mis en évidence deux espèces : **1** n'ayant pas réagi (60 %) et **2c6D5** (34 %,  $\delta = 67$  ppm) (Figure 149). Ni **3'**/**3''**, ni la dmpe libre ne sont détectés dans ces conditions, suggérant que  $\text{Li}(\text{hmds})$  agit dans ce cas comme une base amorçant une activation C–D par déprotonation et non comme un réducteur.

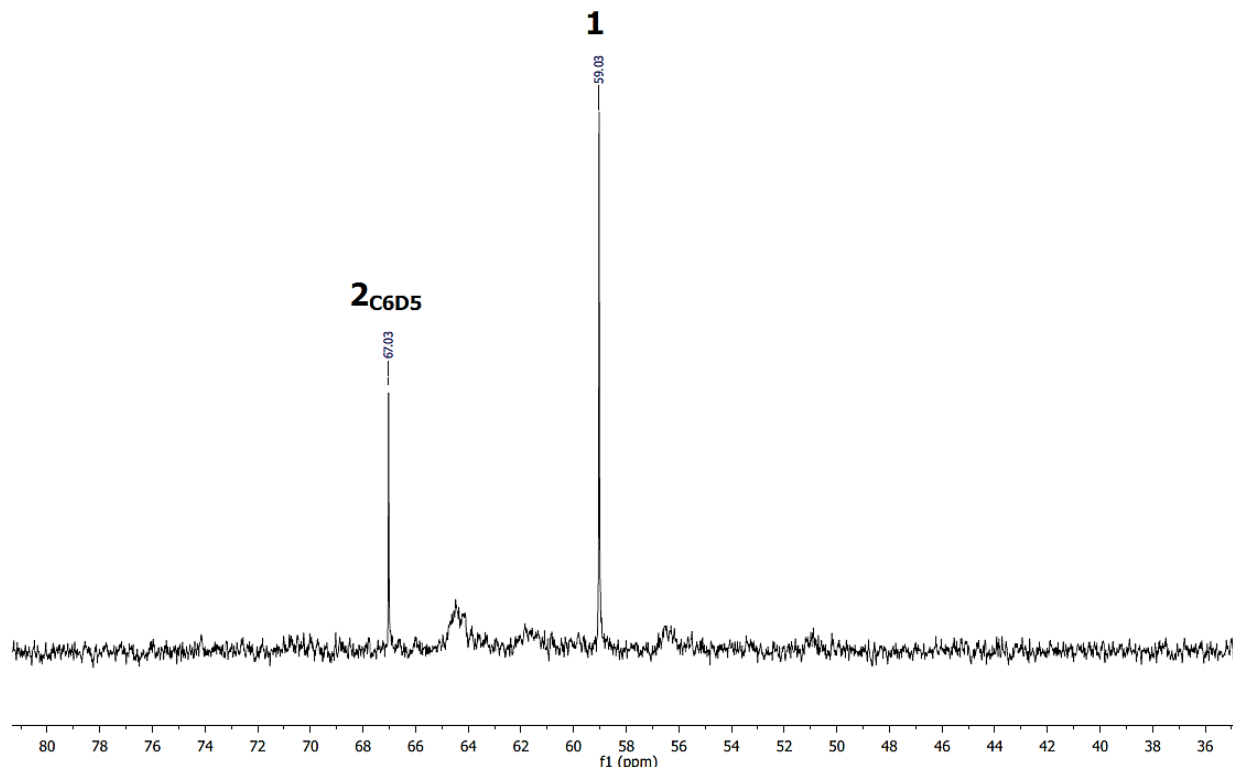


Figure 149 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (1) traité par 2 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  et 2 équiv. de 15-C-5 après 22 h à 80 °C.

Ceci démontre que Li(hmds) est capable de favoriser sélectivement une ferration déprotonative de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> lors d'une activation thermique sans aucune réduction de **1**. La consommation de **2**<sub>C6D5</sub> en l'absence de 15-C-5 suggère que celui-ci subit facilement une démétallation par les cations Li<sup>+</sup>, donnant des adduits [dmpe•Li<sup>+</sup>] avec des espèces silencieuses en RMN (Figure 150). Le piégeage du cation Li<sup>+</sup> par l'éther couronne 15-C-5 empêche la démétallation de la dmpe, améliorant la stabilité de **2**<sub>C6D5</sub> même à 80 °C. À l'inverse, aucun adduit [dmpe•M<sup>+</sup>] n'est observé en utilisant les sels sodique et potassique de (hmds), ce qui est en accord avec leurs propriétés de coordination beaucoup plus faibles (Figure 148.b.).

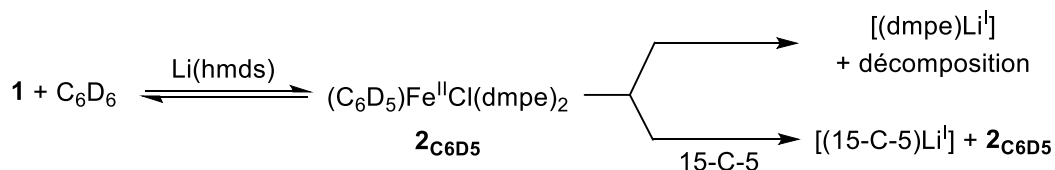


Figure 150 : Génération et devenir de  $[(C_6D_5)Fe(Cl)(dmpe)_2]$  en l'absence ou présence de 15-C-5.

De plus, il est possible d'orienter le résultat de la réaction entre **1** et Li(hmds) vers la voie d'insertion oxydante à l'aide de conditions photolytiques. En effet, la réduction de **1** par Li(hmds) (2 équiv.) en **3** suivie de l'insertion de C–D a été déclenchée lors d'une photolyse à 20 °C (72 h,

350 nm). Dans ces conditions, une conversion presque quantitative de **1** est observée et 40 % de **4C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D** sont formés (Figure 151). Aucun complexes de Fe<sup>0</sup> tels que **3'** ou **3''** n'a été observé, ce qui suggère que la réduction progressive de **1** dans ces conditions s'est produite suffisamment en douceur pour empêcher la comproportion au stade Fe<sup>0</sup>. Aucune ferration déprotonative conduisant à **2C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>** n'est observée dans ces conditions.

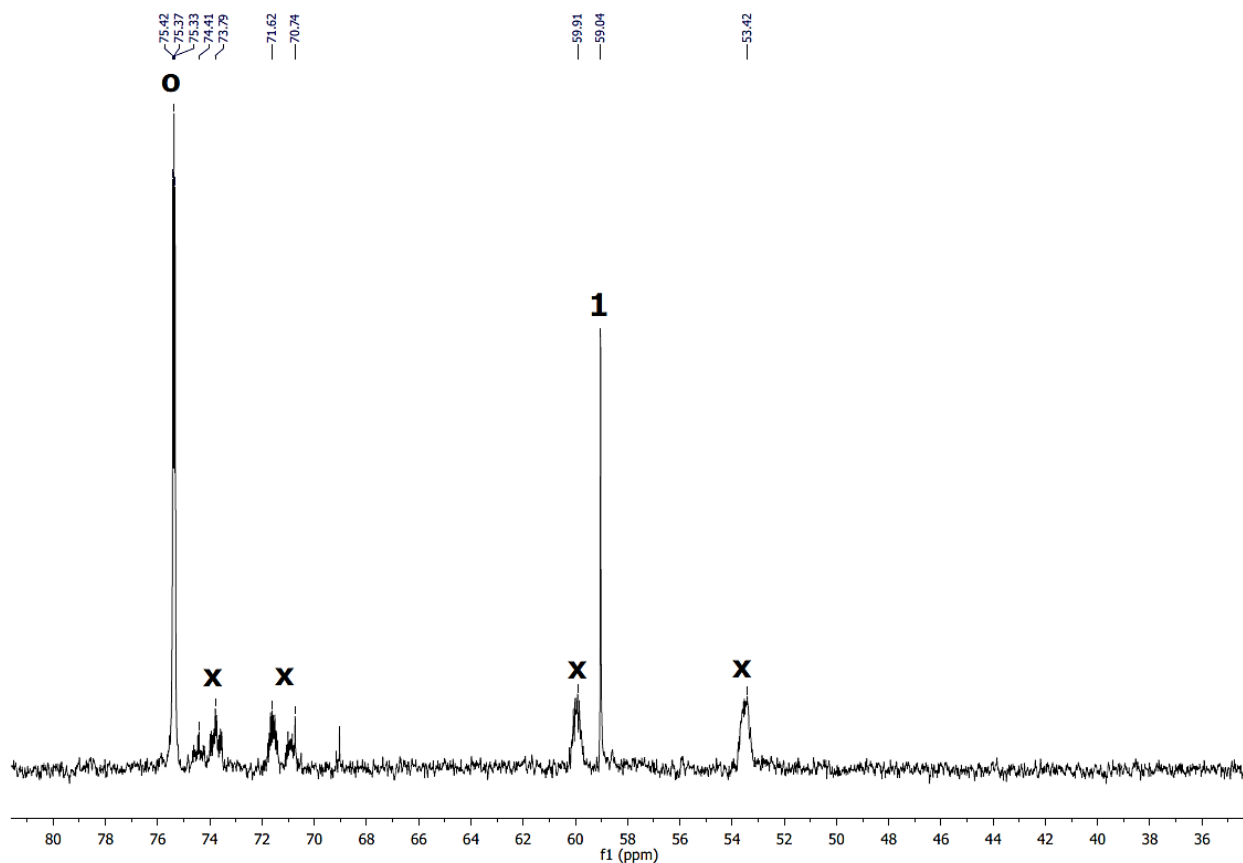


Figure 151 : Spectre RMN <sup>31</sup>P (162 MHz, 298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de FeCl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub> (**1**) traité par 2 équiv. de Li(hmds) après 72 h sous photolyse (350 nm). Présence de *trans*- (**O**) et *cis*- (**X**) [(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)Fe(D)(dmpe)<sub>2</sub>] (**4C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D**).

L'association de **1** avec des bases alcalines M(hmds) (M = Li, Na ou K) offre ainsi une plateforme simple qui ouvre l'accès aux deux types de ferrations connues (Figure 152). La nature du chemin préféré est commandée sélectivement par le contre-cation alcalin. L'utilisation de K(hmds) favorise la formation d'espèces réduites **4C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D** par insertion oxydante de **3** dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> et Na(hmds) permet la détection des intermédiaires **2C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>** et **4C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D**.

Alors que le traitement de **1** par Na(hmds) et K(hmds) fournit majoritairement des espèces silencieuses (agrégats probablement réduits), l'utilisation de Li(hmds) peut conduire soit à une ferration par déprotonation (formation de **2C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>**) en conditions thermiques, soit à une ferration par insertion oxydante de **3** conduisant à **4C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D** sous activation photolytique.

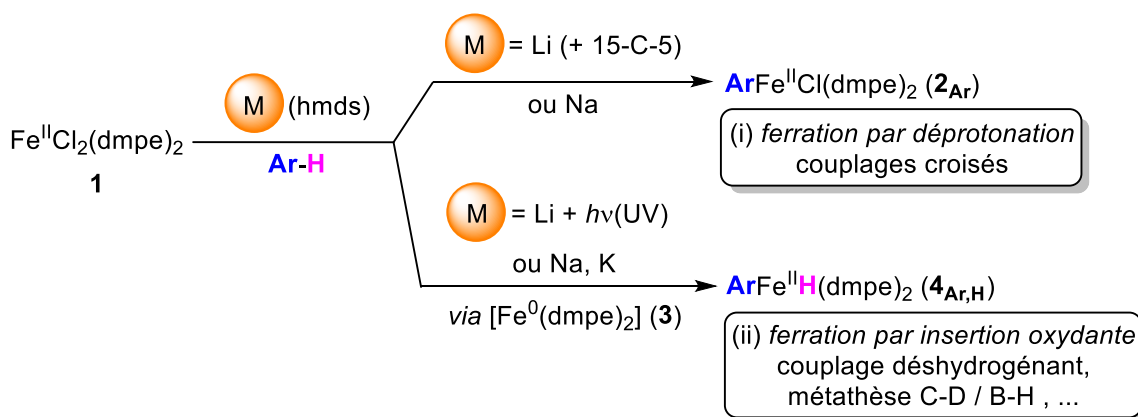


Figure 152 : Ferrations par déprotonation et insertion oxydante sélectivement déverrouillées par les cations alcalins.

Au vu des résultats obtenus, l'étude des applications catalytiques possibles pour un tel système de ferration redox-divergent a été investiguée. Les sous-parties suivantes mettront l'accent sur de potentielles applications en couplages croisés mais également pour le couplage déshydrogénant C–H/B–H ou la métathèse de liaisons C–D/B–H.

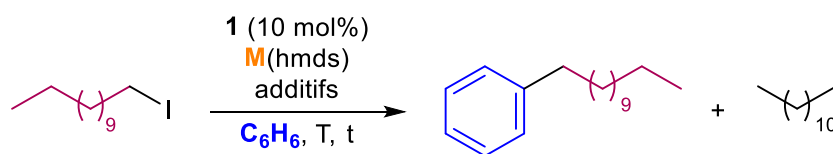
#### 4.4 Couplage croisé entre arènes et électrophiles organiques

La possible génération de composés  $\text{Ar-Fe}^{\text{II}}$  tels que **2<sub>C6D5</sub>** à partir de **1** par déprotonation d'un pro-nucléophile  $\text{Ar-H}$  avec  $\text{M}(\text{hmde})$  ( $\text{M} = \text{Li}$  ou  $\text{Na}$ ) nous a invité à étudier les applications catalytiques possibles de ce système en couplage croisé. Comme indiqué dans le chapitre 1 de ce manuscrit, les espèces organofer(II) sont des intermédiaires clés dans les processus de couplage croisé. Ils sont par ailleurs connus pour activer efficacement les électrophiles aliphatiques par transfert monoélectronique (SET).<sup>118</sup>

Le couplage croisé entre le benzène et l'iodododécane ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$ ) en présence de 0,1 équiv. de **1** et  $\text{M}(\text{hmde})$  (1 équiv. vs  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$ ) a été choisi comme réaction de référence. Le sous-produit principal obtenu dans ces conditions est le dodécane ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ), formé par réduction de la liaison C–I. Du dodécène ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{24}$ ) et du tétracosane ( $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ ) sont également formés.

## 4.4.1 Etude des conditions réactionnelles

Tableau 8 : Couplage croisé entre  $C_6H_6$  et  $n-C_{12}H_{25}I$  catalysé par 1 en présence de  $M(hmfs)$  (1 équiv.).  
Rendements basés sur l'analyse GC-MS.



Entrée	Cat.	M	T (°C)	t (h)	additifs	Ph-( $n-C_{12}H_{25}$ )	$n-C_{12}H_{26}$
1	1	Li	40	72	/	2 %	3 %
2	1	Li	80	4	/	4 %	2 %
3	1	Li	80	72	/	25 %	10 %
4	1	Li	100	72	/	27 %	11 %
5	1	Na	80	72	/	7 %	17 %
6	1	K	80	72	/	9 %	9 %
7	1	Li	80	72	15-C-5 (20 équiv.)	1 %	2 %
8	1	Li	80	72	$ZnBr_2$ (10 équiv.)	23 %	9 %
9	$Fe(dmpe)(hmfs)_2$	Li	80	72	/	30 %	4 %
10	$Fe(dmpe)(hmfs)_2$	Li	80	72	dmpe (1 équiv.)	7 %	10 %
11	$FeCl_2$	Li	80	72	/	4 %	traces
12	$FeCl_2$	Li	80	72	dcype (1 équiv.)	19 %	6 %
13	1	Li	80	72	dmpe (1 équiv.)	3 %	5 %
14	1	Li	80	72	dmpe (3 équiv.)	2 %	3 %

Une première tentative de couplage à l'aide de  $Li(hmfs)$  comme base a été réalisée à une température de 40 °C pendant 72 h. Malheureusement, dans ces conditions seulement des traces du produit d'intérêt ont été observées (Entrée 1, Tableau 8). Lorsque la réaction est menée à 80 °C pendant

4 h, des résultats identiques à ceux obtenus précédemment sont observés (Entrée 2, Tableau 8). Cependant pour une durée de 72 h, un modeste rendement de couplage de 25 % est obtenu (Entrée 3, Tableau 8). Une augmentation de la température à 100 °C ne procure pas de changement significatif au niveau des rendements ce qui est probablement dû à la désactivation du catalyseur à plus haute température (Entrée 4, Tableau 8). Pour la suite des tests, la température de 80 °C et la durée de 72 h seront conservés.

En raison de la réduction compétitive de **1** en **3**, **3'** et **3''**, Na(hmds) a été une base alcaline beaucoup moins efficace et n'a fourni qu'un médiocre rendement de 7 % en dodécylbenzène (Ph-(*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), Entrée 5, Tableau 8). En accord avec la formation d'espèces de fer réduites dans le milieu réactionnel, le produit de réduction *n*-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> est obtenu avec un rendement supérieur de 17 %. Celui-ci atteste de la réoxydation de ces espèces réduites en des degrés d'oxydations plus élevés. De la même manière, l'utilisation de K(hmds) n'a donné que 9 % du produit de couplage (Entrée 6, Tableau 8).

L'addition de l'éther couronne 15-C-5 avec Li(hmds) (Entrée 7, Tableau 8) a conduit à une forte diminution du rendement de couplage (1 % vs 25 %). Sachant que l'ajout de 15-C-5 s'est avéré améliorer la stabilisation de **2C6D5** (Figure 150), cela montre que la déprotonation de la liaison Ph-H n'est pas l'étape de la séquence de couplage la plus exigeante énergétiquement. A l'inverse, cela montre bien que l'électrophilie du cation Li<sup>I</sup> est sollicitée dans le processus de couplage.

Un test a également été réalisé en ajoutant 10 équiv. de ZnBr<sub>2</sub> afin d'augmenter la quantité de cation [M]<sup>n+</sup> dans le milieu facilitant ainsi la démétallation de la dmpe lors du processus de couplage (Entrée 8, Tableau 8). Malheureusement, cet ajout n'a eu aucun impact sur le rendement de la réaction (23 % vs 25 %). Cela peut s'expliquer par la mauvaise solubilité du sel dans le benzène due à sa structure polymérique. Dans le but de confirmer la nécessité de démétaller une diphosphine lors de la réaction de couplage, une série d'expériences impliquant 1 seul équiv. de diphosphine a été réalisée (Entrées 9-14, Tableau 8).

L'utilisation d'un complexe tetracoordiné possédant une seule phosphine a dans un premier temps été investiguée. Notre choix s'est porté sur le complexe paramagnétique [Fe(hmds)<sub>2</sub>(dmpe)]. Sa synthèse a été effectuée en s'inspirant du mode opératoire écrit par Murugesu pour le complexe [Fe(hmds)<sub>2</sub>(depe)].<sup>216</sup>

En boîte à gants, une solution de FeCl<sub>2</sub> dans le benzène à -35 °C a été traitée goutte à goutte par 2 équiv. de Li(hmds) également dans le benzène à -35 °C. Le milieu réactionnel est laissé pendant une nuit afin de revenir progressivement à température ambiante puis 1 équiv. de dmpe a été ajouté et le mélange a été placé sous agitation pendant 24 h. La solution couleur olive a été filtrée sur célite et évaporée à la rampe à vide. Le solide brunâtre obtenu a été utilisé tel quel pour les réactions suivantes.



## Deuxième partie



Figure 153 : Synthèse de  $[\text{Fe(hmnds)}_2\text{(dmpe)}]$  adaptée de la synthèse de  $[\text{Fe(hmnds)}_2\text{(depe)}]$  réalisée par Murugesu.

Le couplage croisé entre le benzène et l'iodododécane a ensuite été effectué à l'aide de  $[\text{Fe(hmnds)}_2\text{(dmpe)}]$  comme catalyseur en présence de  $\text{Li(hmnds)}$  à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 72 h. Dans ces conditions, un rendement de 30 % en produit de couplage est obtenu (Entrée 9, Tableau 8). Une seconde réaction utilisant ce catalyseur a été réalisée mais avec 1 équiv. de dmpe supplémentaire. Dans ce cas, le rendement atteint seulement 7 % et une augmentation du produit  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$  est observée (Entrée 10, Tableau 8).

L'emploi de  $\text{FeCl}_2$  en tant que catalyseur a également été étudié. Lorsque celui-ci est utilisé sans additif, des traces de produit de couplage sont obtenues (Entrée 11, Tableau 8). Cette information nous montre que les complexes de type  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hmnds})_n]$  comme **5**<sup>-</sup> sont susceptibles de mener au produit désiré lors de réaction de couplage croisé. En présence d'1 équiv. de dcype (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane), la réaction conduit à 19 % de  $\text{Ph-(}n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})$  ce qui prouve la nécessité d'au moins 1 équiv. de ligand phosphoré pour stabiliser l'espèce active de la réaction (Entrée 12, Tableau 8). La légère différence de rendement entre la dmpe et la dcype (25 % vs 19 %) peut s'expliquer par le plus grand encombrement stérique de cette dernière. De plus, de par son encombrement, la dcype ne donne accès qu'à des espèces de type  $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{X(P}^{\wedge}\text{P)}]$  insaturées.<sup>210</sup> Ce résultat montre que les espèces octaédriques ne sont pas nécessaires pour réaliser le couplage croisé.

Pour finir, l'utilisation d'un excès de dmpe s'est montrée très préjudiciable pour le rendement de la réaction. Seulement 3 % de produit de couplage sont obtenus lorsque 1 équiv. supplémentaire de dmpe est ajouté à **1**. L'ajout d'un large excès de dmpe (3 équiv.) confirme ce résultat (Entrée 13-14, Tableau 8).

Tous ces résultats mettent en évidence les meilleures performances des intermédiaires coordonnés par un seul ligand ( $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ ). Cependant ces expériences, ne nous renseignent pas vraiment sur le mécanisme impliqué dans cette réaction de couplage croisé. Une étude mécanistique de la réaction a donc été réalisée afin de permettre une meilleure compréhension du chemin suivi par **1** lors du couplage entre arènes et électrophiles organiques en présence de  $\text{M(hmnds)}$ .

### 4.4.2 Etude du mécanisme

A ce stade, deux mécanismes possibles peuvent expliquer la formation du produit de couplage C-H arylé. Soit l'électrophile est activé par une espèce de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  comme un complexe arylé dérivé de **2**<sup>Ph</sup>, soit par un complexe de  $\text{Fe}^0$  réduit (par exemple **3**, **3'** ou **3''**).

Deux expériences permettant un seul cycle catalytique ont été réalisées afin de comparer la distribution obtenue entre produit de couplage et produit de réduction. La première réaction correspond au traitement des espèces de fer réduites (réduction de **1** par 2 équiv. de Li(hmds), à 80 °C pendant 22 h) par *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et en présence de 1 équiv. de Li(hmds) (Figure 154.a.). La seconde correspond à la réaction de **1** avec 1 équiv. de Li(hmds) dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> directement en présence de *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I (pas de pré-réduction de **1** avant ajout de *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I, Figure 154.b.).

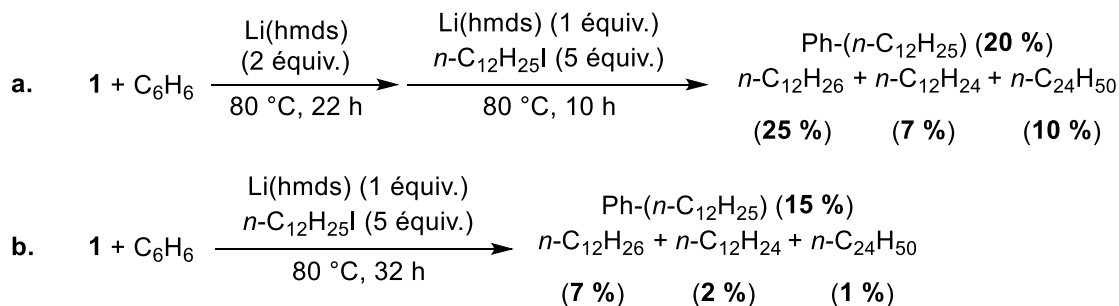


Figure 154 : Expériences sur un cycle catalytique pour le couplage croisé entre le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) et l'iodododécane (*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I).

Dans les deux conditions testées, la quantité de dodécylbenzène détectée est proche (respectivement 20 % et 15 %). Or nous savons à présent que lorsque **1** est traité par Li(hmds) à 80 °C pendant 22 h sans ajout de *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I, des espèces réduites ainsi que des complexes d'activation C–H (**4<sub>Ar,H</sub>**) se forment d'après les données en RMN <sup>31</sup>P et les spéciations Mössbauer (Figure 144, Tableau 7). Dans ces conditions, les sous-produits formés par réduction de *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I (*n*-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, *n*-C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> et *n*-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>) sont obtenus en quantités bien plus élevées que lorsque l'iodododécane et Li(hmds) sont ajoutés concomitamment à **1**.

Ceci suggère qu'une réduction sacrificielle de *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I se produit lorsque des espèces de fer réduites sont formées lors du traitement de **1** avec Li(hmds). De plus, ces espèces ne contribuent pas à la formation du produit de couplage Ph-(*n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>). Cette série d'expériences nous renseigne donc sur la possible implication d'intermédiaires Fe<sup>II</sup> non réduits tels que **2<sub>Ph</sub>** ou **5<sup>-</sup>** dans le processus de couplage.

Sachant que le complexe arylé **2<sub>Ph</sub>** a été identifié comme intermédiaire sur la voie de réduction de **1** au stade Fe<sup>0</sup>, sa réactivité en tant qu'intermédiaire de couplage a été étudiée plus en détail.

La capacité de **2<sub>Ph</sub>** à promouvoir la réaction de couplage croisé avec l'iodododécane en présence d'acides de Lewis (sels de Mg<sup>II</sup>) a été confirmée par des expériences stœchiométriques (Figure 155). La génération de **2<sub>Ph</sub>** par transmétallation de PhMgBr avec **1** (dans les conditions de la Figure 138) conduit après traitement par 10 équiv. de *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I à 43 % de produit de couplage, alors

## Deuxième partie

que le rendement de couplage chute à 27 % en présence de l'éther couronne 15-C-5 (1 équiv. vs PhMgBr).

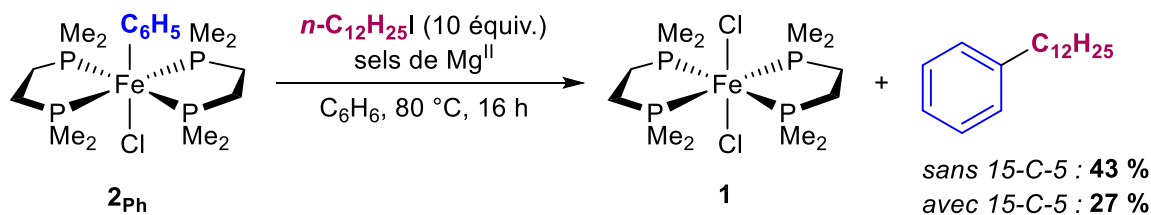
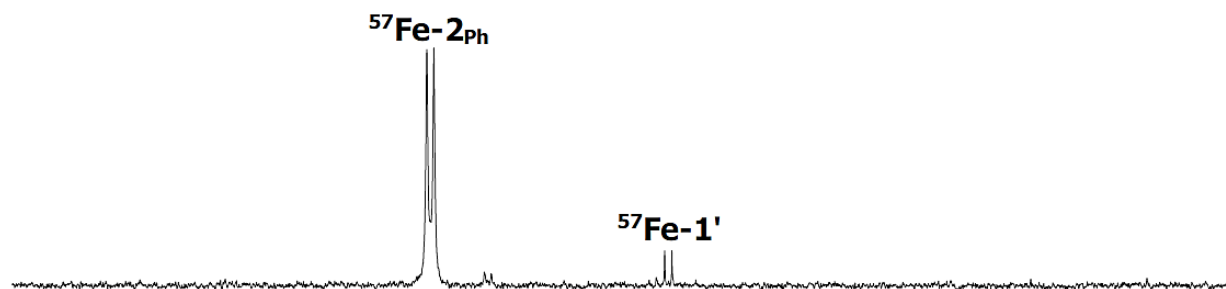


Figure 155 : Réactivité stœchiométrique de  $\text{2}_{\text{Ph}}$  (généralisé par addition de 1 équiv. de PhMgBr sur 1 suivi de 15 h à 20 °C).

Tout d'abord, ce résultat démontre de manière importante que  $\text{2}_{\text{Ph}}$  est capable de promouvoir une réactivité de type couplage croisé avec  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$ . Le suivi RMN  $^{31}\text{P}$  de la réaction d'un échantillon de  $^{57}\text{Fe}\text{-2}_{\text{Ph}}$  (Figure 156.a., haut,  $\delta = 67,1$  ppm,  $J(^{31}\text{P}\text{-}^{57}\text{Fe}) = 42$  Hz), généralisé dans les conditions de la Figure 138, avec 3 équiv. de  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$  à 80 °C pendant 4 h montre également que  $^{57}\text{Fe}\text{-1}$  et son analogue bromé  $^{57}\text{Fe}\text{-1'}$  sont générés en plus du produit de couplage Ph-( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ) (Figure 156.b., bas, respectivement  $\delta = 59,0$  ppm,  $J(^{31}\text{P}\text{-}^{57}\text{Fe}) = 42$  Hz, et  $\delta = 58,5$  ppm,  $J(^{31}\text{P}\text{-}^{57}\text{Fe}) = 41$  Hz).

Nous savons que  $\text{2}_{\text{Ph}}$  peut facilement être obtenu par ferration directe du benzène en présence de Li(hmde) (Figure 150), cela signifie donc qu'il peut agir comme intermédiaire dans le couplage croisé entre le benzène et l'iodododécane.

a.



b.

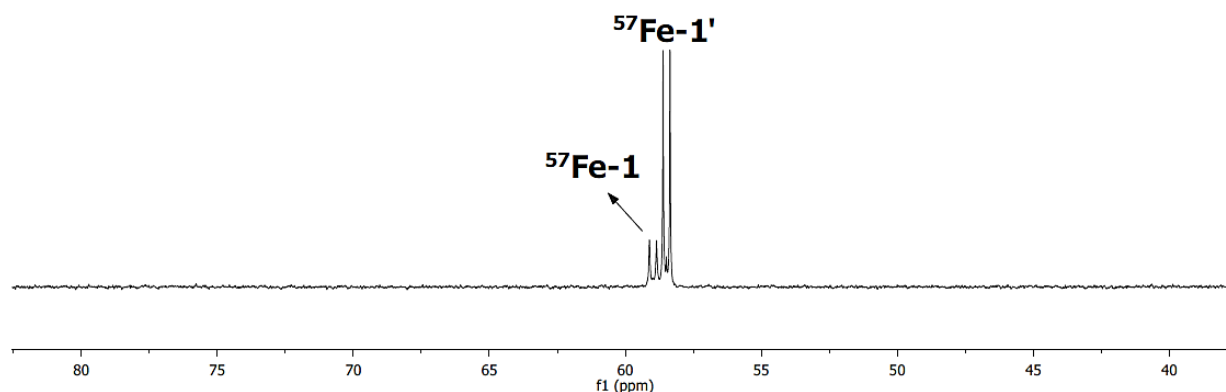


Figure 156 : Suivi RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction entre  $^{57}\text{Fe-2Ph}$  (en haut) et 3 équiv. de  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$  (en bas) pendant 4 h à 80 °C.

De plus, les expériences stœchiométriques réalisées en présence et en l'absence de l'éther couronne 15-C-5 (Figure 155) montrent sans aucun doute que la présence d'un cation métallique (ici  $\text{Mg}^{\text{II}}$ ) joue un rôle crucial dans le résultat du couplage croisé. En raison de l'affinité marquée de l'éther 15-C-5 pour les cations  $\text{Mg}^{\text{II}}$ , ce résultat confirme à nouveau l'exigence de cations libres ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}$ ) dans le milieu réactionnel pour permettre la décooordination d'une dmpe. Ceci permet ainsi l'accès à des espèces ferreuses insaturées capables de favoriser le couplage croisé.

Le rôle principal de la dmpe semble être de fournir une sphère de coordination capable de stabiliser transitoirement les intermédiaires insaturés  $\text{Ph-Fe}^{\text{II}}$  vis-à-vis de leurs voies de décomposition. Cependant, la décooordination d'une dmpe du centre de fer semble aussi être obligatoire dans une autre étape du processus de couplage.

Ces résultats montrent sans ambiguïté que la force de coordination du contre-cation alcalin ou alcalino-terreux est un paramètre clé dans le succès du couplage. Une explication probable est que  $2\text{Ph}$ , en raison de sa configuration  $d^6$  bas-spin octaédrique, affiche également une certaine inertie vis-à-vis de la réaction avec l'iodododécane.

## Deuxième partie

Un cycle catalytique peut alors être proposé à l'aide des étapes suivante : premièrement, le cation  $\text{Li}^{\text{I}}$  ou  $\text{Mg}^{\text{II}}$  est invité à favoriser la décooordination d'un ligand dmpe de **2<sub>Ph</sub>**, donnant l'accès à un complexe non saturé à 14 électrons  $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{dmpe})\text{Cl}]$  (**6<sub>Ph</sub>**). Ensuite, celui-ci réagira avec l'électrophile organique dans une étape de transfert électronique à un électron (SET) pour donner l'intermédiaire  $[\text{PhFe}^{\text{III}}(\text{dmpe})\text{Cl}]^+$  (**6<sub>Ph+</sub>**).

Des tendances similaires ont été rapportées par Gutierrez et Neidig, qui ont montré que le complexe octaédrique saturé à 18 électrons  $[(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ar})\text{X}]$  ( $(\text{P}^{\wedge}\text{P}) = \text{depe}$  et  $\text{Ar} = 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) s'est avéré inerte dans les processus de couplage, alors que son analogue tétraédrique insaturé à 14 électrons  $[(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ar})\text{X}]$  a affiché d'excellentes performances.<sup>210</sup>

L'exigence de la décooordination d'un ligand dmpe au cours du procédé est en outre confirmée par l'effet néfaste de l'excès de dmpe sur le rendement de la réaction (Entrée 13-14, Tableau 8). La troisième étape du cycle repose sur une recombinaison radicalaire dans la deuxième sphère de coordination du fer entre **6<sub>Ph+</sub>** et  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}^{\bullet}$  pour donner le produit de couplage  $\text{Ph-(}n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{)}$  et l'intermédiaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dmpe})\text{Cl}_2]$  (**6<sub>Cl</sub>**), comme observé dans les couplages classiques aryle-alkyle catalysés au fer. Pour finir, **6<sub>Cl</sub>** réintègre le cycle catalytique après déprotonation d'un autre équivalent de benzène pour former **6<sub>Ph</sub>** (Figure 157).

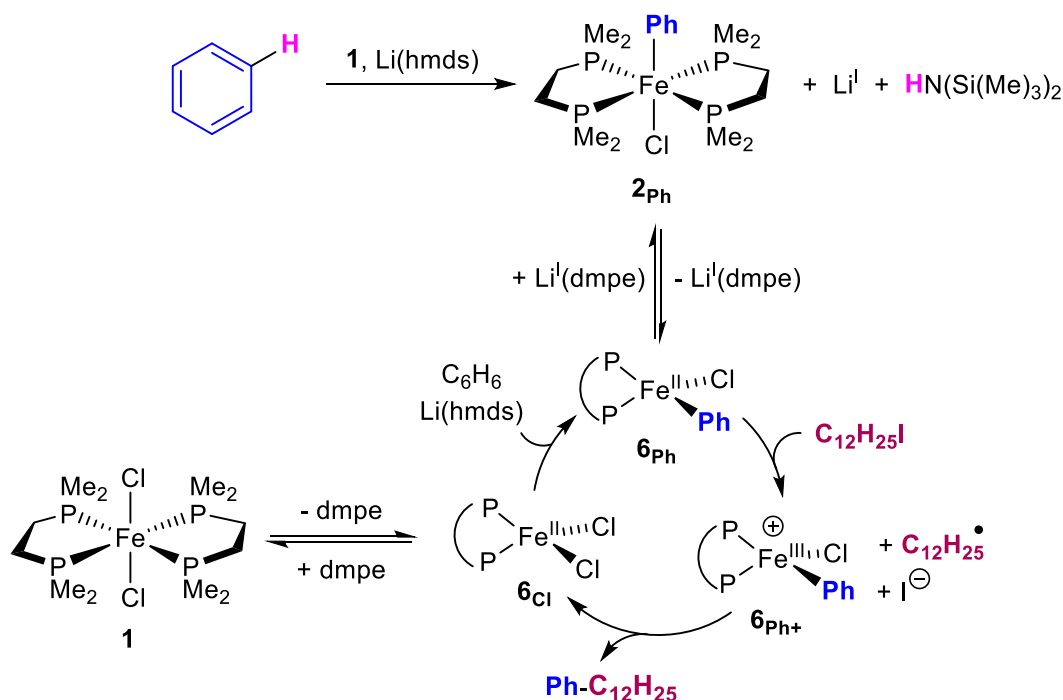
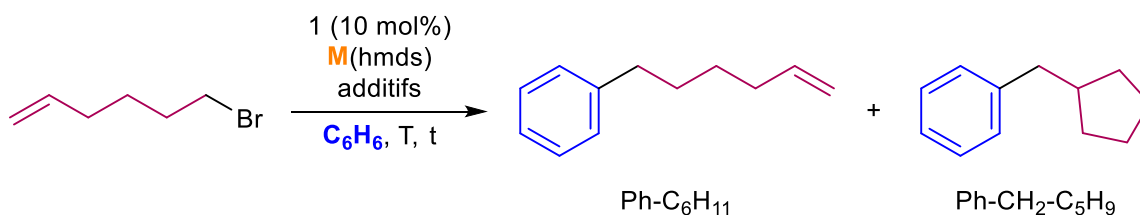


Figure 157 : Cycle catalytique proposé pour le couplage croisé entre le benzène et l'iodododécane impliquant **2<sub>Ph</sub>** comme réservoir de catalyseur ; ( $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dmpe}$ ).

Afin de confirmer que la séquence transfert électronique (SET)/recombinaison radicalaire est une étape clef du cycle, la réaction de couplage entre le benzène et le 1-bromo-5-hexène jouant le rôle d'horloge radicalaire a été sondée (Tableau 9).

Tableau 9 : Réaction de couplage croisé entre le benzène et le 1-bromo-5-hexène catalysé par **1** en présence de Li(hmde).



Entrée	Cat.	M	T (°C)	t (h)	additifs	Ph-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Ph-CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
1	1	Li	80	24	/	/	4%
2	1	Li	80	24	dmpe (1 équiv.)	/	1 %
3	1	Li	80	24	dmpe (5 équiv.)	/	1 %
4	FeCl <sub>2</sub>	Li	80	24	dmpe (1 équiv.)	/	4 %

Les résultats montrent que seul le produit de cyclisation Ph-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> est obtenu. La détection de ce produit résulte de la formation de l'espèce radicalaire CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>• qui subit une cyclisation intramoléculaire menant au radical C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>•. Ce dernier effectue une recombinaison radicalaire avec **6**Ph• pour conduire au produit de couplage. Ce produit ne peut donc pas être observé si le mécanisme passe par une étape d'addition oxydante de la liaison C<sub>sp3</sub>-X. Le produit Ph-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> peut également être formé par recombinaison radicalaire de CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>• avec **6**Ph•, or ce composé n'est pas formé lors de la réaction. Une explication possible serait que la vitesse de la réaction de cyclisation intramoléculaire ( $k = 1,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  à 25 °C) est bien plus rapide que la recombinaison radicalaire.

L'ajout d'un excès de ligand dmpe inhibe la réaction lorsque **1** est utilisé comme précurseur (Entrée 2 et 3, Tableau 9). En revanche lorsque FeCl<sub>2</sub> est couplé à 1 équiv. de dmpe, un résultat identique à l'entrée 1 est observé (Entrée 4, Tableau 9). Les faibles rendements obtenus peuvent s'expliquer par la plus grande difficulté d'activer les liaisons C-Br que les liaisons C-I. Ces données confirment l'implication d'espèces tétraédriques insaturés à 14 électrons dans le cycle catalytique.

Il n'est pas non plus exclu qu'un intermédiaire sans dmpe tel que [Fe<sup>II</sup>(hmde)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**5**<sup>-</sup>, mis en évidence par RMN <sup>1</sup>H et spéciation Mössbauer, Tableau 4 et Tableau 7, composante verte) initie également un cycle catalytique avec déprotonation de benzène, conduisant à un composé

$[\text{Ph}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hmds})_2]^-$  sans dmpe (Figure 158). Ce dernier réagirait dans une étape de transfert électronique avec l'électrophile puisque des traces de produit de couplage croisé sont observées lorsque  $\text{FeCl}_2$  est utilisé comme précurseur de fer, en l'absence de dmpe (Entrée 11, Tableau 8).

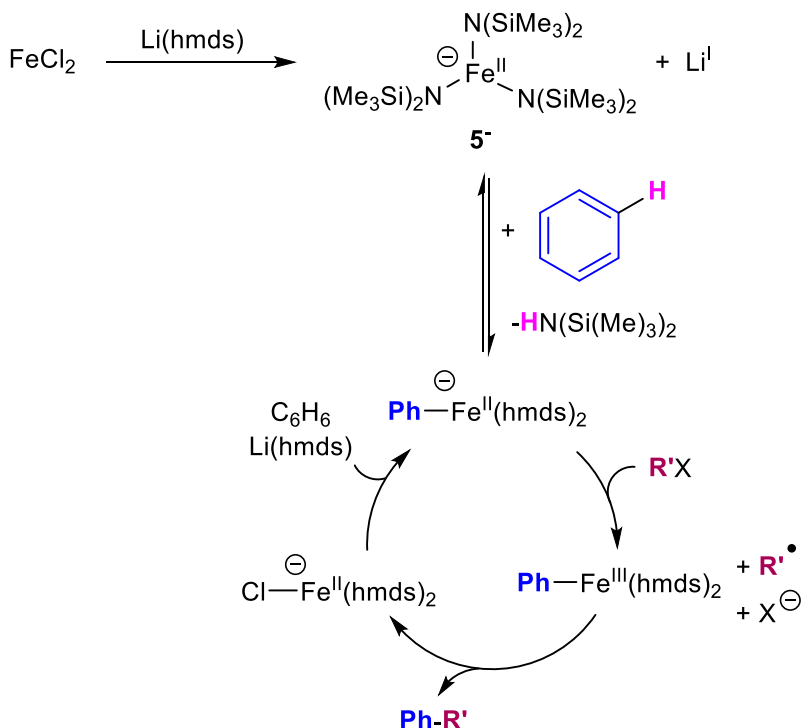


Figure 158 : Cycle catalytique proposé pour les intermédiaires sans dmpe tel que  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hmds})_3]^-$ .

Cette hypothèse serait conforme à l'activité réductrice d'espèces ferrates similaires telles que  $[\text{Me}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  qui a été rapportée par Uchiyama. Ces *ate*-complexes se révèlent subir facilement une oxydation à un seul électron par une variété d'électrophiles.<sup>217</sup> Dans notre cas, la faible quantité du produit de couplage croisé obtenu en l'absence de dmpe suggère cependant que cette dernière est nécessaire pour stabiliser les intermédiaires sous-coordinés au cours du cycle.

Comme détaillé ci-dessus, la formation de  $\mathbf{2}_{\text{Ph}}$  dans des conditions pertinentes de couplage et la capacité de ce dernier à fournir le produit de couplage croisé attendu  $\text{Ph}-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})$  par réaction avec  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$  suggère que la métallation de la liaison  $\text{Ar}-\text{H}$  se produit avant la formation du radical  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}^\bullet$ . Cependant, un mécanisme alternatif serait la formation de  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}^\bullet$  suivie de l'addition de ce dernier sur le benzène dans un mécanisme d'addition nucléophile radicalaire. Dans ce mécanisme alternatif, une liaison  $\text{C}-\text{H}$  subit ensuite un clivage homolytique pour restaurer l'aromaticité (Figure 159).

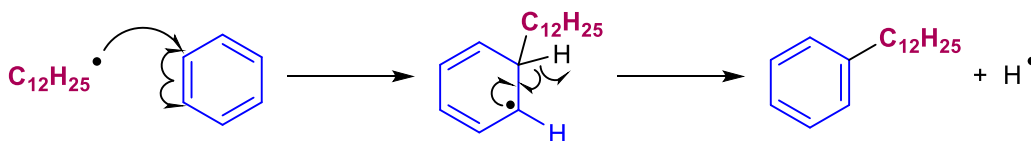


Figure 159 : Mécanisme alternatif pour la formation du produit de couplage.

Afin de conclure si le couplage se déroule dans une séquence de couplage croisé classique entre un organofer(II) et l'électrophile ou par une addition nucléophile radicalaire de  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}^\bullet$  sur le benzène, une tentative de couplage croisé a été réalisée en utilisant du fluorobenzène (PhF) comme source de liaison C–H dans les conditions du Tableau 8, entrée 3 ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$  traité par 0,1 équiv. de **1** et 1 équiv. de Li(hmds) dans le PhF pur à 80 °C pendant 72 h).

PhF a été choisi comme sonde mécanistique car il peut être activé à la fois par des mécanismes de déprotonation et des mécanismes d'addition radicalaire.<sup>218,219</sup> Il présente également trois liaisons C–H avec des acidités bien distinctes ( $\text{pK}_{\text{a}}(\text{ortho H}) = 36,8$ ,  $\text{pK}_{\text{a}}(\text{méta H}) = 42,3$ ,  $\text{pK}_{\text{a}}(\text{para H}) = 43,7$ , Figure 160).<sup>220</sup> Le couplage croisé du fluorobenzène avec l'iodododécane en présence de Li(hmds) (1 équiv. par mole d'électrophile) a conduit à un faible rendement de 15 % en produits de couplage. Ce faible rendement peut s'expliquer par la formation de quantités importantes de Ph-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui correspond à la défluoration de PhF.

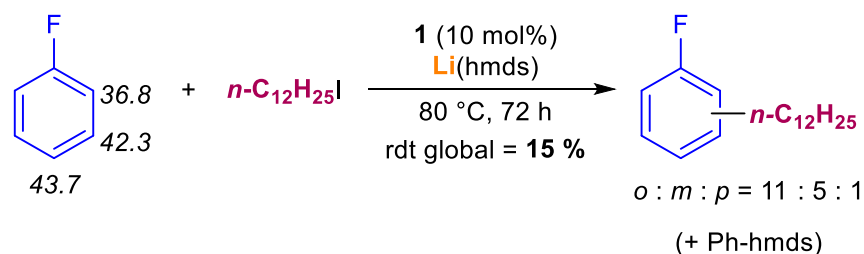


Figure 160 : Tentative de couplage croisé effectuée avec PhF comme source de liaison C–H ( $\text{pK}_{\text{a}}$  des liaisons C–H en italique). Rendements basés la RMN <sup>19</sup>F et <sup>1</sup>H.

Une distribution 11 : 5 : 1 des isomères *ortho* : *méta* : *para* du produit de couplage croisé C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ) est observée. Cette sélectivité est en accord avec un processus de ferration gouverné par l'acidité de la liaison C–H : plus la liaison C–H est acide (*ortho* > *méta* > *para*), plus la métallation et le couplage sont favorisés à cette position.

Une sélectivité très différente est attendue pour la formation de liaisons C–C reposant sur l'ajout du radical  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}^\bullet$  sur le fluorobenzène. En effet, l'ajout d'un radical libre sur PhF conduit aux isomères *ortho* et *para* comme produits majoritaires en quantités à peu près égales et un isomère *méta* minoritaire. Cette distribution a été démontrée expérimentalement par le groupe de Li pour l'ajout du radical Ph<sup>•</sup> sur le fluorobenzène (rapports  $o : m : p = 2,8 : 1 : 2,2$  ou  $3,8 : 1 : 4,2$  selon l'halogénure d'aryle de départ, respectivement PhI et PhBr)<sup>218</sup> et a été confirmée par les prédictions théoriques du groupe de Ritter.<sup>219</sup>

Par conséquent, la sélectivité du processus de couplage réalisé entre PhF et  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$  montre que la métallation de la liaison C–H se produit avant l'activation de l'électrophile par transfert électronique. Ceci suggère que les espèces non arylées telles que [Fe<sup>II</sup>(hmds)<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (**5**<sup>–</sup>) n'agissent pas comme des réducteurs à un électron dans ce système.



L'étude réalisée sur le mécanisme de la réaction de couplage entre arènes et électrophiles organiques nous a permis de déterminer qu'il s'agit d'une transformation monoélectronique faisant intervenir un couple  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Le complexe  $[\text{PhFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dmpe})_2]$  est un réservoir de catalyseur et la décooordination d'un équivalent de ligand est nécessaire pour obtenir la formation d'un complexe tétraédrique à 14 électrons correspondant à l'espèce active. La réaction avec le fluorobenzène a également mis en évidence que l'étape de transfert électronique correspondant à l'activation de l'électrophile s'effectue après la métallation de la liaison C–H par déprotonation de cette dernière.

Afin d'exemplifier la réaction, quelques dérivés aromatiques ont été testés.

### 4.4.3 Exemplification de la méthode

La réaction modèle de l'entrée 3 du Tableau 8 a été appliquée pour des arènes substitués (anisole, toluène) ainsi que pour un hétéroarène (thiophène). Les résultats obtenus sont répertoriés ci-dessous (Figure 161).

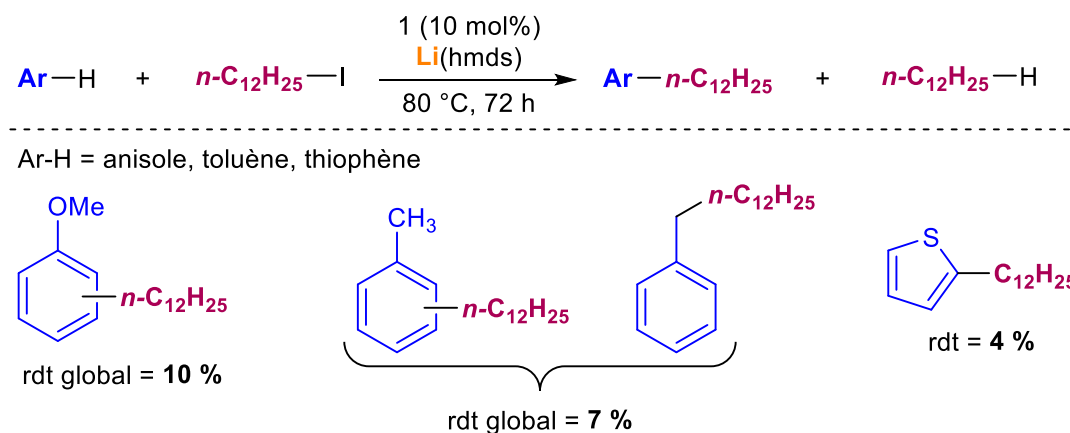


Figure 161 : Exemplification de la méthode de couplage entre arènes et électrophiles organiques. Rendements basés sur l'analyse GC–MS.

Pour les trois composés, les rendements obtenus sont très faibles, ce qui atteste dans l'état actuel, d'une limite du système. Dans le cas de l'anisole, la distribution des isomères *ortho* : *méta* : *para* du produit de couplage suit la même tendance que celle obtenue avec le fluorobenzène. Cette observation permet de consolider le mécanisme de déprotonation de la liaison C–H plutôt que celui d'addition nucléophile radicalaire. La baisse de rendement entre ces deux substrat peut être liée à l'acidité de la liaisons C–H en *ortho* qui est moins acide dans le cas de l'anisole donc moins facile à déprotoner. En revanche, la complexation du  $\text{Li}^+$  avec l'oxygène du groupement -OMe permet également d'orienter la déprotonation en position *ortho*.

Pour le toluène, après analyse GC-MS du milieu réactionnel, la formation des trois isomères *ortho* : *méta* : *para* est observée. Cependant, le produit d'activation de la liaison C–H du groupement méthyle est également détecté. Ce résultat montre que le système est capable de promouvoir la

déprotonation de liaisons  $C_{sp2}-H$  et  $C_{sp3}-H$ . Néanmoins aucune sélectivité n'est constatée vis-à-vis de ces deux liaisons. Avec le thiophène seulement 4 % de produit de couplage est obtenu ce qui suggère un possible empoisonnement du catalyseur par une coordination avec l'atome de soufre.

De plus, dans le cas du thiophène et du toluène, la formation du produit d'homocouplage Ar-Ar est détectée (15 % de 2,2'-bithiophène et 10 % de bibenzyle). Ce sous-produit n'a jamais été détecté dans les expériences réalisées avec les autres arènes cités. Les quantités de  $n-C_{12}H_{26}$  sont également bien plus élevées avec ces deux composés (respectivement 16 % et 36 %).

Une contre expérience a été réalisée avec ces deux arènes sans ajout d'électrophile. Il en résulte que des traces de 2,2'-bithiophène (5 %) et 0 % de bibenzyle sont obtenues. Grâce à ces résultats, nous pouvons en conclure qu'un cycle compétitif d'homocouplage oxydant peut être impliqué dans le cas de ces deux arènes. L'iodododécane joue un rôle d'oxydant sacrificiel ce qui explique l'observation d'une plus grande quantité de dodécane.

L'unique présence de bibenzyle dans le cas du toluène peut s'expliquer à l'aide de l'énergie de dissociation de la liaison C-H, la formation du radical phényle étant bien plus difficile que celle du radical benzyle ( $BDE(C-H) = 113 \text{ kcal.mol}^{-1}$  vs  $89,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).<sup>221</sup> Ce résultat est en accord avec le fait de ne pas détecter ce produit d'homocouplage dans le cas du benzène, du fluorobenzène et de l'anisole (Figure 162).

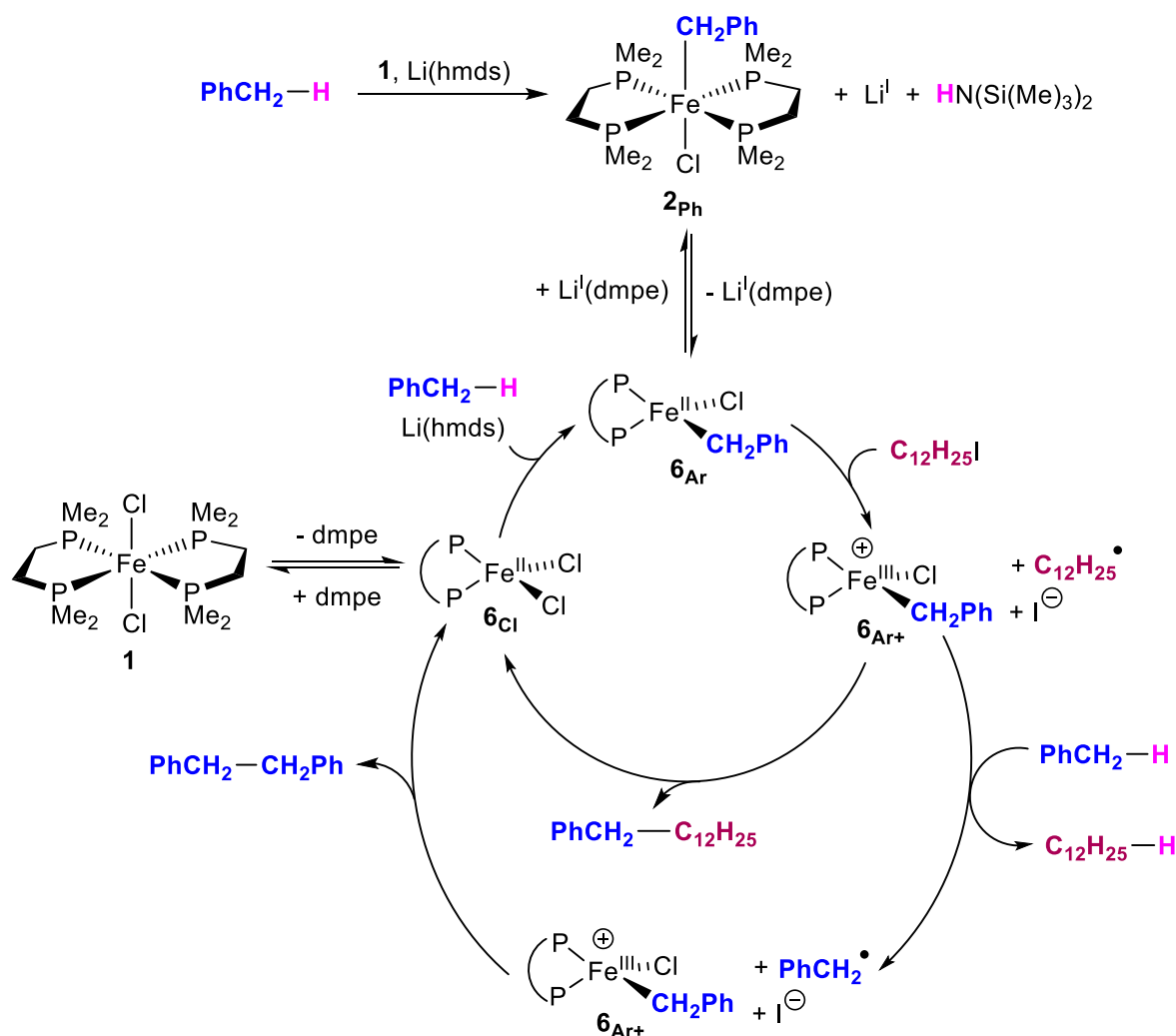


Figure 162 : Cycle catalytique proposé pour la formation du produit d'homocouplage ( $\text{PhCH}_2\text{-CH}_2\text{Ph}$ ) entre  $\text{PhCH}_2\text{-H}$  et l'iodododécane ; ( $\text{P}^\wedge\text{P}$  = dmpe).

En revanche, l'énergie de dissociation de la liaison C-H en position 2 du thiophène est plus élevée que celle du benzène (115 kcal.mol<sup>-1</sup>), ce qui rend la formation du radical C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S• plus difficile et donc celle de 2,2'-bithiophène par recombinaison radicalaire de deux C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S• également.<sup>222</sup> Cependant, l'acidité de la liaison C-H en position 2 est plus acide que celle des autres arènes testés (pK<sub>a</sub> = 32,5).<sup>220</sup> Cette donnée nous permet d'envisager un autre chemin pouvant conduire à la formation du produit d'homocouplage dans le cas du thiophène.

Il est possible d'envisager la formation d'une espèce  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dmpe})\text{Ar}_2]$  (**62a**r) par addition successive de deux anion  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^-$  sur le fer. Cet intermédiaire pourrait alors effectuer l'élimination réductrice du produit  $\text{Ar}-\text{Ar}$  et la formation d'une espèce  $\text{Fe}^0$  qui serait à son tour réoxydée par l'iodododécane en  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Cette hypothèse est appuyée par l'observation de 2,2'-bithiophène sans l'ajout de l'électrophile (5 %), ce qui n'est pas le cas avec le toluène (Figure 163). De plus, la quantité de dodécane formée est quasiment identique à celle obtenue lors de la réaction entre l'iodododécane et

le benzène avec Na(hmde) (16 % vs 17 %, Entrée 5, Tableau 8). Dans ce cas, l'iodododécane joue aussi le rôle d'oxydant sacrificiel permettant de réoxyder les espèces de  $\text{Fe}^0$  (**3**, **3'** et **3''**) en des espèces de degré d'oxydation supérieur.

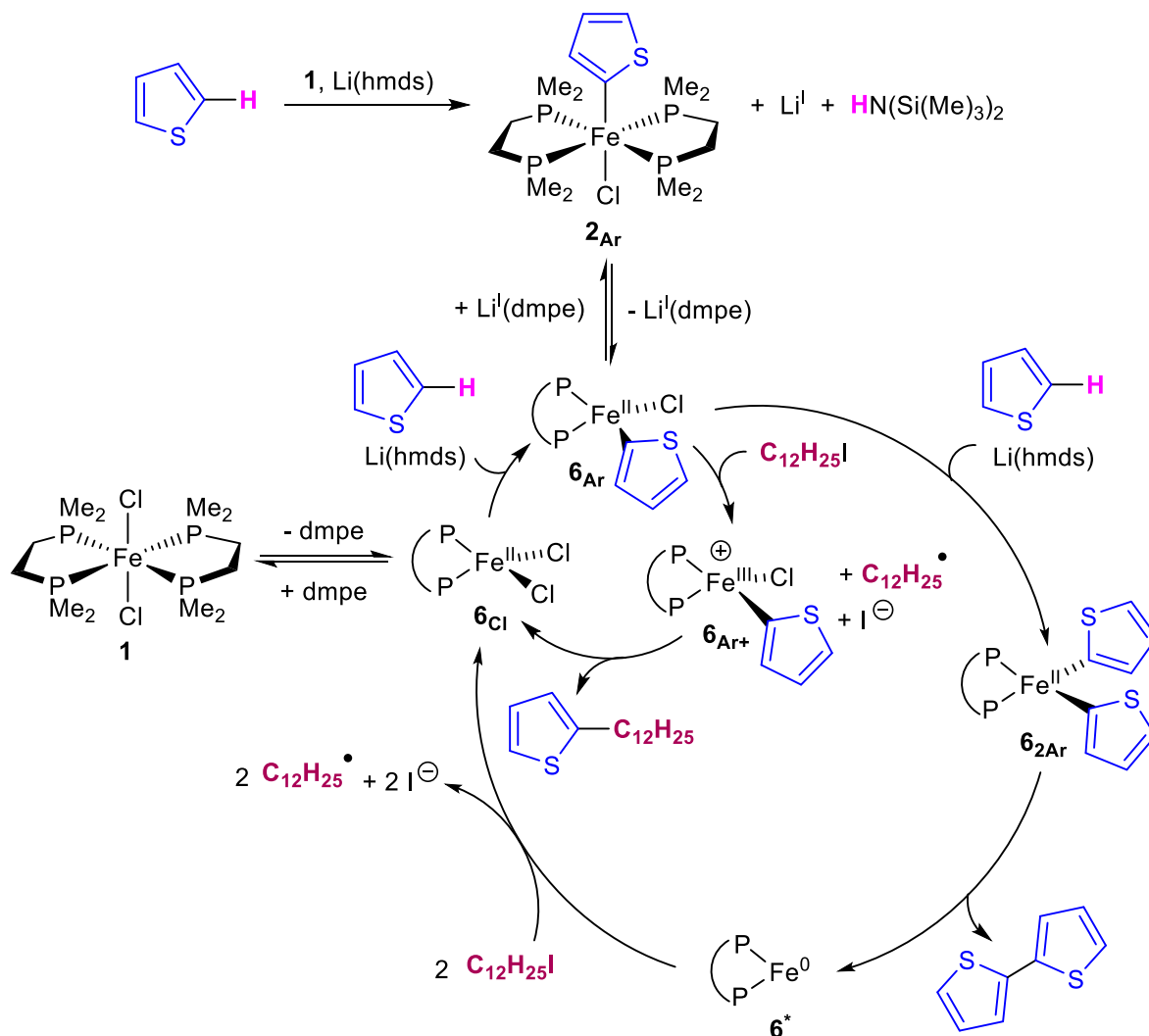


Figure 163 : Cycle catalytique proposé pour la formation du produit d'homocouplage (2,2'-bithiophène) entre le thiophène et l'iodododécane ; ( $\text{P}^{\wedge}\text{P}$  = dmpe).

Malgré les très faibles rendements obtenus avec d'autres arènes que le benzène, nous avons pu mettre en évidence et apporter des éléments de réponse sur le mécanisme de la réaction de couplage ferrocatalysée entre arènes et électrophiles organiques en présence de cations des groupes principaux. Il s'agit d'un système modèle inédit qui cependant nécessite encore un travail d'optimisation conséquent afin de rendre la méthode compétitive vis-à-vis des procédés de couplage traditionnels.

L'utilisation de ligands diphosphines avec des groupements donneurs permettant de mieux stabiliser les espèces tétracoordinées comme  $[\text{Ar}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{X}]$ , le choix de la base métallée  $\text{M}(\text{hmde})_n$

(avec  $n = 2$  ou  $3$  et  $M = \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Ca}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Al}^{\text{III}}$  ou  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ), l'étude de l'affinité entre le cation  $[\text{M}]^{n+}$  et le ligand  $\text{P}^{\wedge}\text{P}$  ainsi que l'ajout de stabilisants du cation  $[\text{M}]^{n+}$  comme les  $\beta$ -diimines ou les bipyridines peuvent être des pistes pour l'optimisation et l'exemplification de cette nouvelle méthode de formation de liaisons C–C.

### 4.5 Métathèse de liaisons C–D/B–H et couplage déshydrogénant

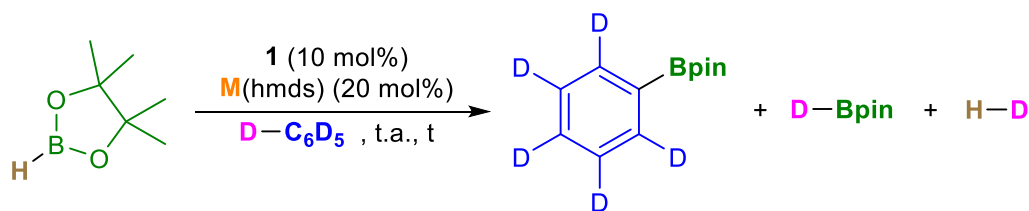
Dans certaines conditions (réduction de **1** avec  $\text{Na}(\text{hmds})$  ou  $\text{Li}(\text{hmds})$  sous activation photochimique), il s'est avéré que l'espèce  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  (**3**) était capable de se former, entraînant la formation des espèces  $[\text{Fe}^0_2(\text{dmpe})_5]$  (**3'**),  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_3]$  (**3''**) ou  $[(\text{C}_6\text{D}_5)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{D})(\text{dmpe})_2]$  (**4<sub>C6D5,D</sub>**) (Tableau 4, Entrée 4). Au vu de ces résultats, nous avons également cherché à explorer les applications catalytiques potentielles de ce système.

Comme indiqué dans l'état de l'art de ce chapitre, la formation des hydrures de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  type  $4_{\text{Ar,H}}$  (Figure 126) est une étape clé dans diverses transformations telles que le couplage déshydrogénant ou les réactions d'hydroarylation. Il a par exemple été rapporté en 2015 par le groupe de Darcel et Bontemps que la borylation des liaisons  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$  pouvait être réalisée par génération photolytique de **3** à partir de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{R})_2(\text{dmpe})_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ), avec des rendements bons à modérés.<sup>197</sup>

#### 4.5.1 Etude de la réaction de borylation catalysée par le système **1**/ $\text{M}(\text{hmds})$

Dans ce contexte, les performances de **1** associé avec  $\text{Na}(\text{hmds})$  ou  $\text{Li}(\text{hmds})$  dans le couplage déshydrogénant du benzène-*d*6 avec le pinacolborane ( $\text{pinBH}$ ) ont été étudiées (Tableau 10). La formation du produit deutéré  $\text{C}_6\text{D}_5\text{--B}(\text{pin})$  a été suivie par analyse RMN multinucléaire (phosphore, bore et proton).

Tableau 10 : Réactions de borylation entre le benzène-*d*6 et le pinacolborane (pinBH) catalysées par **1** en présence de M(hmds) (M = Li, Na) sous activation photochimique ; [a] prémélange de M(hmds) avec **1** (72 h) avant l'ajout de pinBH ; [b] M(hmds) = 10 équiv.



Entrée	M	t (jours)	Conditions	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> -B(pin)	pinBD	pinBH
1	Na	3	obscurité	0	0	100
2	Na	7	obscurité [a]	0	0	92
3	Na	7	<i>hν</i> [a]	24	26	38
4	Na	7	obscurité [a][b]	0	0	0
5	Na	7	<i>hν</i> [a][b]	0	0	0
6	Na	3	<i>hν</i> [a]	15	17	66
		6		31	31	29
		10		35	35	20
7	Li	3	<i>hν</i> [a]	40	26	15
		6		60	14	6
		10		75	traces	traces

Une réaction dans l'obscurité a dans un premier temps été effectuée afin de confirmer si des conditions photochimiques sont nécessaires pour réaliser la borylation en utilisant le système [FeCl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>]/Na(hmds). Après 3 jours dans l'obscurité, aucun produit de borylation C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-B(pin) n'a été détecté lorsque **1** a été traité par 2 équiv. de Na(hmds) dans le benzène-*d*6 en présence de 10 équiv. de pinBH par mole de Fe (Entrée 1, Tableau 10).

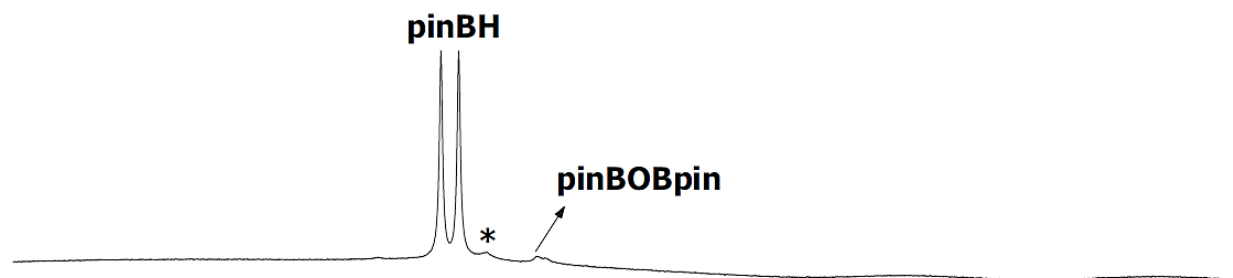
## Deuxième partie

Dans ces conditions, aucune réduction de **1** et aucune évolution du milieu réactionnel vers le complexe activé **4<sub>C6D5,D</sub>** ont été observées. Pour contourner ce problème, **1** a été traité avec 2 équiv. de Na(hmds) pendant 72 heures avant l'ajout de pinBH. Ce prémélange a permis d'obtenir la distribution attendue des espèces **3'**, **3''** et **4<sub>C6D5,D</sub>** comme détaillé précédemment. À l'aide de ces observations, une série de quatre réactions a ensuite été envisagée et réalisée avec deux types de conditions différentes.

La première série de deux expériences a été effectuée en traitant **1** par 2 équiv. de Na(hmds) pendant 72 h (prémélange) puis ajout de 10 équiv. de pinBH. Dans un cas la réaction a été laissée dans l'obscurité pendant 7 jours, dans l'autre le milieu réactionnel a été placé sous irradiation à 350 nm durant cette même période (Entrée 2-3, Tableau 10). La deuxième série reprend pratiquement les mêmes conditions à la seule différence du traitement de **1** non plus par 2 équiv. mais par 10 équiv. de Na(hmds) (Entrée 4-5, Tableau 10).

Dans le cas d'une réduction avec 2 équiv. de Na(hmds), des traces de 2,2'-oxybis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane) ( $\delta = 21,8$  ppm, pinBOBpin) et d'une espèce non identifiée ( $\delta = 25,6$  ppm, \*) sont observées ainsi que 92 % de pinBH après 7 jours dans l'obscurité (Entrée 2, Tableau 10 et Figure 164.a.). Cependant, lors d'une irradiation à 350 nm (Entrée 3, Tableau 10), le suivi RMN  $^{11}\text{B}$  a montré la formation progressive de  $\text{C}_6\text{D}_5\text{-B(pin)}$  ( $\delta = 31,3$  ppm) ainsi que du produit de deutération pinBD (t,  $\delta = 28,4$  ppm) (Figure 164.b.).

a.



b.

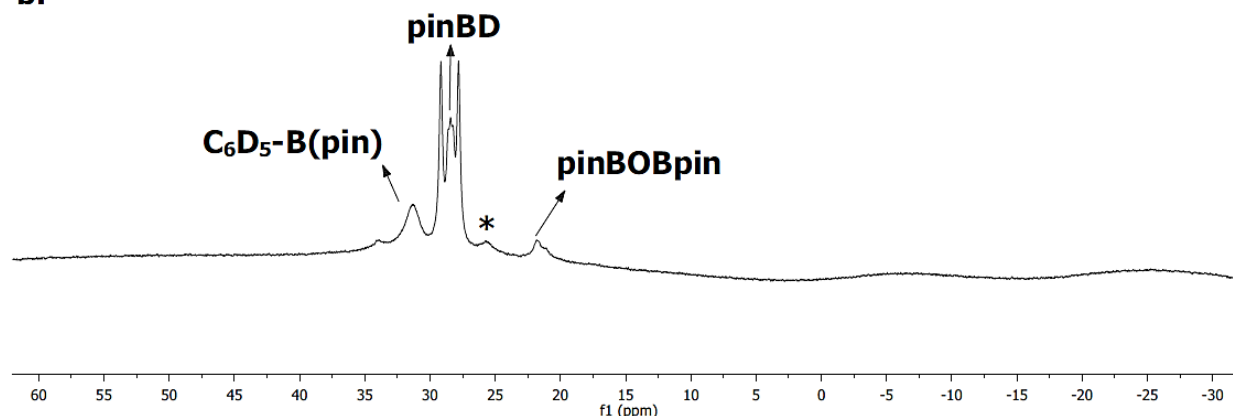


Figure 164 : Suivi RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par 1 en présence de 2 équiv. de Na(hmds) après 7 jours dans le noir (a.) et sous irradiation (b.).

Le suivi RMN  $^{31}\text{P}$  de la réaction a montré que le prémélange était bien nécessaire pour former les espèces réduites mais celles-ci n'ont aucune influence sur la réaction lorsqu'elle est conduite dans l'obscurité. Néanmoins, nous pouvons constater la formation en petite quantité de l'espèce  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})_2(\text{dmpe})_2]$  ( $\delta = 77,1$  ppm et  $67,1$  ppm), ce qui pourrait expliquer la formation des traces de pinBOBpin détectées (Figure 165.a.).

En revanche, sous irradiation à 350 nm les espèces **3'**, **3''** et **3\*** disparaissent pour ne former que le complexe bishydrure de fer  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})_2(\text{dmpe})_2]$  (Figure 165.b.). Ceci démontre que les espèces réduites sous l'effet de l'irradiation sont capables de générer le fragment  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  (**3**) qui catalyse la réaction de borylation comme décrit par le groupe de Darcel et Bontemps.



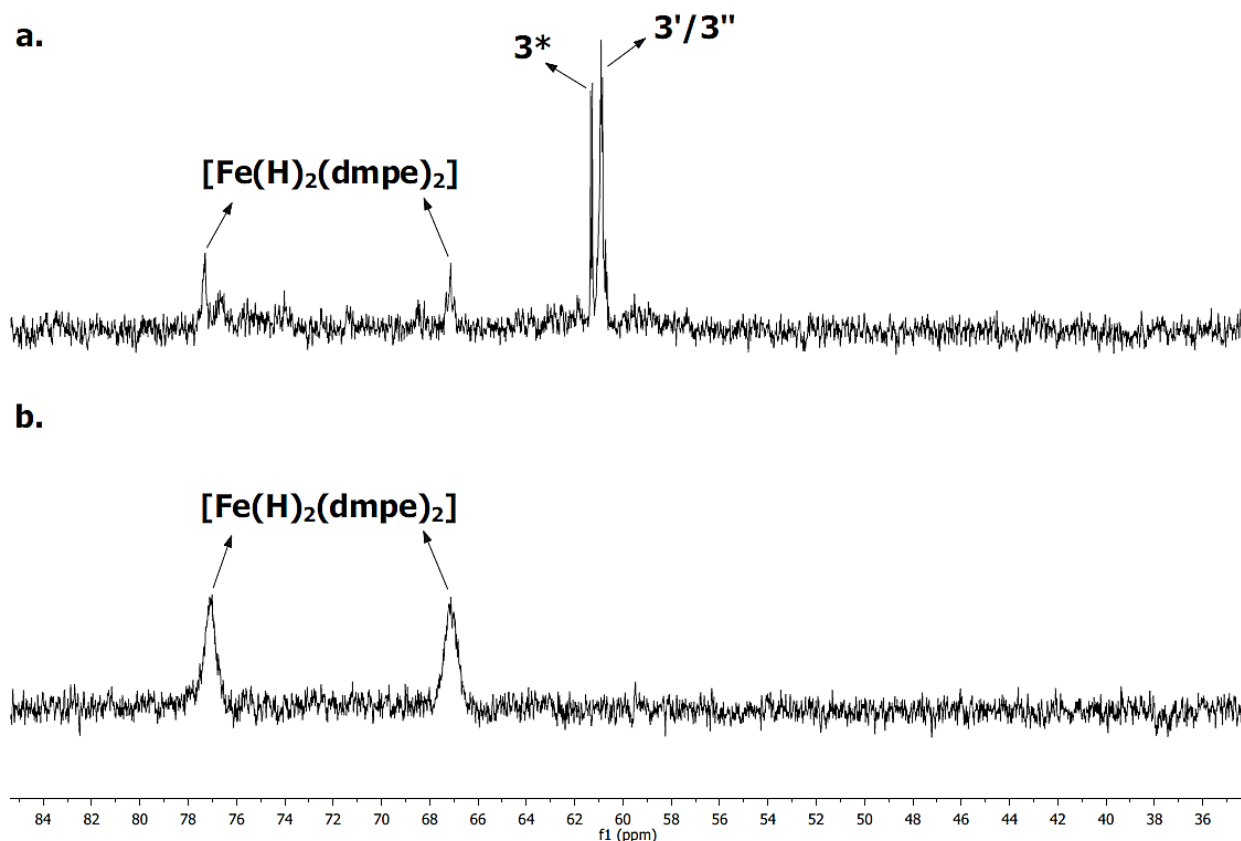


Figure 165 : Suivi RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par 1 en présence de 2 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmds})$  après 7 jours dans le noir (a.) et sous irradiation (b.).

Dans le cas d'une réduction avec 10 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmds})$ , les résultats obtenus sont très différents. En effet, que ce soit dans l'obscurité ou sous irradiation, aucun produit de borylation n'a été observé (Entrée 4-5, Tableau 10 et Figure 166). De plus, tout le pinBH a été converti en l'espèce inconnue (\*) qui avait été détectée précédemment (Figure 164) ainsi qu'en une nouvelle espèce vers 2 ppm (#).

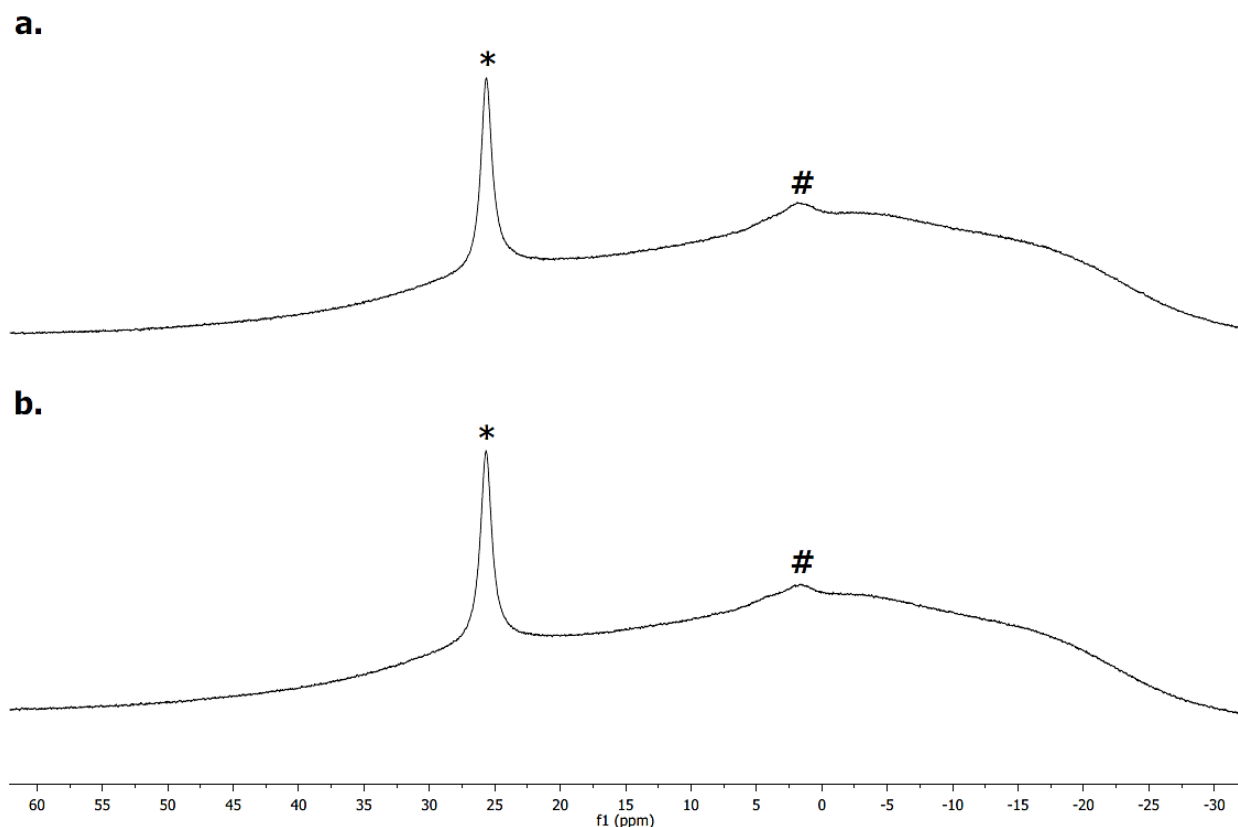


Figure 166 : Suivi RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par **1** en présence de 10 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmds})$  après 7 jours dans le noir (a.) et sous irradiation (b.).

Le suivi RMN  $^{31}\text{P}$  a montré de légères différences par rapport aux réactions effectuées avec 2 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmds})$ . Lorsque la réaction est placée dans l'obscurité, les espèces réduites **3'**, **3''** et **3\*** sont présentes ainsi que le complexe **2c6D5** ce qui est en accord avec la spéciation effectuée à l'entrée 4 du Tableau 4 (Figure 167.a.). Toutefois, en conditions photochimiques, la formation du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})_2(\text{dmpe})_2]$  a été détectée mais dans des proportions bien plus faibles par rapport à l'entrée 3. Le complexe activé **4c6D5,D** a aussi été observé, ce qui suggère la formation du complexe **3** dans ces conditions (Figure 167.b.).

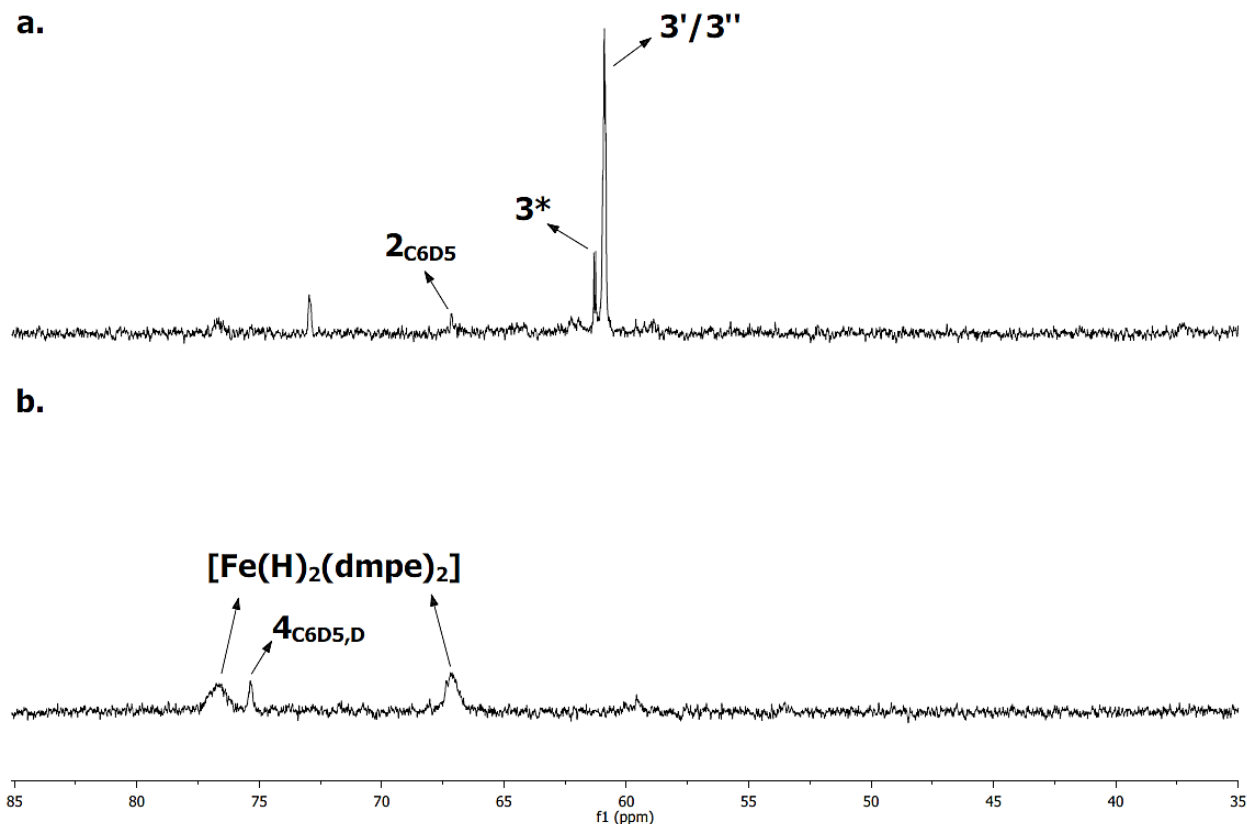


Figure 167 : Suivi RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par 1 en présence de 10 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmds})$  après 7 jours dans le noir (a.) et sous irradiation (b.).

Ces deux dernières expériences ont permis de mettre en évidence l'effet néfaste d'une trop grande concentration de  $\text{Na}(\text{hmds})$ . Il semble que ce dernier réagisse avec le pinacolborane pour former des composés bore/azote empêchant la formation du produit de borylation ainsi que celui de deutération.

Afin de confirmer cette observation, le traitement de pinBH par 5 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmds})$  a été réalisé à 20 °C. Le résultat de cette expérience a montré sans ambiguïté la formation de deux composés semblables à ceux obtenus précédemment ( $\delta = 25,6$  ppm et  $\delta = 2$  ppm, Figure 168). Ces deux composés ont pu être attribués aux espèces  $\text{pinB}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  et  $\text{M}[\text{Z}_2\text{Bpin}]$  (avec  $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$  et  $\text{Z} = \text{Ph}, \text{H}$  ou  $\text{hmds}$ ) rapportées par le groupe de Ingleson en 2021 ( $\delta = 25,7$  ppm et  $\delta = 0\text{-}10$  ppm dans le benzène- $d_6$ ).<sup>223</sup>

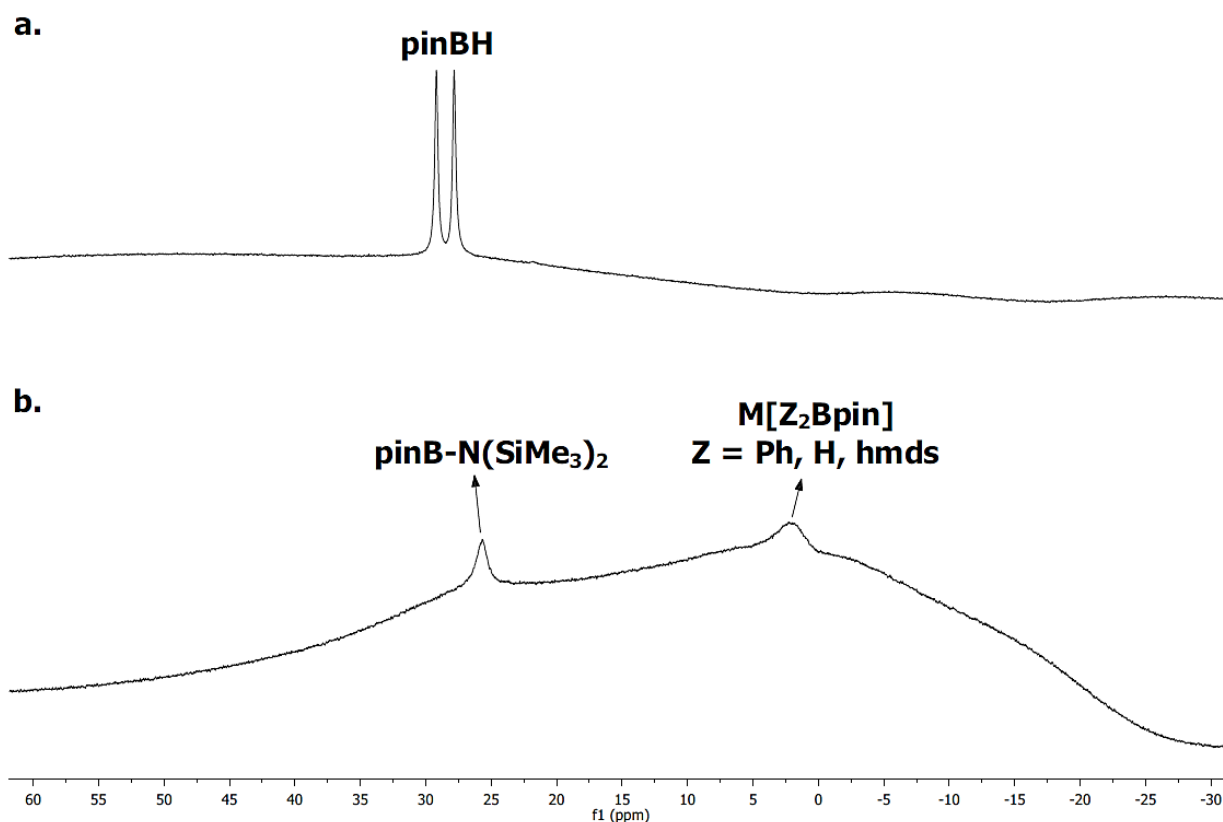


Figure 168 : Suivi RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de l'ajout de 5 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmnds})$  sur  $\text{pinBH}$  à 20 °C.

Au vu de ces premiers résultats, l'ajout de seulement 2 équiv. de  $\text{Na}(\text{hmnds})$ , le prémélange de la solution ainsi que des conditions photochimiques sont nécessaires afin de réaliser le processus de couplage déshydrogénant entre le benzène et le pinacolborane. Ces conditions seront appliquées pour la suite de l'étude.

Comme discuté dans la partie précédente,  $\text{Li}(\text{hmnds})$  est également capable de fournir le fragment  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  qui évolue vers le complexe activé **4c6D5,5** en présence de benzène- $d_6$  dans des conditions photochimiques. Ce résultat nous a donc incité à tester cette base alcaline dans le processus de borylation.  $\text{Li}(\text{hmnds})$  et  $\text{Na}(\text{hmnds})$  ont été comparés dans les conditions décrites dans le Tableau 10 et le suivi RMN  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  de ces deux réactions a été réalisé sur un période de 10 jours.

Dans le cas de  $\text{Na}(\text{hmnds})$  (Entrée 6, Tableau 10, Figure 169), un rendement de borylation de 15 % a été observé après 72 heures (31 % après 6 jours). Ce résultat est très proche de celui obtenu lors du premier test effectué avec cette base (Entrée 3, Tableau 10) ce qui montre une certaine répétabilité de la méthode. Après 10 jours, 35 % de  $\text{C}_6\text{D}_5\text{-B}(\text{pin})$  se sont formés, avec une conversion globale incomplète de  $\text{pinBH}$  de 80 %, suggérant une désactivation du catalyseur.

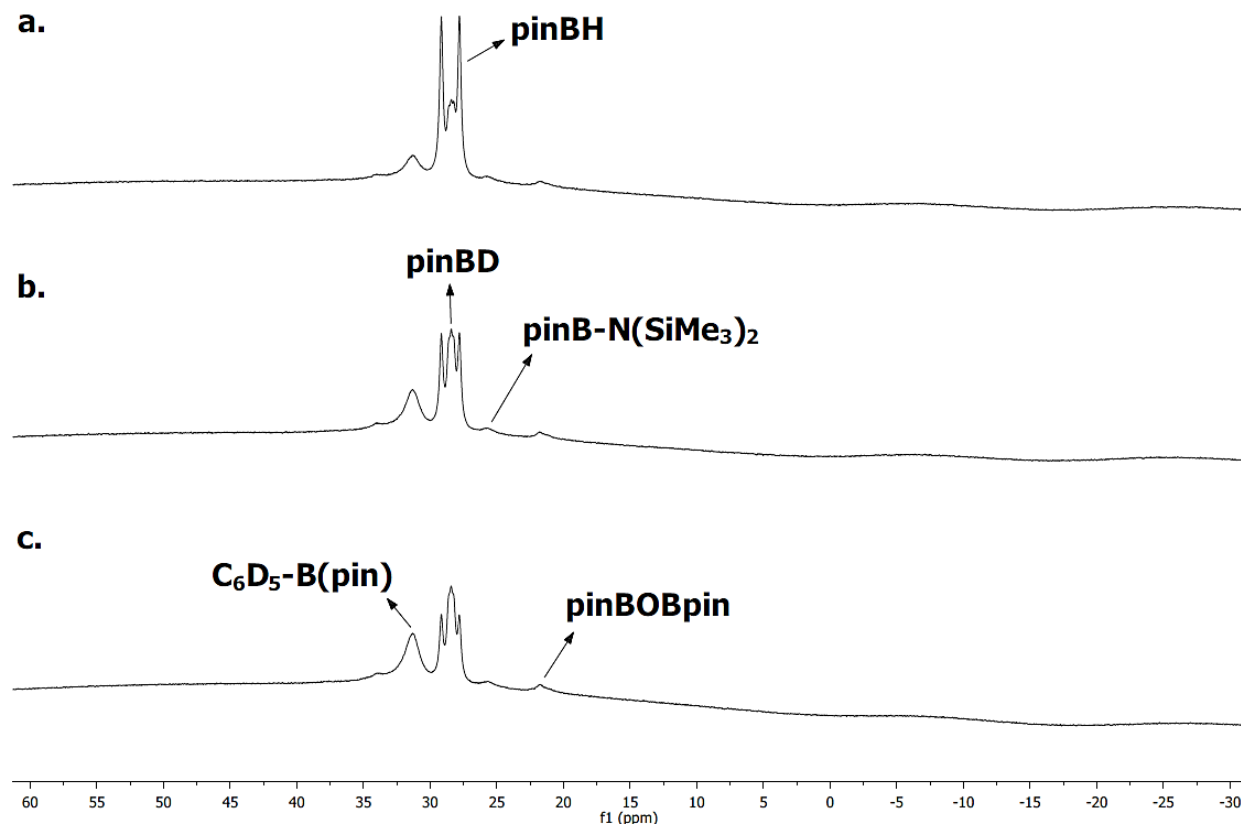


Figure 169 : Suivi RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par 1 en présence de 2 équiv. de Na(hmds) après X jours sous irradiation. X = 3 (a.), 6 (b.) et 10 (c.).

Fait intéressant, la substitution de Na(hmds) par Li(hmds) a conduit à une conversion très efficace, puisque 40 % de  $\text{C}_6\text{D}_5\text{-B(pin)}$  sont formés après 3 jours (Entrée 7, Tableau 10, Figure 170). La consommation progressive de pinBH conduit à un rendement de borylation de 60 % après 6 jours. Aucun réactif n'est détecté après 10 jours pour un rendement de 75 % en  $\text{C}_6\text{D}_5\text{-B(pin)}$ .

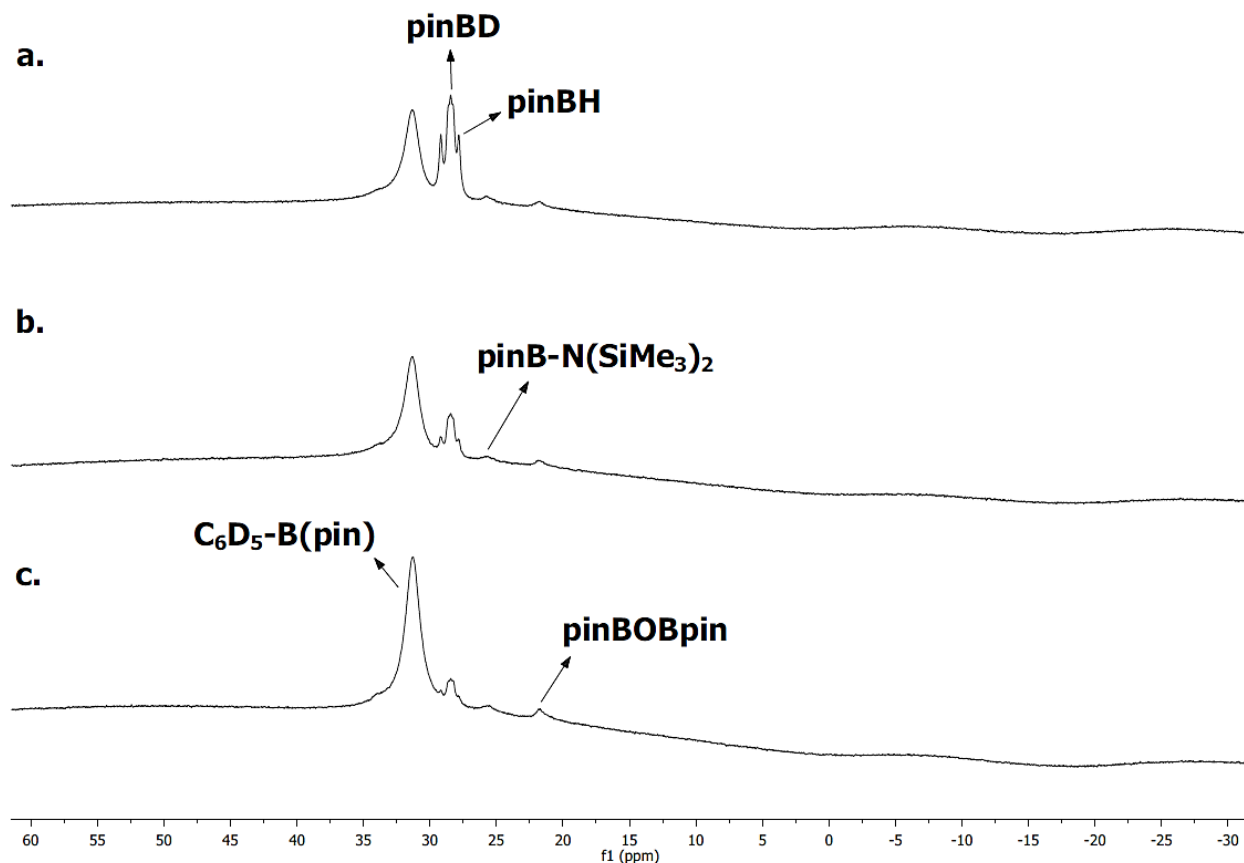


Figure 170 : Suivi RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par **1** en présence de 2 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  après X jours sous irradiation. X = 3 (a.), 6 (b.) et 10 (c.).

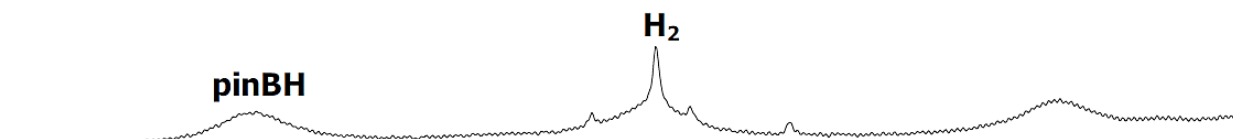
L'évolution lente de la conversion de pinBH en utilisant  $\text{Li}(\text{hmds})$  comme réducteur de **1** sous irradiation démontre clairement que l'espèce active **3** générée *in situ* ne se décompose pas avec le temps, alors qu'une désactivation du catalyseur est observée avec  $\text{Na}(\text{hmds})$ . Une explication possible est que  $\text{Na}(\text{hmds})$  a un pouvoir réducteur trop fort, conduisant à des concentrations plus élevées en espèces de  $\text{Fe}^0$  (**3**, **3'**, **3''** et **3\***), ce qui entraîne la décomposition de ces dernières par formation d'agrégats métalliques. En raison de la cinétique lente de la réduction de **1** par  $\text{Li}(\text{hmds})$  déclenchée sous activation photochimique, la concentration dynamique de l'espèce transitoire **3** resterait alors suffisamment faible pour empêcher son agrégation.

Le suivi RMN  $^{31}\text{P}$  a montré que les complexes **4** $\text{C}_6\text{D}_5\text{D}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})_2(\text{dmpe})_2]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})(\text{D})(\text{dmpe})_2]$  ( $\delta = 76,9$  (triplet) et  $67,1$  (triplet) ppm, voir partie expérimentale) se forment lors des photolyses avec les deux bases Na et Li, ce qui atteste de la faisabilité des activations des liaisons C–D et B–H par addition oxydante de **3** dans ce système catalytique.

La formation de dihydrogène (singulet,  $\delta = 4.47$  ppm) et de son isotopologue H–D (triplet,  $\delta = 4.54\text{--}4.33$ ,  $J(^1\text{H}\text{--}^2\text{D}) = 42.7$  Hz) a également été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 171). Ces espèces ne

sont pas détectées en l'absence d'irradiation. Cette observation permet de confirmer les activations à la fois des liaisons C–D et des liaisons B–H dans le processus de couplage déshydrogénant.

a.



b.

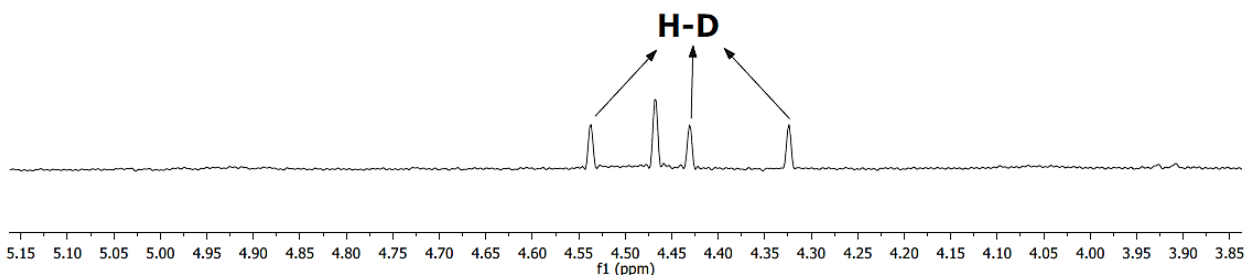


Figure 171 : Suivi RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par **1** en présence de 2 équiv. de  $\text{M}(\text{hmds})$  après 10 jours sous irradiation.  $\text{M} = \text{Na}$  (a.) et  $\text{Li}$  (b.).

Par ailleurs, du pinacolborane deutéré (pinBD) est également détecté par RMN du bore lors de la photolyse avec un signal caractéristique à  $\delta = 28,4$  ppm (triplet,  $J(^{11}\text{B}-^2\text{D}) = 21$  Hz), quelle que soit la nature du cation  $\text{M}(\text{hmds})$  (Entrées 6-7, Tableau 10). Ceci est conforme à la réactivité connue de **3** dans les activations des liaisons  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$  et  $\text{B}-\text{H}$ .<sup>197</sup>

En 2017, le groupe de Thomas a mis en évidence l'association de pinacolborane avec du tert-butanolate de sodium ( $^t\text{BuONa}$ ) pour réduire efficacement les complexes divalents des métaux de transition  $\text{L}[\text{M}^{\text{II}}]$  de la troisième rangée ( $\text{L} =$  ligands bidentes à base de phosphore ou d'azote et  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ).<sup>224</sup> Dans ces conditions,  $^t\text{BuONa}$  agit comme un "agent réducteur masqué", permettant la formation de  $[\text{pinB}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{H})]^-; \text{Na}^+$ , qui lui-même permet la réduction du complexe  $\text{L}[\text{M}^{\text{II}}]$ .

Il n'est donc pas exclu que ce mécanisme contribue également à la génération de l'espèce active de  $\text{Fe}^0$  dans notre cas. Ce dernier pourrait intervenir en plus de la réduction directe de **1** par  $\text{Li}(\text{hmds})$  mise en évidence par la spéciation discutée dans la section 4.3.6 (Figure 151, utilisation de  $\text{Li}(\text{hmds})$  nécessitant une irradiation à 350 nm pour favoriser le processus de réduction).

Cependant, comme aucune réduction de **1** par Na(hmds) n'a été observée en présence de pinBH (Entrée 1, Tableau 10), un mécanisme de réduction reposant sur des hydrures de bore semble peu probable dans le cas du Na(hmds).

Plus important encore, le résultat de la transformation est fortement impacté par la nature du cation de M(hmds). Comme indiqué précédemment, Li(hmds) permet une conversion complète de pinBH, donnant 75 % de C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-B(pin) (Entrée 7, Tableau 10), alors que Na(hmds) offre un modeste rendement de 35 % (Entrée 6, Tableau 10).

Une réaction impliquant K(hmds) comme réducteur a également été réalisée. Néanmoins, après 10 jours sous irradiation, les rendements en C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-B(pin) et pinBD se sont avérés bien moins satisfaisants (respectivement 5 % et 10 %). Une plus grande quantité du produit pinB-hmds a été observée. Cela peut s'expliquer par la plus grande nucléophilie de l'anion hmds<sup>-</sup> dans K(hmds). Dans ces conditions, il est possible que de par son pouvoir plus réducteur que Na(hmds), K(hmds) réduise bien trop rapidement **1** lors du prémélange et que les espèces de Fe<sup>0</sup> ainsi formées se désactivent sous la forme d'agrégats.

À l'aide de toutes les données obtenues, un cycle catalytique a alors pu être proposé expliquant à la fois la formation du produit de borylation C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-B(pin) mais aussi le produit de deutération pinBD (Figure 172).

Dans les deux cas, une métathèse rapide des liaisons  $\sigma$  C-D/B-H est observée (Cycle ii, Figure 172). Toutefois, avec Li(hmds), pinBD et pinBH sont consommés par le chemin de borylation (Cycle i, Figure 172), conduisant au produit C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-B(pin). En revanche, lorsque Na(hmds) est utilisé, une augmentation progressive du rendement en pinBD est observée (Entrées 3 et 6, Tableau 10). Cela suggère que le chemin de formation de la liaison C<sub>Ar</sub>-B(pin) est moins efficace lorsque Na(hmds) est utilisé au lieu de Li(hmds). Le chemin de métathèse des liaisons C-D/B-H semble quant à lui fonctionner toujours efficacement avec Na(hmds).



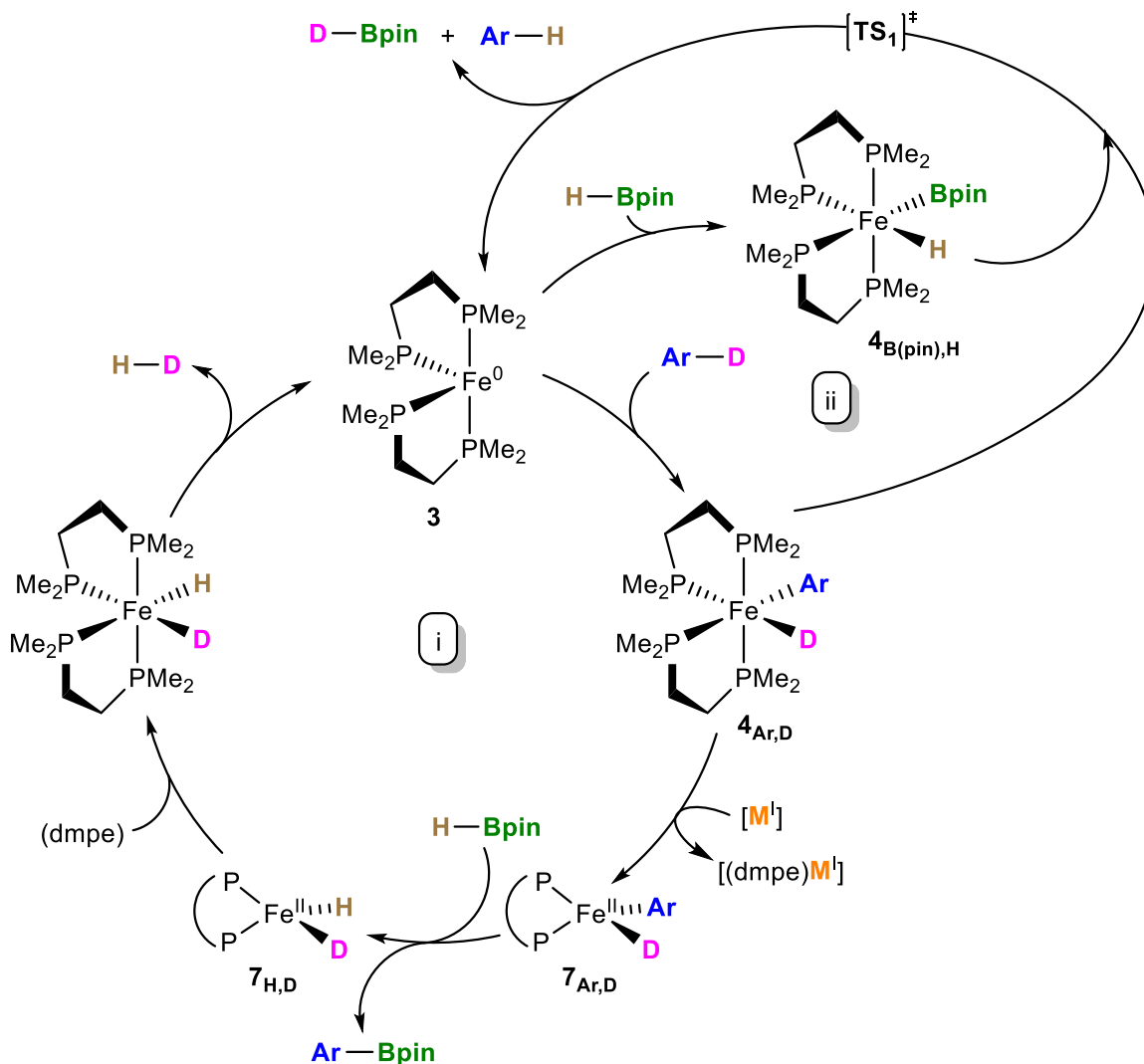


Figure 172 : Cycles catalytiques proposés pour la borylation (i) et la métathèse des liaisons  $\sigma$  C-D/B-H (ii) catalysées par la génération *in situ* de **3** en présence de M(hmde) (M = Li, Na ; P,P = dmpe et Ar = C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>).

La nature du cation alcalin gouverne donc la réactivité du complexe **4<sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D</sub>**, formé après addition oxydante de **3** dans la liaison C<sub>Ar</sub>-H. Le groupe de Darcel et Bontemps avait en effet suggéré que la formation d'espèces insaturées par la perte d'au moins un bras d'un ligand dmpe était impliquée dans l'étape de formation de la liaison C<sub>Ar</sub>-B.<sup>197</sup>

Lorsque Li(hmde) est utilisé, cette étape peut être déclenchée par le pouvoir de démétallation du cation Li<sup>I</sup>, conduisant au complexe insaturé **7<sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D</sub>** (Cycle i). Ce dernier donne le produit de borylation C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>-B(pin), ainsi que **7<sub>H,D</sub>**. La réintroduction de dmpe dans la sphère de coordination du fer suivie d'une élimination réductrice régénère l'espèce active **3** et forme du H-D, détecté par RMN proton (Figure 171).

Cependant, en présence de Na(hmde), du fait du faible pouvoir démétallant du cation Na<sup>I</sup>, le cycle i est difficilement suivi du fait de la formation lente de l'espèce **7<sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>,D</sub>**. Au lieu de cela, une

métathèse de liaison  $\sigma$  C–D/B–H est observée, possiblement par réaction entre les intermédiaires activés C–D et B–H (respectivement **4C6D5,D** et **4B(pin),H**, Cycle ii). Cette réaction entre deux espèces octaédriques saturées pourrait impliquer un état de transition bimétallique (**TS<sub>1</sub>**, Figure 173), qui conduirait à la formation du produit de deutération pinBD ainsi que de benzène partiellement protoné C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H.

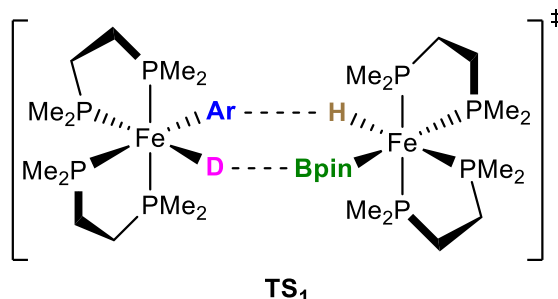


Figure 173 : État de transition bimétallique suggéré pour la formation du produit de deutération pinBD.

Ces résultats préliminaires montrent que [FeCl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (**1**) peut être utilisé comme précurseur efficace pour induire la formation d'espèces de Fe<sup>0</sup> telles que [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] (**3**) en milieu réducteur conduisant à l'activation des liaisons C<sub>Ar</sub>–D et B–H dans des conditions photochimiques. Plus important encore, le choix judicieux du contre-cation alcalin du réducteur, ici M(hmde), peut piloter sélectivement la formation de liaisons C<sub>Ar</sub>–B par couplage déshydrogénant (M = Li), ou la deutération des liaisons B–H donnant des espèces B–D par métathèse de liaison  $\sigma$  (M = Na).

Cette dernière ouvre la voie à une synthèse prometteuse de deutéroborationes R<sub>2</sub>BD à partir de boranes R<sub>2</sub>BH, en utilisant du benzène-*d*<sub>6</sub> comme source de deutérium doux et **1** comme catalyseur de fer facile à manipuler. Cette méthode constituerait ainsi une alternative durable à la formation classique de liaisons B–D traditionnellement effectuées par addition de borodeutérures tels que NaBD<sub>4</sub> sur des halogénoboranes R<sub>2</sub>BX.

Les composés organiques deutérés jouent un rôle important dans différents domaines de recherche en raison des propriétés distinctives du deutérium par rapport au proton. En ce qui concerne la synthèse de molécules marquées contenant des atomes de deutérium, l'échange isotopique de l'hydrogène (EIH) est devenu l'une des voies privilégiées, car il évite des synthèses multi-étapes.

Cette approche peut être grossièrement divisée en deux grandes catégories selon leurs mécanismes distincts : les procédés catalysés par les métaux de transition et les marquages acide/base. Ainsi plusieurs groupes de recherche se sont lancés dans le développement de système capable d'effectuer un EIH.

Nous pouvons citer par exemple les travaux de Thomas impliquant un procédé catalysés par [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] entre alcènes ou arènes et CD<sub>3</sub>OD (Figure 130).<sup>193</sup> Mais également les travaux de Hevia sur l'utilisation d'un amidure de sodium simple, le NaTMP (TMP = 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine), associé au donneur de Lewis tridenté PMDETA (N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine), qui est

capable de catalytiquement promouvoir l'EIH d'une série d'arènes non activés dans des conditions de réaction douces en utilisant le benzène-*d*6 comme source de deutérium (Figure 174).<sup>225</sup>

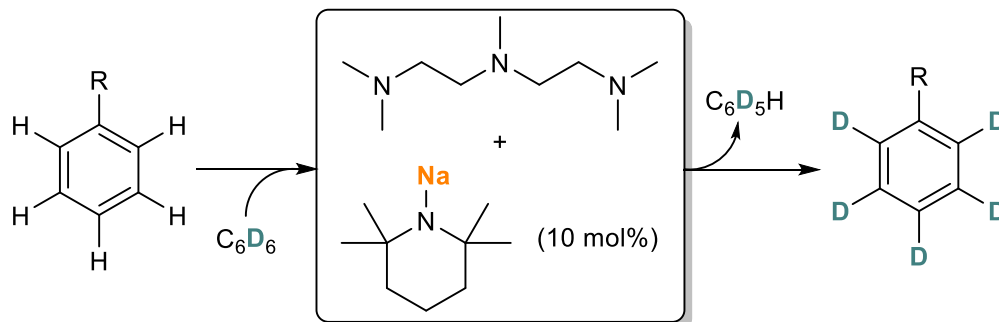


Figure 174 : Perdeutération d'arènes avec NaTMP développée par Hevia en 2022.

Dans cette optique de synthèse plus éco-responsable, nous avons investigué la réaction de deutération de liaisons B–H en utilisant le système **1** + M(hmnds).

### 4.5.2 Résultats préliminaires sur la deutération de liaisons B–H

Comme énoncé précédemment, en présence de Na(hmnds), le système présenté est capable de promouvoir la deutération des liaisons B–H par méthathèse de liaison  $\sigma$ . Cette voie de synthèse est très prometteuse pour la formation de deutéroborationes  $R_2BD$  suivie de réactions de post-fonctionnalisation permettant d'accéder à des composés organiques marqués (Figure 175). Ainsi la synthèse de deutéroborationes pourrait être effectuée à l'aide du système **1** + M(hmnds). Dans un second temps, une réaction de deutération d'alcyne permettrait d'obtenir le vinylborane deutéré qui serait ensuite impliqué dans un couplage de Suzuki-Miyaura au fer conduisant à la molécule finale marquée. Cette dernière étape est envisageable grâce aux travaux réalisés par Bedford ou Nakamura sur les couplages de Suzuki-Miyaura ferrocatalysés avec  $[ArB(tBu)(pin)^-]Li^+$ .<sup>46,54</sup>

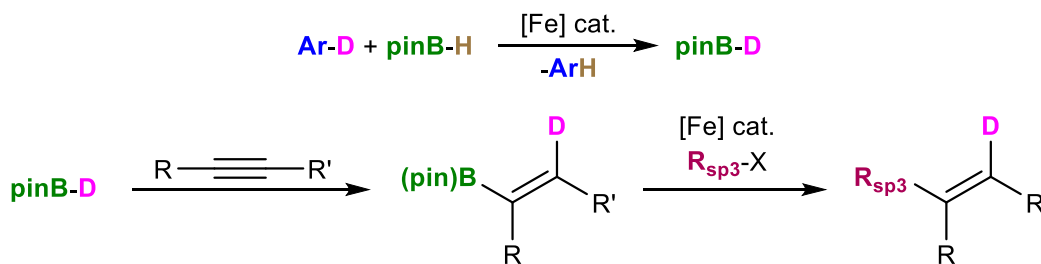


Figure 175 : Synthèse de deutéroborationes par méthathèse C–D/B–H et réactions de post-fonctionnalisation.

Dans cette optique, des premiers tests ont été réalisés en faisant varier la source de deutérium. Le même mode opératoire que celui effectué pour l'entrée 6 du Tableau 10 a été appliqué (prémélange de **1** avec 2 équiv. de Na(hmnds) pendant 72 h à température ambiante puis ajout de 10 équiv. de pinBH et irradiation à 350 nm pendant 10 jours).

Une réaction de référence dans le benzène-*d*<sub>6</sub> a été réalisée permettant ainsi d'obtenir des résultats identiques à ceux rapportés dans le Tableau 10. Trois autres solvants deutérés ont ensuite été testés dans ces mêmes conditions : le toluène-*d*<sub>8</sub>, le THF-*d*<sub>8</sub> et la pyridine-*d*<sub>5</sub>.

Tableau 11 : Réactions de deutération entre Ar-D et le pinacolborane (pinBH) catalysées par 1 en présence de Na(hmds) sous activation photochimique.

Entrée	Ar-D	t (jours)	Conditions	Produit de borylation	pinBD	pinBH
1	Toluène	10	<i>hν</i>	4	8	78
2	THF	10	<i>hν</i>	0	0	90
3	Pyridine	10	<i>hν</i>	0	0	0

Lorsque le toluène-*d*<sub>8</sub> a été utilisé comme source de deutérium, un rendement très faible de 8 % en pinBD a été obtenu (Entrée 1, Tableau 11). Le produit de borylation C<sub>7</sub>D<sub>7</sub>-B(pin) est également détecté mais son rendement est encore plus faible (4 %). En présence de THF-*d*<sub>8</sub>, aucun produit n'a été détecté ce qui confirme l'importance de la formation du complexe **4**<sub>Ar,D</sub> par addition oxydante de la liaison C<sub>sp2</sub>-D à la fois comme intermédiaire du cycle de borylation mais également du cycle de deutération (Figure 172). Pour finir, la pyridine-*d*<sub>5</sub> a mis en évidence la formation d'un sous-produit majoritaire (δ = 23,8 ppm, singulet) en RMN du bore qui a pu être attribuée à l'espèce pinB-NC<sub>5</sub>D<sub>5</sub>H (Figure 176).<sup>226</sup>

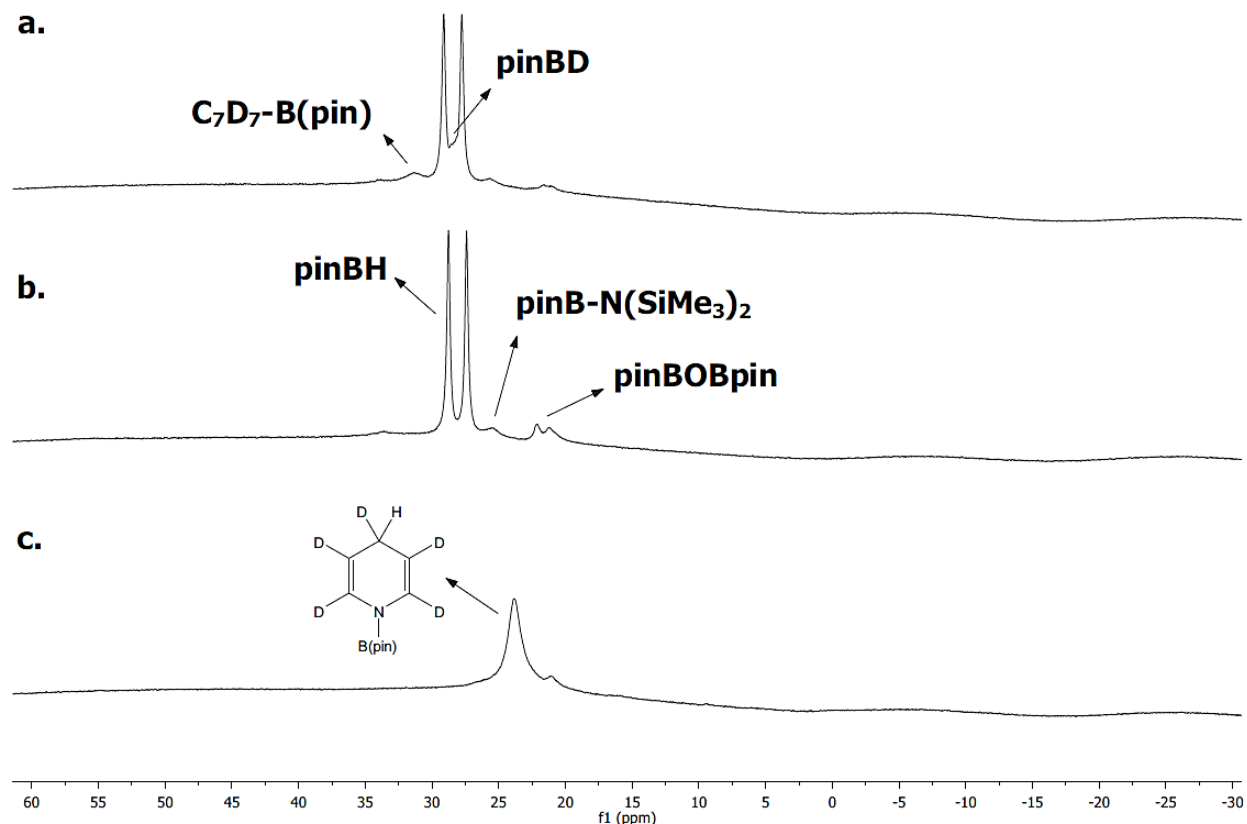


Figure 176 : Suivi RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz, 20 °C) de la réaction de deutération catalysée par **1** en présence de 2 équiv. de Na(hmds) après 10 jours sous irradiation. Source de deutérium = toluène- $d_8$  (a.), THF- $d_8$  (b.) et pyridine- $d_5$  (c.).

Nous pouvons conclure après ces premiers résultats que l'utilisation de source de deutérium d'hybridation  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-D}$  est nécessaire pour amorcer un cycle de deutération de la liaison B-H en présence de **1** et de M(hmds). De plus, l'emploi d'une source d'atome d'azote pose problème car elle favorise la formation de produit B-N comme pinB- $\text{NC}_5\text{D}_5\text{H}$  ou encore pinB-hmds dans le cas d'un excès de M(hmds).

Afin d'étendre cette synthèse à d'autres boranes, le 9-BBN (9-borabicyclo[3.3.1]nonane) a été sélectionné car il s'agit du produit traditionnellement utilisé pour les réactions d'hydroborations. Le benzène- $d_6$  et le toluène- $d_8$  ont été utilisés pour ces tests, dans les conditions de l'entrée 6 du Tableau 10.

Après 10 jours sous irradiation, dans les deux cas, aucun 9-BBN deutéré ni produit de borylation C-B n'ont été détectés. Des traces d'un produit pouvant correspondre à un bore quaternaire sont détectées ( $\delta = -15,9$  ppm) mais seul le 9-BBN est récupéré (Figure 177).

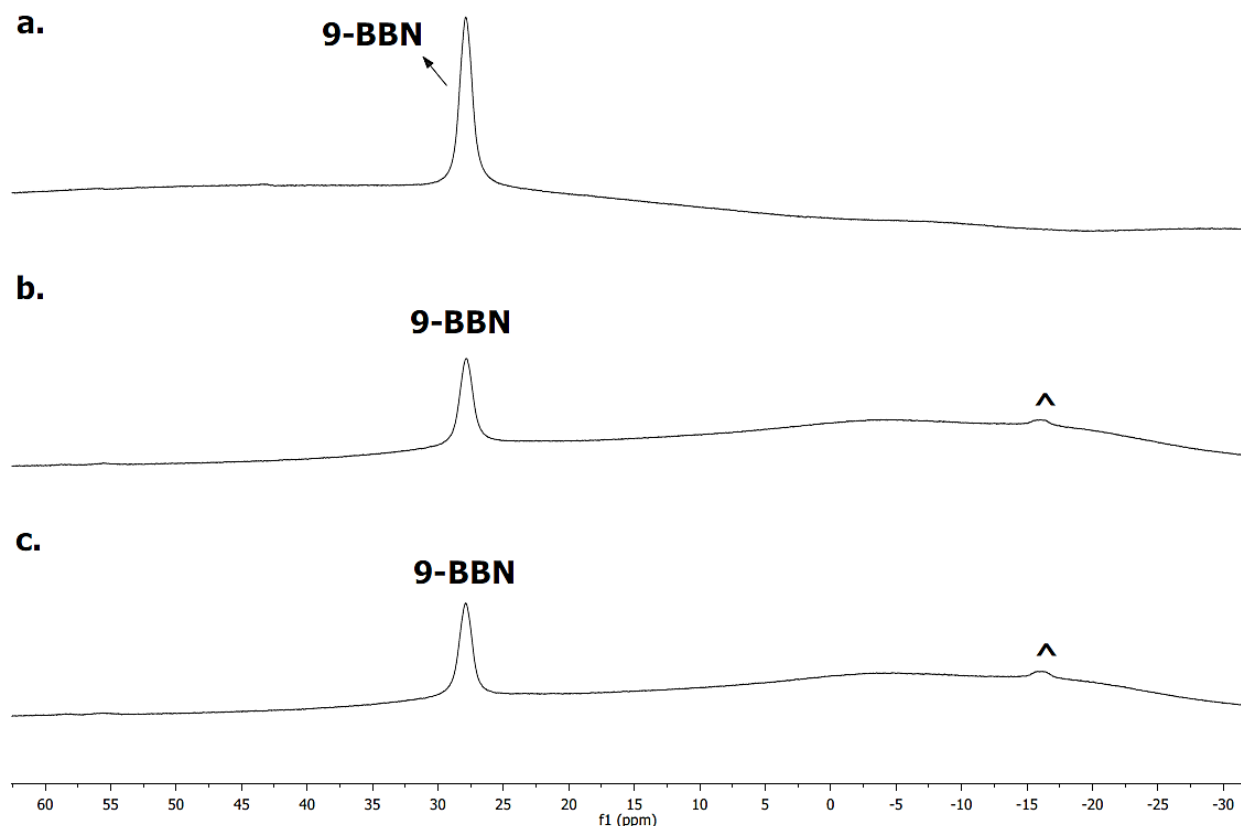


Figure 177 : Suivi RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz, 20 °C) de la réaction de deutération catalysée par **1** en présence de 2 équiv. de Na(hmde) et 10 équiv. de 9-BBN après 10 jours sous irradiation. 9-BBN dans le benzène- $d_6$  (a.) ; source de deutérium = benzène- $d_6$  (b.) et toluène- $d_8$  (c.).

Les résultats préliminaires obtenus dans cette section nous montrent que le choix de la source de deutérium ainsi que le type de borane utilisé ont une grande influence sur le processus de deutération catalysé par **1** en présence de M(hmde). L'optimisation des conditions réactionnelles ainsi que le choix des partenaires pour la réaction est un sujet en cours de développement au sein de l'équipe. L'utilisation d'éther couronne pour empêcher la décooordination du ligand dmpe ou encore l'emploi d'autres sels d'amidures silylées sont des pistes envisagées pour favoriser la formation du produit de deutération (Figure 178).

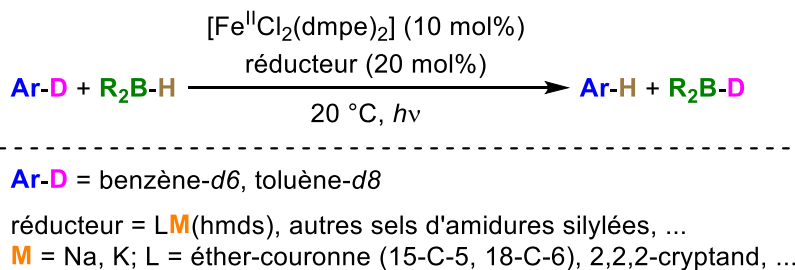


Figure 178 : Pistes envisagées pour la synthèse de deutérobore à l'aide du système **1** + M(hmde).

### 4.6 Conclusions

À travers ce chapitre, nous avons démontré que les sels alcalins de  $M(\text{hmds})$  peuvent être utilisés comme bases ou réducteurs pour favoriser la formation de liaisons C–Fe à partir de substrats C–H, respectivement par déprotonation au niveau d'un centre  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou par addition oxydante d'une espèce  $\text{Fe}^0$  transitoire. Ces différences frappantes montrent clairement que la réactivité de  $M(\text{hmds})$  envers le benzène et  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) est déterminée par la nature du contre-cation alcalin  $M^+$ .

En fonction de ce dernier,  $\text{hmds}^-$  peut agir comme une base et suivre un chemin de ferration non redox fournissant des espèces  $\text{Ar}-\text{Fe}^{\text{II}}$  comme  $[(\text{C}_6\text{D}_5)\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dmpe})_2]$  (**2C6D5**) qui ont pu être totalement caractérisées pour la première fois et qui sont capables de réagir avec des halogénures organiques dans un processus de couplage croisé ( $M = \text{Li}$ ). D'autre part,  $\text{hmds}^-$  peut également agir comme un réducteur à deux électrons de **1**, offrant des espèces transitoires comme  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  (**3**) et favorisant les réactions d'insertion C–H conduisant à des intermédiaires hétéroleptiques  $\text{Ar}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{H}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Sous activation photolytique, cette voie peut être utilisée efficacement pour favoriser soit la borylation catalytique des arènes ( $M = \text{Li}$ ), soit la deutération des boranes  $\text{R}_2\text{BH}$  en utilisant  $\text{C}_6\text{D}_6$  comme source de deutérium par métathèse de liaison  $\sigma$  ( $M = \text{Na}$ ).

Il s'agit d'un système modèle inédit qui cependant nécessite encore un travail d'optimisation conséquent afin de rendre la méthode compétitive vis-à-vis des procédés de couplage traditionnels.

L'utilisation de ligands diphosphines avec des groupements donneurs permettant de mieux stabiliser les espèces tétracoordinées comme  $[\text{Ar}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{X}]$ , le choix de la base métallée  $M(\text{hmds})_n$  (avec  $n = 2$  ou  $3$  et  $M = \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Ca}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Al}^{\text{III}}$  ou  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ), l'étude de l'affinité entre le cation  $[\text{M}]^{+n}$  et le ligand  $\text{P}^{\wedge}\text{P}$  ainsi que l'ajout de stabilisants du cation  $[\text{M}]^{n+}$  comme les  $\beta$ -diimines ou les bipyridines peuvent être des pistes pour l'optimisation et l'exemplification de cette nouvelle méthode de formation de liaisons C–C. Ce projet ouvre également la voie à une synthèse très prometteuse et bien plus éco-responsable pour la formation de deutéroboranes  $\text{R}_2\text{BD}$ . Cette dernière pourrait être suivie d'une réaction de post-fonctionnalisation permettant d'accéder à des composés organiques marqués. Ainsi la synthèse du deutéroboranes pourrait être effectué à l'aide du système présenté puis dans un second temps, une réaction d'hydroboration d'alcyne permettrait d'obtenir l'organoborane deutéré qui serait ensuite impliqué dans un couplage de Suzuki-Miyaura au fer conduisant à la molécule finale marquée.

Dans tous les cas, les propriétés coordinantes du cation alcalin  $M^+$  peuvent gouverner l'évolution de la distribution des complexes de fer, jouant un rôle crucial dans le contrôle de l'état d'oxydation de ces derniers ainsi que de leur sphère de coordination. Ces contre-cations sont donc loin d'être de simples spectateurs dans les transformations catalytiques discutées ici, et contribuent fortement à la génération des espèces clés à partir de leurs états de repos inertes.







## Troisième partie – Réactivité du $\text{Fe}^0$ vis-à-vis de substrats organiques contenant des éléments du groupe principal

---

### Introduction

---

Au cours du chapitre précédent, nous avons pu constater que les complexes organofer(0) sont des espèces hautement réactives et ces dernières jouent un rôle de plus en plus important dans la chimie organométallique contemporaine. De nos jours, les recherches dans le domaine de la catalyse par les métaux de transition s'orientent progressivement vers la surprenante réactivité de ces espèces envers diverses molécules organiques, notamment dans les transformations chimiques impliquant l'activation stœchiométrique voire catalytique des liaisons C–X ou C–H et la formation des liaisons C–C.

Cependant, même si le fer est l'un des métaux de transition les moins chers, les plus abondants et qu'il offre une chimie redox diversifiée et presque inégalée, rationaliser la réactivité des composés de bas degré d'oxydation du fer et comprendre les facettes mécanistiques de leur participation dans les processus de clivage et de formation de liaisons pose un défi permanent. C'est dans ce contexte que le laboratoire cherche à développer la réactivité de ces espèces organofer(0) vis-à-vis d'une gamme de substrats organiques contenant des éléments du groupe principal (boranes, silanes, azotures), domaine beaucoup moins exploré que les réactions bien connues avec des halogénures d'alkyle ou d'aryle et des hydrocarbures.

Ainsi, le cinquième chapitre de cette thèse de doctorat portera sur la synthèse de nouveaux complexes de type élément-hydrure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  obtenus à partir de réactions entre la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  non isolable et différentes liaisons E–H (boranes, silanes). Ces complexes ont été (ou sont actuellement) caractérisés de manière approfondie à l'aide de leur structures cristallines, d'études RMN menées à températures variables et d'une analyse élémentaire. Leur réactivité envers les liaisons C–X et C–H de substrats organiques sélectionnés a également été évaluée et nous discuterons des applications potentielles de tels complexes pour la silylation de liaisons C–H et l'échange isotopique de l'hydrogène (EIH). Les obstacles et problèmes associés seront eux aussi discutés.



## Chapitre 5 – Synthèse de nouveaux complexes associant le fer et des éléments des groupes 13 et 14 (B et Si)

Ce chapitre relate les travaux effectués en collaboration avec Till Neumann, étudiant de Master 2 dans le groupe (*i*-CLeHS, CSB2D, 2022-2023).

### 5.1 Importance des liaisons C–B et C–Si

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'activation de la liaison C–H par un métal de transition est une méthode très attrayante pour la formation de liaisons C–C ou C–E. Il s'agit d'une méthode bien plus éco-responsable permettant l'accès à des molécules complexes.

Étant donné que les composés organoborés et organosilylés sont des intermédiaires synthétiques courants, le développement de méthodes de fonctionnalisation des liaisons C–H avec des boranes et silanes est un sujet qui a particulièrement attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche depuis la fin du XX<sup>e</sup> siècle (Figure 179).<sup>227,228</sup>

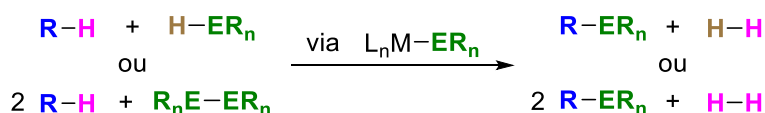


Figure 179 : Formation de liaison C–E à l'aide d'un procédé catalysé par un métal de transition  
(R = alkyle ou aryle ; E = B ou Si ; n = 2 ou 3 ; L = ligand).

#### 5.1.1 Les composés borés et silylés

Parmi les premiers protocoles de formation de liaisons C–B, la réaction d'hydroboration a influencé de manière significative la chimie organique de synthèse. En 1957, Brown a rapporté la première réaction d'hydroboration pour synthétiser des organoboranes ainsi que leur conversion en divers groupes fonctionnels tels que des alcools par exemple. Cette découverte lui vaudra l'obtention du Prix Nobel de Chimie en 1979 (Figure 180.a.).<sup>229</sup>

Quelques années plus tard, la réaction de Suzuki-Miyaura a permis de transformer ces liaisons C–B en liaisons C–C via une réaction de couplage croisé palladocatalysée. Cette réaction est devenue l'une des méthodologies les plus importantes et utilisée pour la synthèse de synthons, servant à concevoir des molécules complexes (Figure 180.b.).<sup>22</sup>

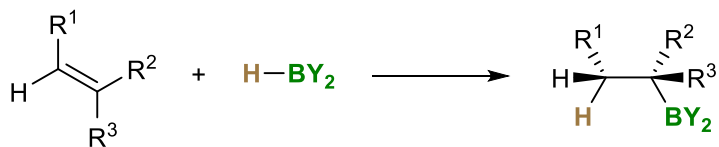
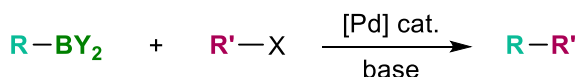
a. *Brown (1957)*b. *Suzuki-Miyaura (1979)*

Figure 180 : Exemples de réactions impliquant un composé organoboré : hydroboration (a.) et couplage croisé (b.) ; Y = Alk, OH, OR.

De nos jours, les dérivés organoborés sont largement utilisés pour la formation des liaisons C–O, C–N et C–X,<sup>230</sup> mais également en tant que tels pour la synthèse de produits pharmaceutiques, agrochimiques ou de cristaux liquides.<sup>231,232</sup> En ce qui concerne les composés organiques contenant des groupes silanes, ces derniers sont principalement utilisés pour la conception de matériaux adhésifs, de résines ou de polymères.<sup>233</sup>

En raison de leur relation diagonale dans le tableau périodique, le bore et le silicium possèdent des propriétés et une réactivité très proches. Ainsi, de manière analogue à la réaction d'hydroboration, les composés organosilylés sont capables d'effectuer une réaction d'hydrosilylation permettant la synthèse de liaisons C–Si ou Si–Hétéroatomes.<sup>234</sup> La première réaction d'hydrosilylation a été rapportée en 1947 par Sommer dans laquelle le trichlorosilane et le 1-octène réagissent en présence de peroxyde (Figure 181.a.).<sup>235</sup>

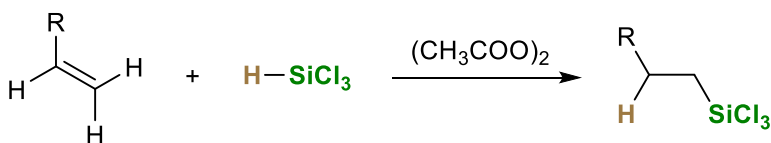
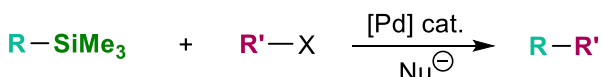
a. *Sommer (1947)*b. *Hiyama (1988)*

Figure 181 : Exemples de réactions impliquant un composé organosilylé : hydrosilylation (a.) et couplage croisé (b.) (Nu<sup>–</sup> = F<sup>–</sup> ou RO<sup>–</sup>).

Enfin, de nombreux dérivés organiques contenant une liaison C–Si sont de potentiels partenaires de couplage croisé palladocatalysé pour la formation de liaisons C–C, ce qui justifie l'intérêt

porté à l'élaboration de méthodes de synthèse des organosilanes. Nous pouvons par exemple citer la réaction de Hiyama faisant intervenir un organosilane et un électrophile organique (Figure 181.b.).<sup>236</sup>

Si la majeure partie des réactions de borylations ou silylations a été développée à l'aide de catalyses par des métaux nobles (palladium, platine, rhodium, ruthénium et iridium), l'utilisation de métaux issus de la première ligne du bloc d est devenue de plus en plus importante au cours de ces dernières années.<sup>237</sup>

Toutefois, les procédés de borylations ou silylations de liaisons C–H passant par l'activation de la liaison E–H par un métal non noble reste relativement rare, en particulier dans le cas du fer.

### 5.1.2 Activation de la liaison E–H par le fer

Au cours du précédent chapitre, nous avons constaté que les complexes de type  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  présentaient une excellente activité vis-à-vis de l'activation des liaisons C–H de diverses hybridations. Fait intéressant, la réactivité de ces complexes vis-à-vis des liaisons E–H des composés organiques du groupe principal tels que les boranes ou les silanes a cependant reçu peu d'attention.

Un exemple rare du groupe 13 a été rapporté par Darcel et Bontemps en 2015, qui ont pu isoler et caractériser un complexe boryle de fer,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})(\text{Bpin})(\text{dmpe})_2]$  (**4<sub>B(p<sub>in</sub>),H</sub>**), résultant d'une addition oxydante d'une liaison B–H promue par  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  (**3**) en conditions photolytiques (Figure 182).<sup>197</sup>

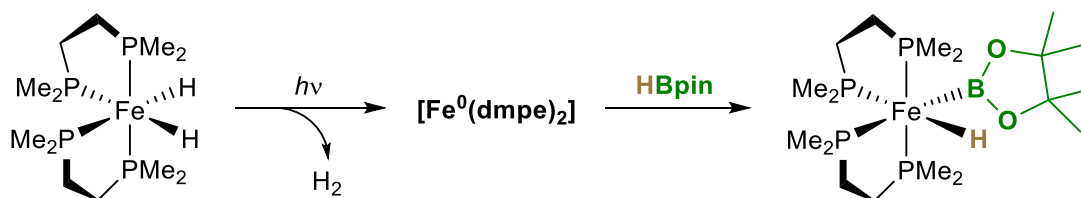


Figure 182 : Complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})(\text{Bpin})(\text{dmpe})_2]$  (**4<sub>B(p<sub>in</sub>),H</sub>**) isolé et caractérisé par Darcel et Bontemps.

Ceci est remarquable, étant donné que parmi les complexes métal-boryle,<sup>238</sup> les complexes boryles de fer comportant des liaisons simples Fe–B sont plutôt rares et limités aux exemples contenant les fragments  $[\text{CpFeL}_2]$  ou  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  ( $\text{L} = \text{CO}$  ou  $\text{PEt}_3$ ).

En effet, en 1993, le groupe d'Hartwig a rapporté la synthèse des complexes boryles de fer  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{Bcat})]$  et  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{BPh}_2)]$  (cat = catécholate) par réaction du chlorocatécholborane ou du bromodiphénylborane avec  $\text{Na}[\text{CpFe}^0(\text{CO})_2]$  dans le benzène (Figure 183).<sup>239</sup> De plus, l'irradiation de  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{Bcat})]$  dans du benzène a donné 87 % de produit de borylation C–H, le phénylcatécholborane (Ph–Bcat).

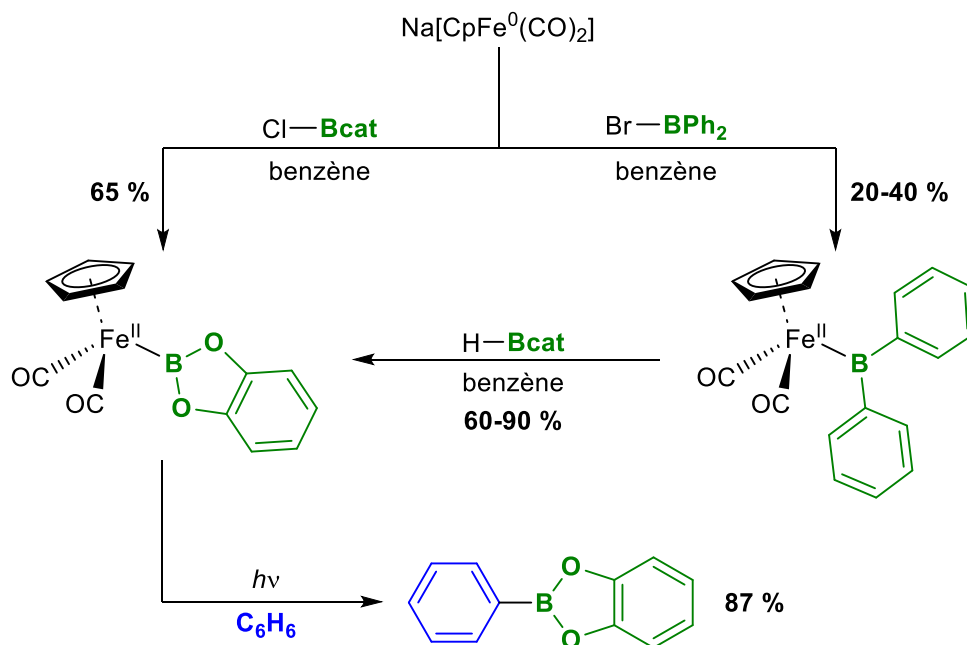


Figure 183 : Synthèses des complexes  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{Bcat})]$  et  $[\text{CpFe}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{BPh}_2)]$  développées par Hartwig en 1993.

Deux ans plus tard, Hartwig a rapporté également la synthèse d'un complexe bisboryle de fer  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4(\text{Bcat}^*)_2]$  ( $\text{Bcat}^* = 1,2\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{-3,5-}^t\text{Bu}_2$ ), préparé par réaction entre  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4]$  et un chlorocatécholborane substitué (Figure 184).<sup>240</sup> Ce complexe peut également être obtenu par réaction avec le pentacarbonyle de fer  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$  en conditions photochimiques.

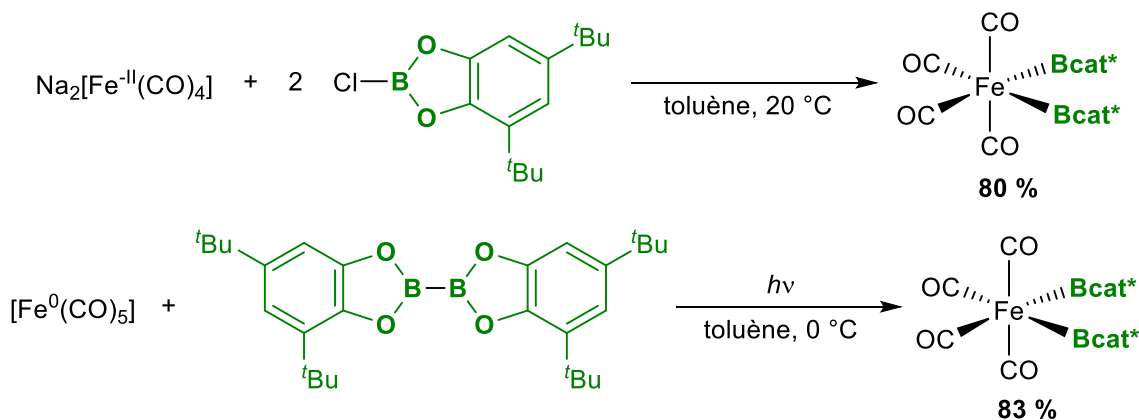


Figure 184 : Synthèses du complexe bisborylfer  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4(\text{Bcat}^*)_2]$  ( $\text{Bcat}^* = \text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-}^t\text{Bu}$ ), développées par Hartwig en 1995.

Par la suite, un complexe boryle de fer sans ligand CO  $[\text{CpFe}(\text{PEt}_3)_2(\text{Bpin})]$ , généré par photolyse de  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Bpin})]$  en présence de ligand phosphine, a été rapporté par le groupe de Mankad. Ce complexe s'est avéré capable de réaliser la borylation des arènes en conditions douces ( $70^\circ\text{C}$ ) en

l'absence de lumière UV (Figure 185).<sup>241</sup> Cependant, seul des réactions stœchiométriques ont pu être développées.

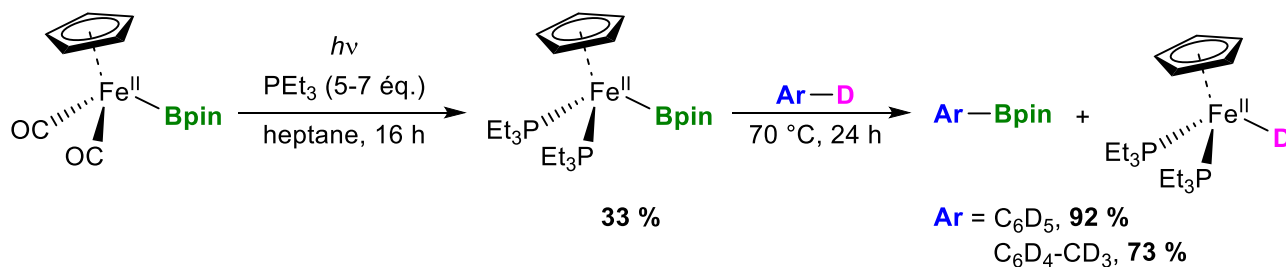


Figure 185 : Synthèse et réactivité du complexe [CpFe(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Bpin)] par Mankad en 2015.

À notre connaissance, le complexe [Fe<sup>II</sup>(H)(Bpin)(dmpe)<sub>2</sub>] mis en évidence par Darcel et Bontemps est le premier et le seul exemple d'un complexe boryl-hydrure de fer portant un ligand BR<sub>2</sub> et un ligand hydrure.

Plus important encore, le groupe a pu prouver l'implication de leur complexe dans la borylation catalytique des liaisons C–H des arènes, une transformation chimique très recherchée impliquant à la fois le clivage de la liaison C–H et la formation de la liaison C–E (Figure 129). Malgré la portée encore relativement limitée de cet exemple spécifique, la préparation d'esters boroniques à partir d'hydrocarbures et de boranes non fonctionnalisés a généralement un énorme potentiel en synthèse organique et a été reconnue comme étant d'une importance cruciale par Marder et Hartwig.<sup>227</sup>

Contrairement à la borylation des liaisons C–H, la silylation catalytique des liaisons C–H non activées est plus rare mais reste chimiquement tout aussi attrayante.<sup>242</sup> Seules deux silylations de liaisons C–H catalysées par des composés organofers ont été décrites à ce jour. En 2014, le groupe de Sunada met en évidence le complexe [o-(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]Fe(CO)<sub>2</sub>[o-{η<sup>2</sup>-(H-SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] synthétisé à partir de [η<sup>4</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>]Fe(CO)<sub>3</sub> et de 1,2-bis(diméthylsilyl)benzène en conditions photochimiques. Ce dernier est capable de réaliser la fonctionnalisation des liaisons C–H d'indoles avec un rendement maximum de 81 % (Figure 186).<sup>243,244</sup>



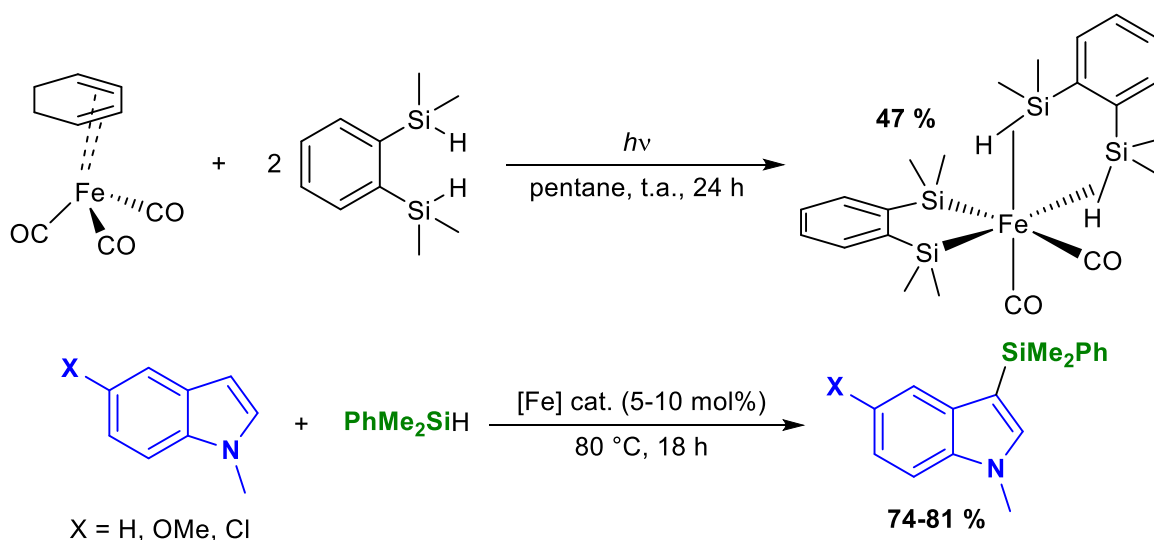


Figure 186 : Synthèse et réactivité d'un complexe silyle de fer décrit par Sunada en 2014.

Au même moment, l'équipe d'Ito caractérise une série de complexes de fer contenant un ligand tridenté NCN chiral (bis(oxazolinyl)phényl) et un ligand stannyle, silyle, méthyle ou phényle. Le complexe silyle de fer s'est avéré promouvoir des réactions d'hydrosilylation de cétones ainsi que la silylation du N-méthylindole (Figure 187).<sup>245</sup>

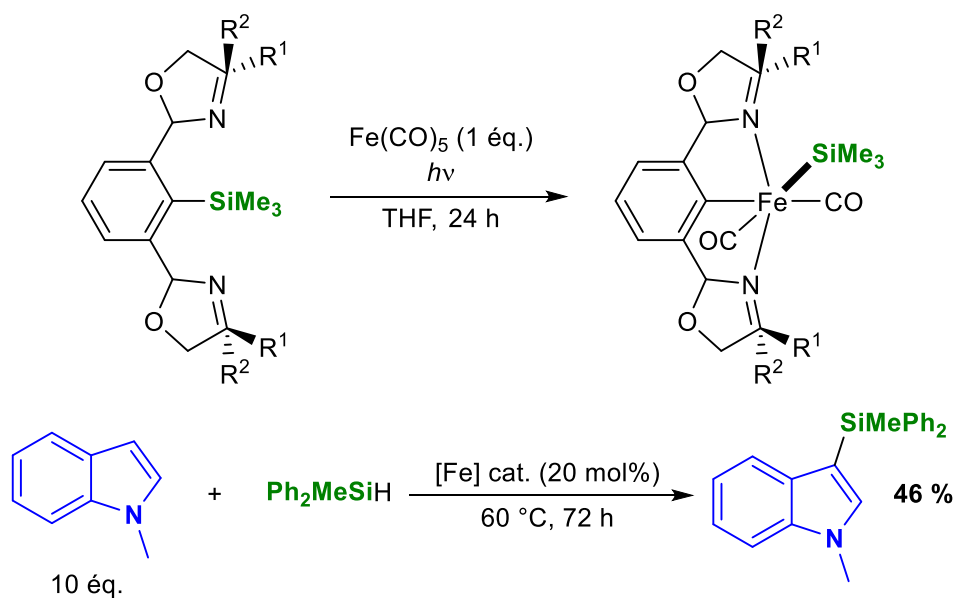


Figure 187 : Synthèse et réactivité d'un complexe silyle de fer décrit par Ito en 2015.

Toutefois, aucune de ces deux méthodes n'utilise la plateforme [Fe<sup>0</sup>(P<sup>^</sup>P)<sub>2</sub>] facilement accessible. En effet, il est concevable que les complexes silyl-hydrures de fer soient capables de silyler les liaisons C–H ou C–X suivant un mécanisme ressemblant à celui de la borylation de Darcel et Bontemps par un boryl-hydrure de fer.

Bien que les premières synthèses de composés silyles de fer et silylènes de fer remontent aux travaux de Wilkinson<sup>246</sup> en 1956 ou de Schmid et Welz<sup>247</sup> en 1977, et que plusieurs silyles,<sup>248</sup> silylènes<sup>249,250</sup> ou silylènes N-hétérocycliques<sup>251,252,253</sup> de divers métaux de transition, dont le fer, aient été largement rapportés, les complexes silyl-hydrures de fer sont restés plutôt exotiques (Figure 188).

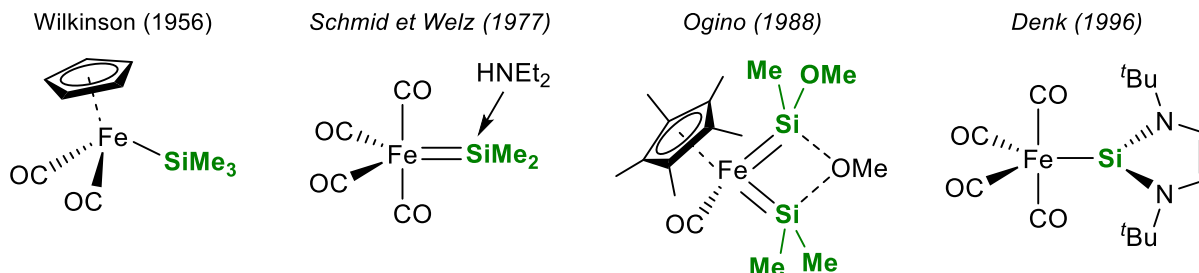


Figure 188 : Exemples de composés Silyles, Silylènes et Silylènes N-hétérocycliques de fer.

Des études menées par Knorr et Schubert à la fin des années 1980, ont révélé l'existence en solution de complexes silyl-hydrures de fer de type  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{H}(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]$  ( $\text{R}'$  = alkyle ou aryle et  $\text{R}$  = alkyle, aryle ou halogène). Ces derniers sont obtenus par réaction entre  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PR}'_3)]$  et un silane ( $\text{HSiR}_3$ ) en conditions photochimiques. Malheureusement, aucune structure cristalline n'a pu être proposée (Figure 189).<sup>254,255,256</sup>

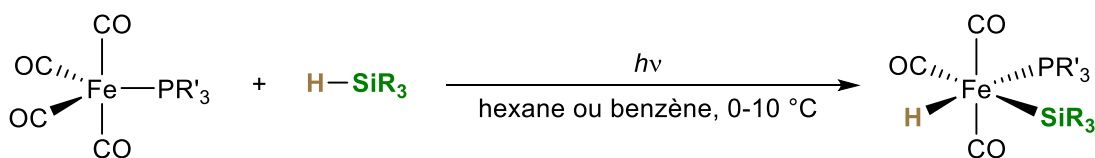


Figure 189 : Synthèse de complexes silyl-hydrures de fer, développée par Knorr et Schubert dans les années 1980.

Aujourd'hui, plusieurs exemples entièrement caractérisés de complexes silyl-hydrures de fer dans différents degrés d'oxydation formels allant de  $+I$ <sup>257</sup> à  $+II$ <sup>258</sup> et  $+III$ <sup>259</sup> à  $+IV$ <sup>260,261,262</sup> sont connus. Cela étant, en raison de la tendance des liaisons  $\text{Si-H}$  à réaliser une addition oxydante incomplète et à plutôt former des complexes  $\sigma$ , le mode de coordination de  $\text{H-SiR}_3$  dans de nombreux cas est généralement non classique. Il correspond plus étroitement à un silane  $\sigma$ -coordonné qu'à un arrangement silyl-hydrure avec une liaison  $\text{Si-H}$  entièrement activée. Ceci rend donc difficile l'attribution d'un degré d'oxydation bien défini pour le centre métallique (Figure 190).<sup>263,264,265,266</sup>

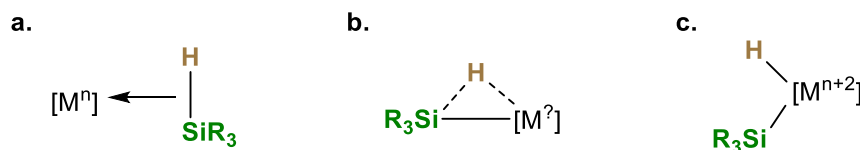


Figure 190 : Différents modes de coordination de la liaison  $\text{H-SiR}_3$  : complexe  $\sigma$  (a.), liaison agostique  $\text{Si-H-M}$  (hydrure pontant) (b.) et complexe silyl-hydrure (c.)

Concernant la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$ , à notre connaissance, le seul exemple d'activation d'une liaison Si–H a été rapporté par l'équipe de Tolman et Ittel à la fin des années 1970. Ils décrivent l'obtention d'un mélange *cis* : *trans* (60 : 40) du complexe  $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{SiMe}_3(\text{dmpe})_2]$  après ajout de triméthylsilane sur un mélange *cis* : *trans* du complexe  $[\text{HFe}^{\text{II}}(2\text{-Np})(\text{dmpe})_2]$ , ce dernier générant facilement l'intermédiaire  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  par élimination d'une molécule de naphthalène (Figure 191).<sup>187</sup> Ils précisent que le complexe silyl-hydrure ainsi formé représente un des rares exemples d'addition oxydante de la liaison Si–H car le substrat n'avait aucun moyen de coordination avec le métal avant cette étape. Ce complexe n'a cependant pas été isolé et aucune donnée cristallographique n'est connue à ce jour.

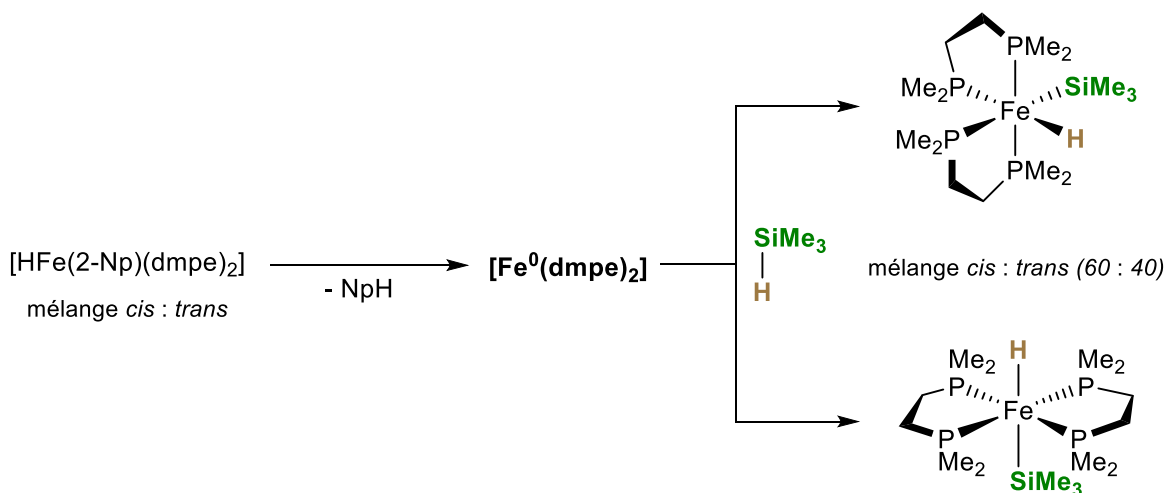


Figure 191 : Unique exemple d'activation Si–H par  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  (3), décrit par Tolman et Ittel en 1978.

Ainsi, l'activation d'une liaison Si–H à l'aide de  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  par addition oxydante au centre métallique, l'isolement et la caractérisation complète de l'espèce de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  résultante, n'a pour le moment pratiquement pas été rapportée. Les travaux présentés dans les sections suivantes aborderont les synthèses et la caractérisation de nouveaux complexes boryl-hydrure et silyl-hydrure de fer à partir de  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$ . En cohérence avec les contextes historiques d'activation et de formation de liaisons cités ci-dessus, la réactivité de ces composés vis-à-vis des liaisons C–X et C–H de substrats organiques sélectionnés sera également étudiée et discutée.

## 5.2 Réactivité de $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ vis-à-vis de boranes et de silanes

Contrairement à ses homologues  $[\text{Fe}^0(\text{depe})_2]$  et  $[\text{Fe}^0(\text{dppe})_2]$ , l'intermédiaire  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  ne subit pas d'activation C–H intramoléculaire par addition oxydante du centre métallique sur le substituant alkyle ou aryle du ligand phosphine. Il semble donc être le candidat idéal pour étudier la réactivité presque inexplorée de  $[\text{Fe}^0(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]$  envers les liaisons E–H des éléments des groupes 13 et 14 (E = B, Si).

Dans ce projet, le  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  est obtenu par réduction *in situ* du précurseur de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  parfaitement stable,  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1'**). En présence d'un borane ou d'un silane, l'espèce  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  est instantanément piégée par addition oxydante de la liaison E–H et n'existe qu'en tant qu'espèce transitoire (Figure 192).

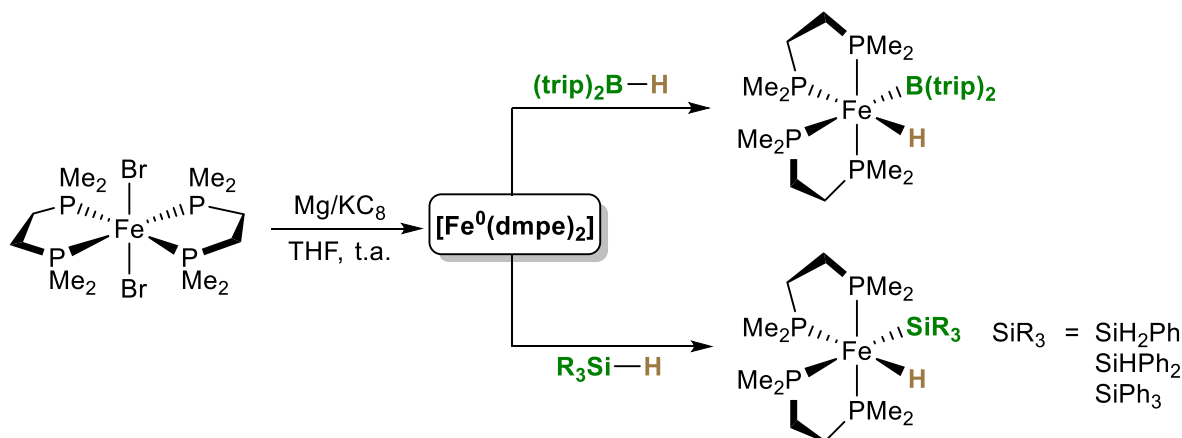


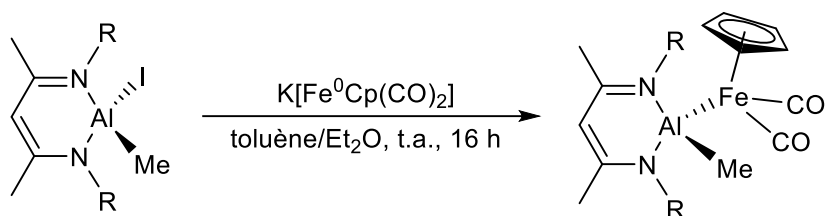
Figure 192 : Réactivités de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  (**3**), généré *in situ* à partir de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1'**) avec un borane ou un silane pour donner les complexes boryl-hydride ou silyl-hydride de fer ; (trip = 2,4,6-triisopropylphényl).

C'est précisément cette réactivité accrue de l'intermédiaire  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  qui distingue la présente approche de synthèse, des deux exemples récemment rapportés d'hétérobiméalliques de fer du groupe 13 formellement obtenus à partir d'espèces de  $\text{Fe}^0$  ou de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et de  $\beta$ -dicétiminates d'aluminium,  $[(^{\text{R,R}}\text{nacnac})\text{AlX}_2]$ .

Le groupe de Mankad a rapporté un complexe Fe–Al via un échange d'anion entre  $[(^{\text{R,R}}\text{nacnac})\text{Al}(\text{Me})(\text{I})]$  et un complexe anionique stable de  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$  (Figure 193.a).<sup>267</sup> En revanche, le groupe de Crimmin a mis en évidence un complexe  $[\text{Fe}(\mu\text{-H})_2\text{Al}]$  en réduisant un complexe biméallique  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  sans liaison directe métal-métal, lui-même obtenu à partir de  $[(^{\text{R,R}}\text{nacnac})\text{Al}(\text{H})_2]$  et d'un sel de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en présence d'un excès de mono-phosphine (Figure 193.b).<sup>268</sup> Les deux complexes se sont avérés activer facilement de petites molécules telles que le dioxyde de carbone. Ils représentent ainsi le potentiel général que peut apporter une association fer/élément.

Cependant, bien que ces deux études aient inspiré les procédures expérimentales décrites dans cette partie, elles impliquent exclusivement des complexes stables et isolables. L'idée innovante derrière la réduction *in situ* d'un complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et le piégeage immédiat des espèces de  $\text{Fe}^0$  résultantes est de dévoiler une voie d'activation de la liaison E–H pratiquement pas rapportée de par l'instabilité thermodynamique de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ .

## a. Mankad (2022)



R = 2,6-diisopropylphényl

## b. Crimmin (2022)

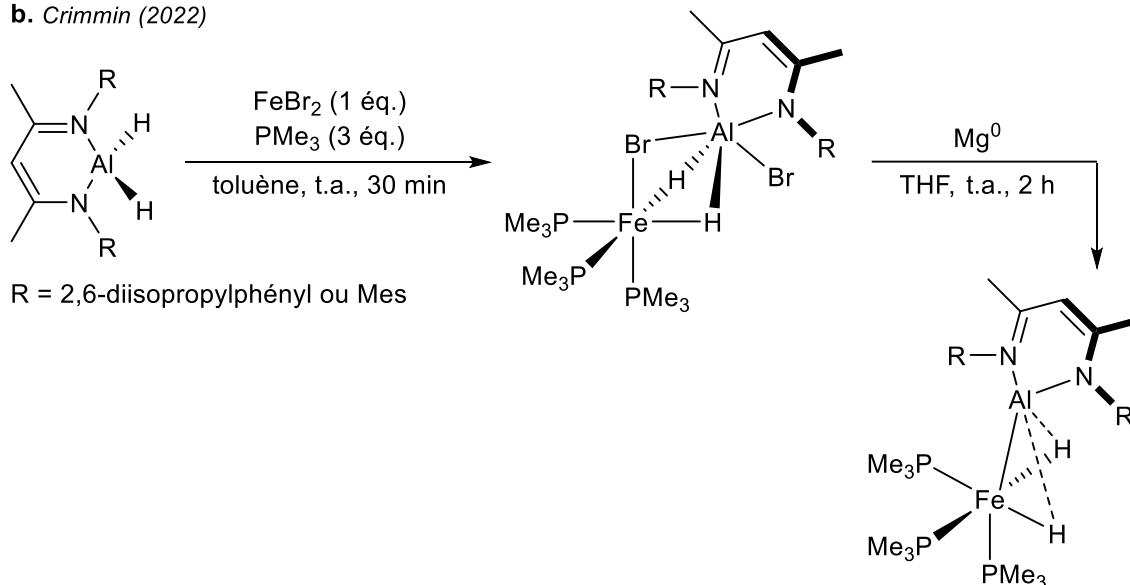


Figure 193 : Espèces hétérobimétalliques Fe–Al rapportées par Mankad (a.) et Crimmin (b.) en 2022.

De plus, à notre connaissance, le protocole mis en place pour la génération de l'espèce  $[Fe^0(dmpe)_2]$  à partir du précurseur  $[Fe^{II}Br_2(dmpe)_2]$  stable à l'air et thermodynamiquement, est la première méthode rapportée permettant un accès direct à des complexes de type  $[Fe^0(P^AP)_2]$  à température ambiante en utilisant des agents réducteurs courants en chimie organométallique. Par conséquent, cette procédure contourne les conditions de réactions photochimiques difficiles et les températures extrêmement basses utilisées en combinaison avec des précurseurs qui sont sensibles à l'air et difficiles d'accès ( $[HFe^{II}(2-Np)(dmpe)_2]$  ou  $[Fe^{II}H_2(dmpe)_2]$ ), telles que décrites dans les travaux de Tolman et Ittel ou Baker et Field.<sup>186,196</sup>

Deux agents réducteurs, les tournures de magnésium et le composé d'intercalation potassium-graphite  $KC_8$ , ont été testés. Néanmoins, seul  $KC_8$  a donné des résultats fiables et reproductibles et, en outre, des temps de réaction considérablement réduits. Les problèmes de reproductibilité rencontrés avec le magnésium élémentaire sont vraisemblablement à rechercher dans l'hétérogénéité du mélange réactionnel et dans le fait que les tournures métalliques nécessitent généralement des temps d'activation longs et variables.

Sans réactif sacrificiel, **3** ne persiste pas sous sa forme tétra-coordinée et se décompose rapidement en formant les complexes  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_3]$  (**3'**) et  $[\text{Fe}^0_2(\text{dmpe})_5]$  (**3''**),<sup>186</sup> deux espèces stables dans lesquelles les centres de fer sont stabilisés par une configuration électronique à 18 électrons. En revanche, lorsqu'un borane ou un silane est présent dans le milieu réactionnel avant l'ajout de l'agent réducteur, **3** effectue à la place une addition oxydante de la liaison E–H du composé du groupe principal, formant respectivement, un boryl ou silyl-hydrure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  parfaitement stable.

Ainsi, lorsque une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  dans le THF, contenant 1 équiv. de ditriptylborane,  $\text{HB}(\text{trip})_2$ , est traitée par 2,2 équiv. de  $\text{KC}_8$  à température ambiante pendant 4 h, 36 % du complexe  $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{B}(\text{trip})_2(\text{dmpe})_2]$  (**4B(trip)<sub>2</sub>H**) sont obtenus d'après l'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la région des hydrures (Figure 194). Le multiplet à -17,8 ppm indiquant la formation du complexe *cis*- $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{B}(\text{trip})_2(\text{dmpe})_2]$  apparaît à côté d'un multiplet à -14,4 ppm caractéristique de l'espèce *cis*- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2(\text{dmpe})_2]$  (34 %) et d'un quintuplet à -31,3 ppm ( $J(^3\text{P}-^1\text{H}) = 52,0 \text{ Hz}$ ) indiquant la formation d'un deuxième sous-produit, le *trans*- $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2]$  (30 %). La RMN  $^{31}\text{P}$  présente deux triplets à 59,1 ppm et 73,2 ppm ainsi qu'un multiplet à 76,9 ppm, ces déplacements sont relativement proches de ceux observés par Darcel et Bontemps pour l'espèce **4Bpin,H** (deux quintuplets à 77,3 ppm et 76,2 ppm ainsi que deux triplets à 59,9 ppm et 58,4 ppm). Aucun singulet vers les 77 ppm (caractéristique d'un complexe *trans*) n'est observé ce qui confirme la formation d'un complexe *cis*. En revanche, la RMN  $^{11}\text{B}$  ne permet pas de confirmer la présence de cette nouvelle espèce. Même si tout porte à croire que le complexe *cis*- $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{B}(\text{trip})_2(\text{dmpe})_2]$  est formé au cours de la réaction, il est possible que l'espèce détectée provienne de l'activation C–H d'un des groupes triptyle au lieu de l'activation B–H.

Malheureusement, en raison des caractéristiques de solubilité similaires de ces trois complexes, le boryl-hydrure de fer n'a pas pu être séparé et cristallisé. Si le faible rendement et la formation indésirable d'autres hydrures de fer sont vraisemblablement une conséquence de l'encombrement stérique considérable provoqué par les substituants triptyle au niveau de l'atome de bore, il est également possible que ces observations soient en réalité dues à la nature électronique de la liaison B–H elle-même. Des tests sont actuellement en cours au laboratoire et devraient être corroborés par des réactions avec des hydroboranes moins volumineux,  $\text{R}_2\text{BH}$  ou  $\text{RBH}_2$ , dans lesquels "R" est un substituant alkyle ou aryle plus petit que le groupe triptyle extrêmement volumineux.

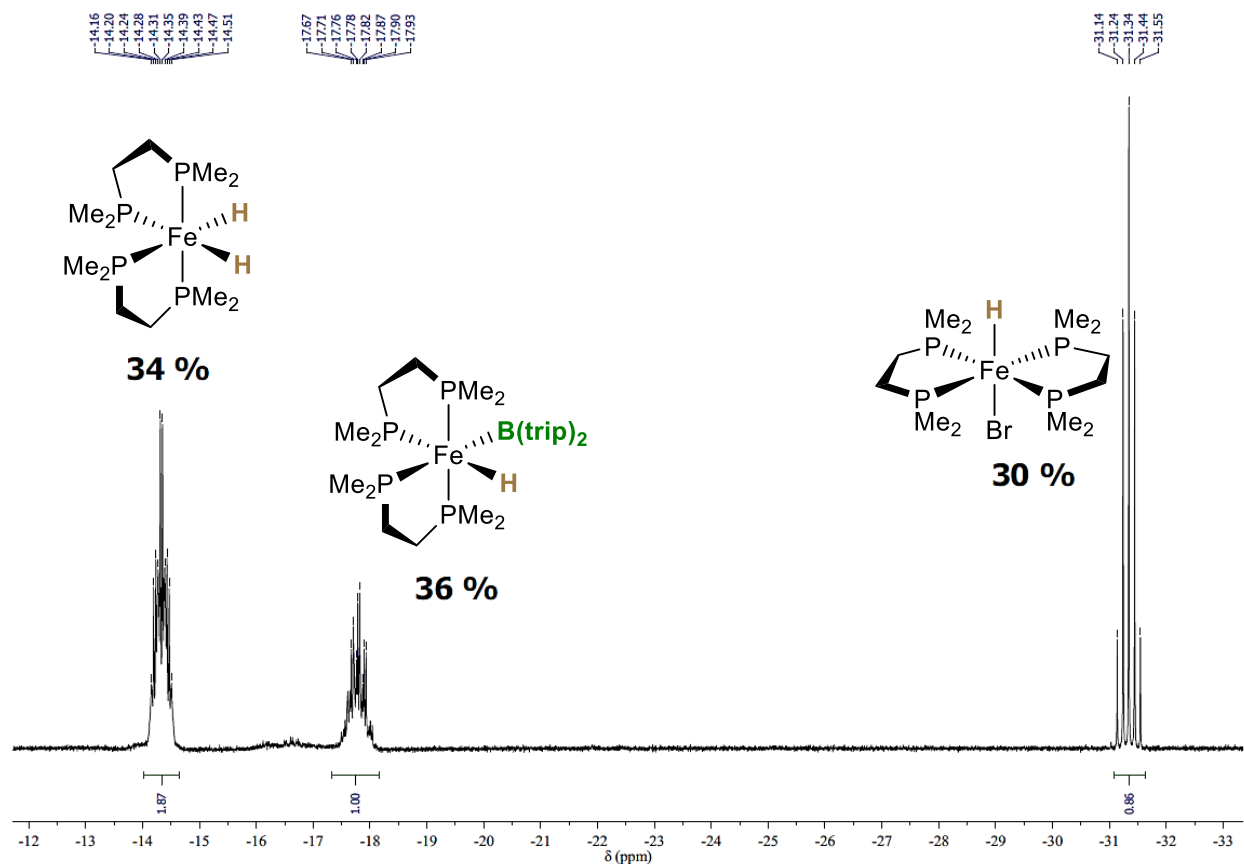


Figure 194 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C, THF- $d_8$ ) d'une solution de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  (1') traitée par 2,2 équiv. de  $\text{KC}_8$  en présence d'un équiv. de  $\text{HB}(\text{trip})_2$  à température ambiante pendant 4 h.

Cependant, l'isolement de tels composés sous forme pure pose un défi de synthèse majeur, car les boranes dissouts ont généralement tendance à donner des mélanges complexes par équilibre rapide entre des centres de bore différemment substitués (Figure 195).

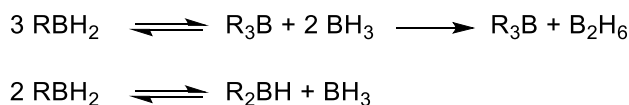


Figure 195 : Équilibres des hydroboranes en solution.

Dans le cas des liaisons Si–H, la réaction de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  généré *in situ* avec le phénylsilane ( $\text{PhSiH}_3$ ), le diphenylsilane ( $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ ) ou le triphénylsilane ( $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ) a conduit à la formation de  $[\text{HFe}^{\text{II}}(\text{SiH}_2\text{Ph})(\text{dmpe})_2]$  (**4SiPh<sub>1</sub>H**),  $[\text{HFe}^{\text{II}}(\text{SiHPh}_2)(\text{dmpe})_2]$  (**4SiPh<sub>2</sub>H**) ou  $[\text{HFe}^{\text{II}}(\text{SiPh}_3)(\text{dmpe})_2]$  (**4SiPh<sub>3</sub>**). Les complexes **4SiPh<sub>2</sub>H** et **4SiPh<sub>3</sub>** ont pu être obtenus sous forme de monocristaux orange et caractérisés de manière exhaustive par cristallographie aux rayons X, RMN en solution à des températures variables ( $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et analyse élémentaire (AE). Le complexe **4SiPh<sub>1</sub>H** a également pu être caractérisé par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) et des monocristaux ont été obtenus. Les résultats DRX et AE sont actuellement en attente pour ce dernier (Figure 196).



Figure 196 : Structures cristallines obtenues pour  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  (gauche) et  $4_{\text{SiPh}_3}$  (droite) (pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Ellipsoïdes dessinés à un niveau de probabilité de 50 %).

La réaction entre  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  et  $\text{PhSiH}_3$  a également donné le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SiH}_2\text{Ph})_2(\text{dmpe})_2]$  ( $4_{\text{SiPh},\text{SiPh}}$ ), qui contient deux ligands phénylsilyle mais aucun hydruure lié au métal. Ce dernier a pu être cristallisé à partir d'une solution de  $4_{\text{SiPh},\text{H}}$  dans un bicouche toluène/pentane. Comparé à la couleur orange de  $4_{\text{SiPh},\text{H}}$ , le complexe  $4_{\text{SiPh},\text{SiPh}}$  forme des monocristaux de couleur jaune pâle parsemés d'impuretés orange plus petites et plus intenses (Figure 197).

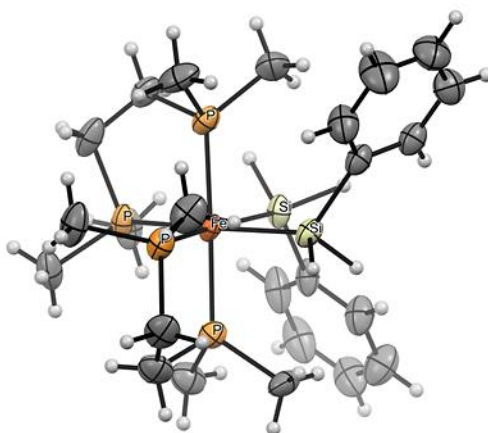
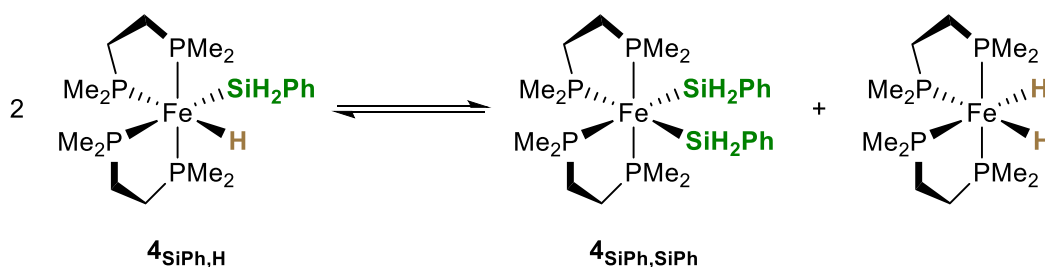


Figure 197 : Structure cristalline obtenue pour  $4_{\text{SiPh},\text{SiPh}}$  (pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Ellipsoïdes dessinés à un niveau de probabilité de 50 %).

Puisque  $4_{\text{SiPh},\text{SiPh}}$  n'a été détecté dans aucune des mesures RMN effectuées au cours de cette réaction et que les tentatives de formation avec deux équivalents de phénylsilane au lieu d'un n'ont donné aucun résultat, nous supposons que  $4_{\text{SiPh},\text{SiPh}}$  résulte d'un échange de ligand, pendant le processus de cristallisation (Figure 198). Le complexe  $4_{\text{SiPh},\text{H}}$ , apparemment plus soluble dans les solvants organiques apolaires que le complexe  $4_{\text{SiPh},\text{SiPh}}$ , a été obtenu en augmentant la concentration et en cristallisant à partir de pentane pur.



Figure 198 : Formation de  $\mathbf{4SiPh,SiPh}$  par échange de ligand.

Pour chacun des complexes cristallisés, les longueurs de liaison Fe–Si sont très similaires (2,332 Å ( $\mathbf{4SiPh,SiPh}$ ), 2,316 Å ( $\mathbf{4SiPh_2,H}$ ) et 2,336 Å ( $\mathbf{4SiPh_3}$ )) et proches de la valeur moyenne des liaisons simples Fe–Si (2,298 Å en moyenne sur 119 exemples) rapportées par Corey et Braddock-Wilking.<sup>248</sup> De plus, elles correspondent à peu près à la longueur de liaison Fe–Si observée dans le rare exemple d'un véritable complexe silyl-hydrure fer caractérisé par Chirik en 2006 (2,272 Å)<sup>258</sup> et elles dépassent clairement celles des silyl-hydrures portant des ligands trichlorosilyle attracteurs d'électrons (entre 2,207 Å et 2,222 Å en raison de la rétro-donation d'une orbitale  $\pi$  du métal vers les orbitales  $\sigma^*$  de Si–Cl).<sup>260,261</sup> Elles sont également plus longues que celles des complexes agostiques Si–H–M (2,128 Å, 2,168 Å et 2,195 Å en raison de la coordination  $\eta^3$  via les hydrures pontants).<sup>265,266</sup>

Cette découverte est un premier indice sur la nature de l'activation de la liaison Si–H lors du passage de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  vers les complexes silyl-hydrures. Cette activation se produit donc par une addition oxydante complète transformant le centre métallique de  $\text{Fe}^0$  en un centre de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  coordonné par deux ligands X (hydrure et silyle) séparés et sans interaction. Les positions et l'orientation des atomes d'hydrogène liés au silicium et au fer dans  $\mathbf{4SiPh_2,H}$  sont une preuve supplémentaire du mode de coordination silyl-hydrure de type  $\text{X}_2$ , comme le souligne la distance remarquablement courte Fe–H<sub>Fe</sub> de 1,376 Å, encore plus courte que celle observée dans le phénylsilyl-hydrure de Chirik (1,512 Å)<sup>258</sup>, et par les longues distances Fe–H<sub>Si</sub> et Si–H<sub>Fe</sub> (3,241 Å et 2,419 Å), dépassant à la fois les sommes des rayons covalents impliqués et les distances correspondantes dans les structures agostiques Si–H–M (Fe–H : 1,48–1,57 Å,<sup>265</sup> 1,35–1,43 Å<sup>266</sup> et Si–H : 1,46–2,00 Å,<sup>265</sup> 1,88–1,91 Å<sup>266</sup>). La qualité des données cristallographiques collectées pour  $\mathbf{4SiPh_3}$  ne permet aucune conclusion concernant la position de l'atome d'hydrogène lié au centre de fer. Puisqu'il existe une incertitude inévitable quant à la localisation précise des positions des atomes d'hydrogène proches d'atomes beaucoup plus lourds tels que Fe et Si, les distances rapportées doivent être traitées avec prudence mais, dans l'ensemble, excluent de manière fiable la possibilité d'hydrures pontants.

Les complexes silyl-hydrures ( $\mathbf{4SiPh,SiPh}$ ,  $\mathbf{4SiPh_2,H}$  et  $\mathbf{4SiPh_3}$ ) cristallisent tous sous forme d'isomères  $\Lambda$ -cis dans lesquels les ligands hydrure et silyle occupent des sites de coordination "équatoriaux" adjacents. Les atomes de phosphore donneurs des ligands diphosphine sont disposés selon une géométrie bisphénoïdale et situés à des distances à peu près égales (2,183 à 2,238 Å) de l'atome de fer central. Chaque ligand dmpe est coordonné au centre du fer via un site "axial" ( $\text{P}_{\text{ax}}$ ) et un site "équatorial" ( $\text{P}_{\text{eq}}$ ). L'environnement de coordination de l'ion métallique est quasi-octaédrique, comme le montrent

les angles  $P_{ax}-Fe-P_{ax}$  presque plats (**4SiPh,SiPh** : 176,6 °, **4SiPh<sub>2</sub>,H** : 176,1 °, **4SiPh<sub>3</sub>** : 174,0 °) et les angles  $P_{eq}-Fe-P_{eq}$  presque plats à légèrement obtus (**4SiPh,SiPh** : 97,8 °, **4SiPh<sub>2</sub>,H** : 104,2 °, **4SiPh<sub>3</sub>** : 106,4 °).

Outre les angles de morsure *P,P* (angle entre les liaisons Fe–P axiales et équatoriales d'un ligand dmpe donné) marginalement pointus de 85,6° (**4SiPh,SiPh**), 85,6° (**4SiPh<sub>2</sub>,H**) et 84,7° (**4SiPh<sub>3</sub>**), ces résultats sont en accord avec les données cristallographiques rapportées pour des complexes de type *cis*-[HFe<sup>II</sup>(X)(dmpe)<sub>2</sub>] similaires (X = N-hétérocycle dérivé de la caféine)<sup>193</sup> ou des structures *cis*-[Fe<sup>II</sup>(X)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] dans lesquelles X représente les atomes donneurs C et O de certaines ferralactones obtenus par Field (Figure 199).<sup>269</sup> L'angle Si–Fe–Si de **SiPh,Ph** (80,6 °) et l'angle Si–Fe–H<sub>Fe</sub> de **4SiPh<sub>2</sub>,H** (77,3 °) sont relativement petits par rapport aux données de la littérature.

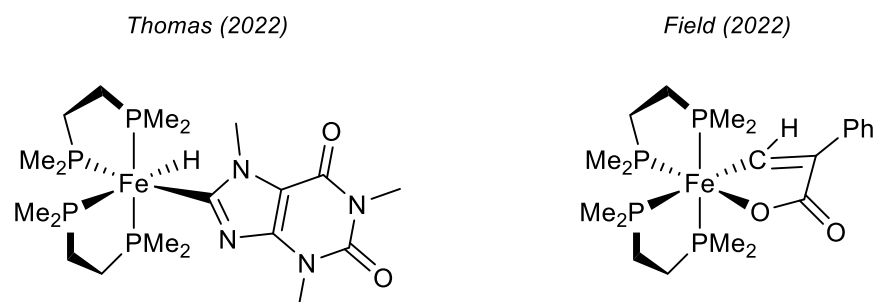


Figure 199 : Exemples de complexes présentant des données cristallographiques similaires aux complexes silyl-hydrures synthétisés.

Les analyses RMN en solution à température ambiante (<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P) des complexes **4SiPh,H**, **4SiPh<sub>2</sub>,H** et **4SiPh<sub>3</sub>** affichent en partie des signaux larges, ce qui signifie que plusieurs conformères sont en équilibre rapide. Les études RMN à température variable (TV) révèlent que même si les isomères *cis* de **4SiPh,H**, **4SiPh<sub>2</sub>,H** et **4SiPh<sub>3</sub>** sont les principales espèces sur toute la plage de température, les complexes présentent des signes clairs de non-rigidité conformationnelle à mesure que la température augmente. À 243 K, quatre résonances relativement larges (73,0-53,4 ppm) peuvent être distinguées en RMN <sup>31</sup>P pour les trois complexes (Figure 200).

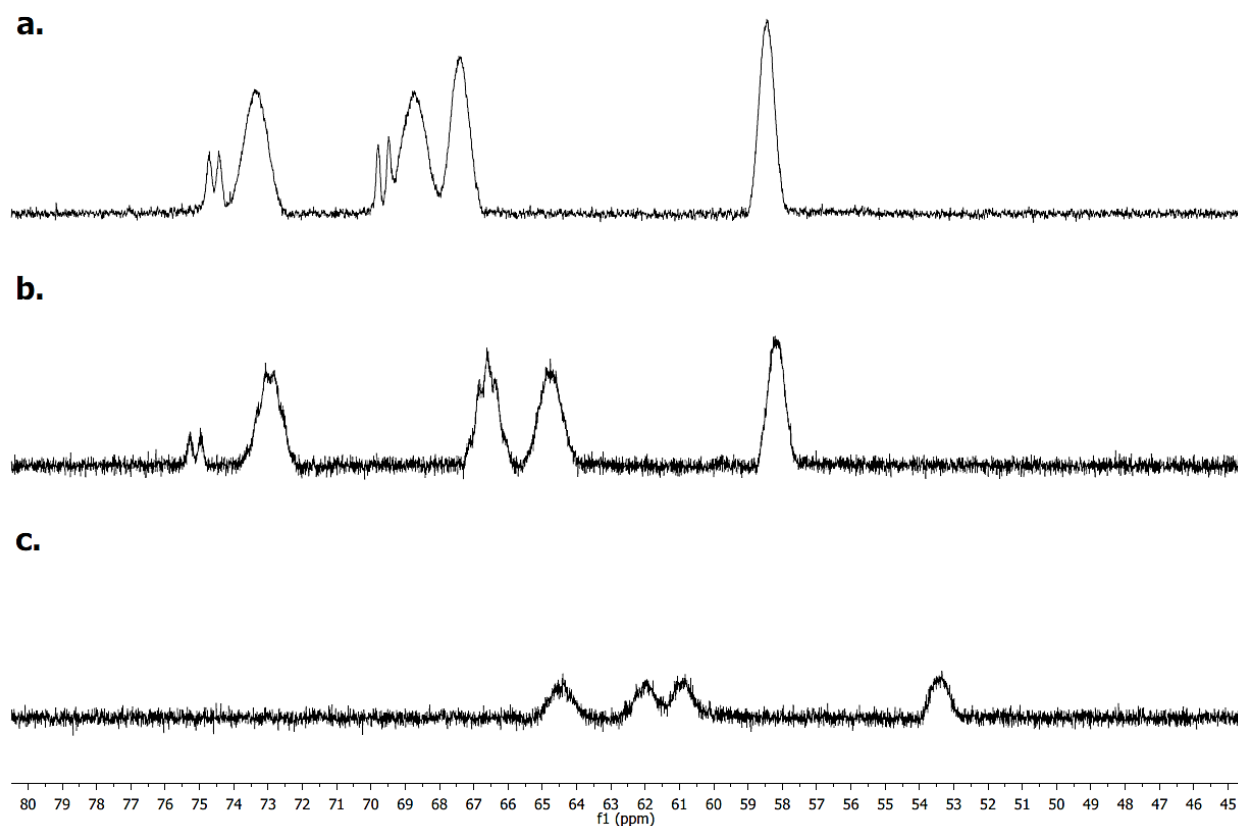


Figure 200 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, THF-*d*8) de  $4_{\text{SiPh,H}}$  (a.),  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  (b.) et  $4_{\text{SiPh}_3}$  (c.) à 243 K.

À l'exception du complexe **4<sub>SiPh,H</sub>**, pour lequel les quatre résonances persistent même à 333 K, les deux résonances centrales fusionnent à des températures plus élevées, donnant un modèle d'intégration 1 : 2 : 1 à température ambiante (Figure 201).

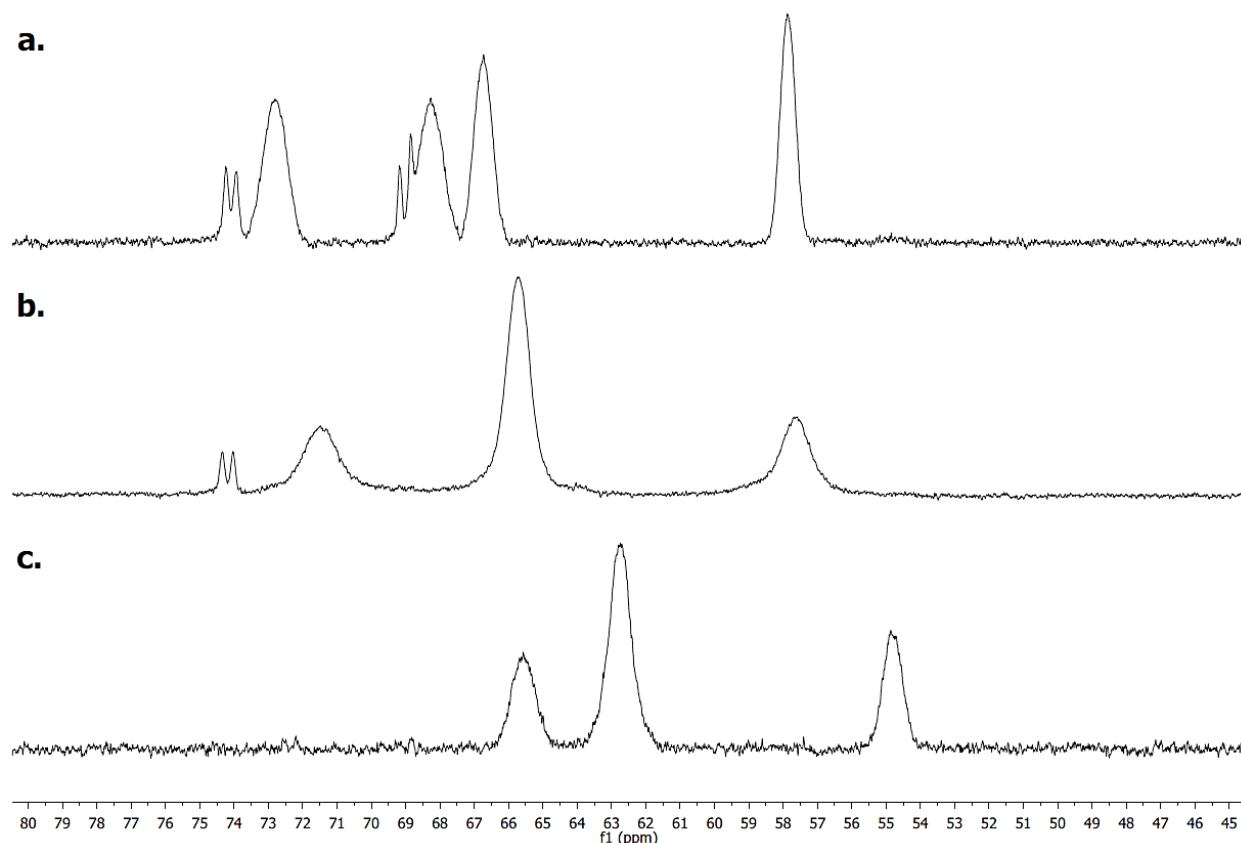


Figure 201 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (202 MHz, THF-*d*8) de  $4_{\text{SiPh}_3\text{H}}$  (a.),  $4_{\text{SiPh}_2\text{H}}$  (b.) et  $4_{\text{SiPh}_3}$  (c.) à 298 K.

Les résonances intégrant pour un atome de phosphore aux limites amont et aval du spectre reflètent les différents environnements chimiques des atomes donneurs  $\text{P}_{\text{eq}}$  situés aux deux sites de coordination *cis* et *trans* du ligand silyle dans le plan équatorial des complexes *cis*-octaédriques. La résonance centrale est attribuée aux deux atomes de phosphore axiaux, chimiquement équivalents à des températures plus élevées en raison de la rotation de plus en plus rapide du ligand silyle autour de l'axe de la liaison Fe–Si. Dans les cas de  $4_{\text{SiPh}_2\text{H}}$  et  $4_{\text{SiPh}_3}$ , les environnements chimiques des atomes de phosphore deviennent équivalents lors d'un chauffage supplémentaire et aboutissent à une seule et large résonance lorsque la température atteint 333 K. Cette dernière peut être attribuée à une molécule hautement fluxionnelle dans laquelle les quatre atomes donneurs de phosphore échangent dynamiquement entre des positions symétriques équivalentes (Figure 202).

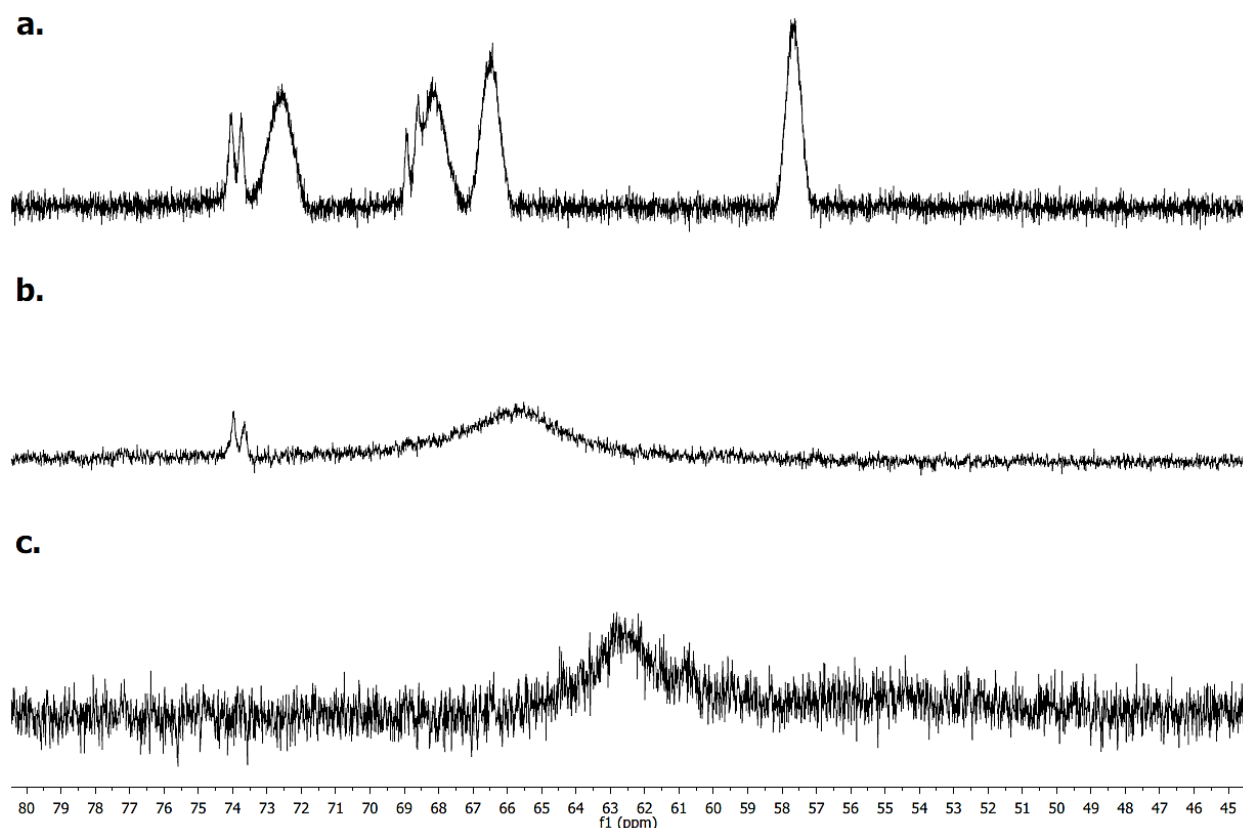


Figure 202 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, THF- $d_8$ ) de  $4_{\text{SiPh,H}}$  (a.),  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  (b.) et  $4_{\text{SiPh}_3}$  (c.) à 333 K.

Ce comportement ressemble vaguement à la pseudo-rotation de Berry mise en évidence dans certains composés hypervalents du groupe principal pentacoordinés ( $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ) et a en effet été identifié de manière similaire pour les complexes hexacoordinés. En effet, certains composés tris-chélatés octaédriques se racémisent via des intermédiaires conformationnels symétriques  $C_{2v}$  ou  $D_{3h}$ , ces deux voies communément décrites comme les torsions de Ray-Dutt ou de Bailar.<sup>270</sup> Les ligands H et  $\text{SiR}_3$  de  $4_{\text{SiPh,H}}$ ,  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  et  $4_{\text{SiPh}_3}$  sont deux ligands monodentes distincts auxquels ces mécanismes ne sont peut-être pas directement applicables, mais un réarrangement conformationnel analogue via une rotation rapide des ligands hydrure et silyle semble tout à fait réalisable, notamment parce qu'un hydrure est un petit ligand et ce dernier peut ainsi faciliter la dynamique conformationnelle de  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  et  $4_{\text{SiPh}_3}$  grâce à sa faible demande stérique.

Les spectres  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  des complexes  $4_{\text{SiPh,H}}$ ,  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  et  $4_{\text{SiPh}_3}$  présentent chacun une résonance unique, un multiplet avec un modèle de couplage complexe à 9,8 ppm ( $4_{\text{SiPh,H}}$ ), 35,4 ppm ( $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$ ) et 30,5 ppm ( $4_{\text{SiPh}_3}$ ), respectivement (Figure 203).

a.



b.



c.

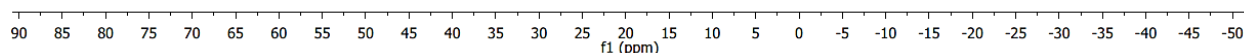
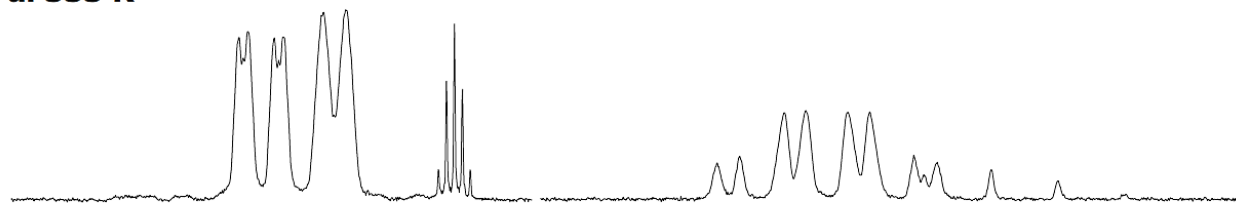


Figure 203 : Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  (99 MHz, THF-*d*8) de  $4_{\text{SiPh,H}}$  (a.),  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  (b.) et  $4_{\text{SiPh}_3}$  (c.) à 298 K.

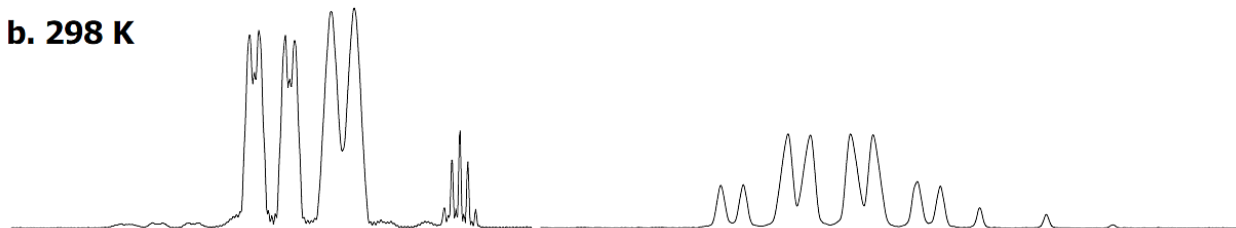
Concernant les spectres RMN  $^1\text{H}$  de complexes silyl-hydrures de fer, ces derniers peuvent être divisés en quatre groupes de résonances : les protons aromatiques des substituants phényle des ligands silyles (8,0 – 7,5 ppm : protons en *ortho* du Si, 7,1 – 6,8 ppm : protons en *méta* et *para* du Si), les protons directement attachés à l'atome de silicium (6,0 – 4,0 ppm), les protons méthylène et méthyle aliphatiques des ligands diphosphine (1,5 – 0,2 ppm) et les protons liés au centre de fer (-13,8 – -14,6 ppm).

Le complexe  $4_{\text{SiPh,H}}$  ne présente aucune différence au niveau de ses résonances caractéristiques quel que soit la température (243 K ou 333 K). Sa configuration *cis* rigide avec rotation bloquée du ligand silyle autour de l'axe de la liaison Fe–Si est confirmée par la présence des deux protons non équivalents liés au Si à 4,27 ppm et 4,14 ppm, des groupes méthylène et méthyle bien résolus et partiellement attribuables dans la région aliphatique du spectre et du motif de couplage *J* de l'hydrure métallique bien défini à -14,56 ppm. Cette résonance est un quadruplet de doublets avec des constantes de couplage  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$  de 47,4 Hz avec les atomes de phosphore *cis* et de 16,4 Hz avec l'atome de phosphore équatorial *trans* à l'hydrure (Figure 204).

## a. 333 K



## b. 298 K



## c. 243 K

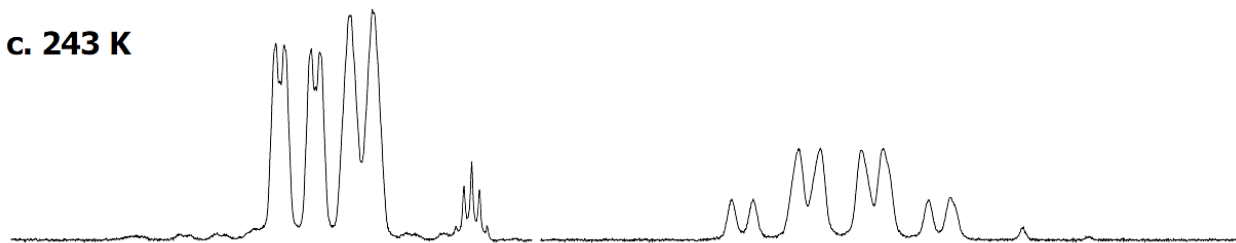


Figure 204 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ) de  $4_{\text{SiPh}_2\text{H}}$  à différentes températures. Le spectre à 298 K a été enregistré à 500 MHz ; résonances SiH à gauche et hydrure à droite. (voir partie expérimentale pour les résonances omises).

Les complexes  $4_{\text{SiPh}_2\text{H}}$  et  $4_{\text{SiPh}_3}$ , cependant, sont hautement fluxionnels et présentent des multiplets élargis et/ou mal résolus à des températures intermédiaires. À 243 K,  $4_{\text{SiPh}_2\text{H}}$  s'avère conformationnellement rigide avec une rotation restreinte du ligand silyle, comme en témoignent les multiplets aromatiques distincts pour chacun des substituants phényle, le large singulet à 5,20 ppm provoqué par le couplage scalaire complexe du proton lié au Si avec l'hydrure et les atomes de phosphore, les résonances aliphatiques distinguables des ligands dmpe et le quadruplet de doublets à -13,86 ppm ( $^2J(^{31}\text{P}_{\text{cis}}-^1\text{H}) = 45,1 \text{ Hz}$  et  $^2J(^{31}\text{P}_{\text{trans}}-^1\text{H}) = 16,6 \text{ Hz}$  ; Figure 205.c.).

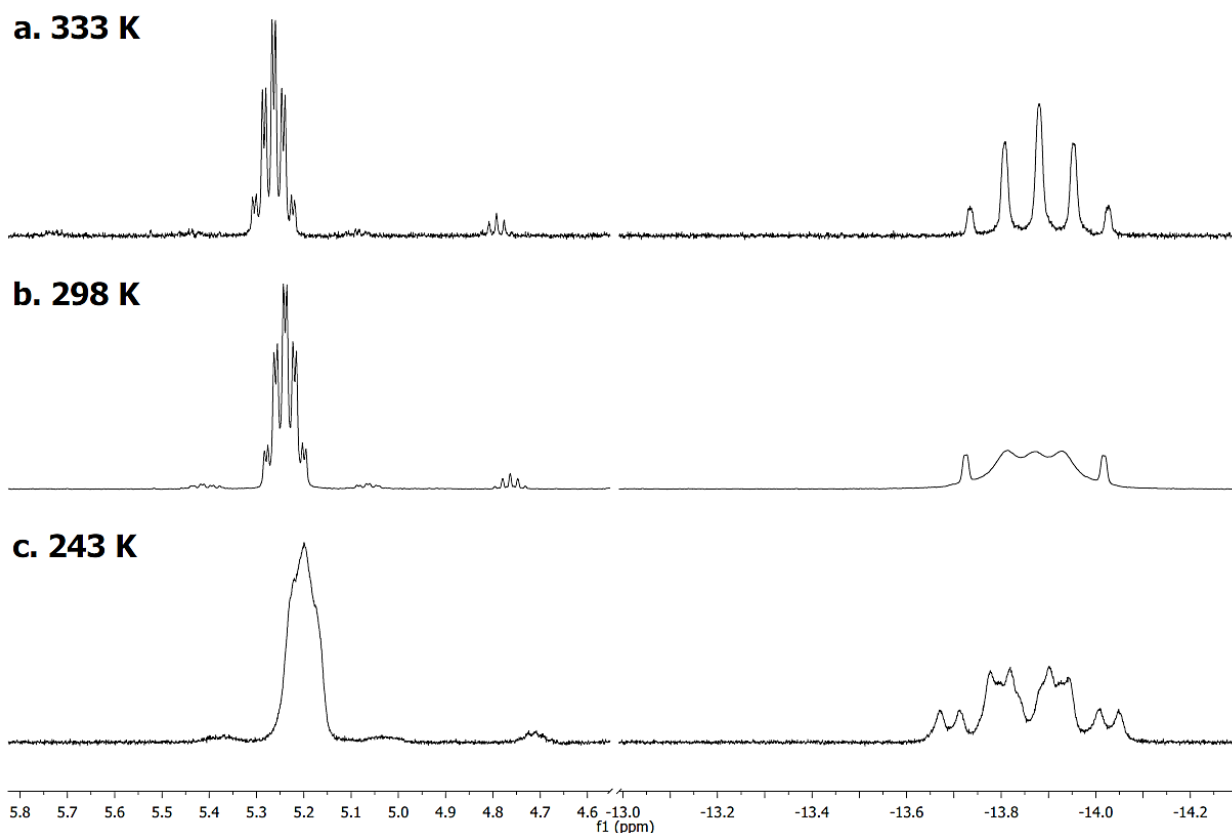
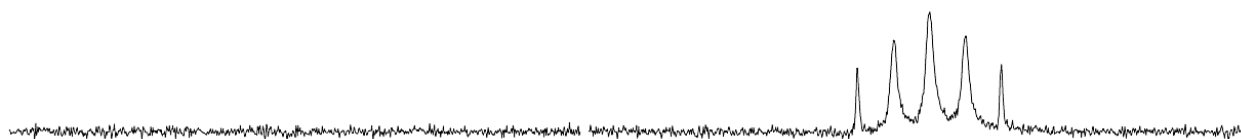


Figure 205 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{THF}-d_8$ ) de  $4\text{SiPh}_{2,\text{H}}$  à différentes températures. Le spectre à 298 K a été enregistré à 500 MHz ; résonances SiH à gauche et hydrure à droite. (voir partie expérimentale pour les résonances omises).

$4\text{SiPh}_{2,\text{H}}$  et  $4\text{SiPh}_3$  commencent l'interconversion entre leurs conformères respectifs à 298 K et entrent dans un régime d'échange conformationnel rapide à l'échelle de temps de la RMN lorsque la température augmente encore. À 333 K,  $4\text{SiPh}_{2,\text{H}}$  et  $4\text{SiPh}_3$  ne montrent que deux multiplets aromatiques prononcés faisant allusion à l'équivalence chimique des substituants phényle. Dans le spectre de  $4\text{SiPh}_{2,\text{H}}$ , un quintuplet de doublets avec des satellites  $^{29}\text{Si}$  à 5,26 ppm indique un couplage hétéronucléaire  $^3J$  du proton lié au silicium avec les quatre atomes de phosphore chimiquement équivalents (8,1 Hz), un couplage homonucléaire  $^3J$  avec l'hydrure (2,9 Hz) et un couplage  $^1J$  avec le silicium (141,9 Hz) ;  $4\text{SiPh}_3$  ne possède pas d'atomes d'hydrogène directement liés au silicium (Figure 205.b. ; Figure 206.b.).



## a. 333 K



## b. 298 K



## c. 243 K

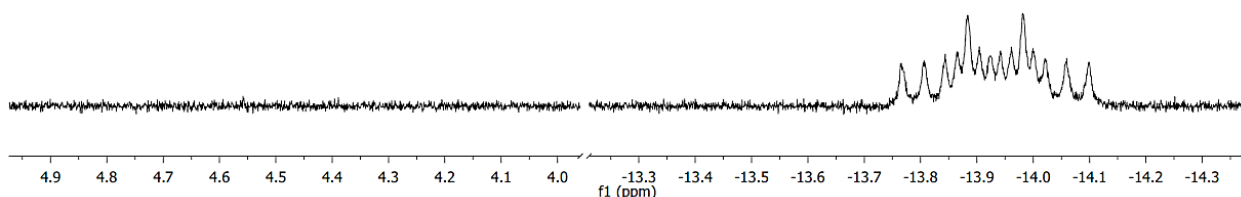


Figure 206 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF-*d*8) de  $4\text{-SiPh}_3$  à différentes températures. Le spectre à 298 K a été enregistré à 500 MHz ; résonances SiH à gauche et hydrure à droite. (voir partie expérimentale pour les résonances omises).

D'autres caractéristiques typiques de la fluxionalité prononcée de ces complexes à haute température sont la coalescence des résonances méthylène et méthyle dans la région aliphatique et l'apparition d'un quintuplet à -13,88 ppm ( $4\text{-SiPh}_2\text{H}$ ) et -13,81 ppm ( $4\text{-SiPh}_3$ ) présentant des constantes de couplage  $^2J$  de 28,8 Hz ( $4\text{-SiPh}_2\text{H}$ ) et 25,6 Hz ( $4\text{-SiPh}_3$ ) entre l'hydrure métallique et les atomes de phosphore chimiquement équivalents (Figure 205.a. et Figure 206.a.). Certaines résonances de faible intensité signalent la présence de quantités mineures d'isomères *trans* dans le cas de  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$  et  $4\text{-SiPh}_3$ , parmi lesquels les quintuplets à 3,9 à 4,0 ppm ( $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 5,7$  Hz,  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$ ) et 4,7 à 4,8 ppm ( $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 6,3$  Hz,  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$ ) ainsi que les résonances des hydrures (quintuplets faibles ou en partie superposés autour de -14,8 ppm,  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$ , et -15,9 ppm,  $4\text{-SiPh}_3$ ). Leurs intensités relatives par rapport aux résonances des isomères *cis* augmentent avec la température mais restent globalement très faibles (Figure 204 et Figure 205).

Les déplacements chimiques et les constantes de couplage  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  observés pour les complexes  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$ ,  $4\text{-SiPh}_3$  et  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$  sont conformes à ceux observés par le groupe de Emslie pour une série de complexes silyl-dihydrures de manganèse coordonnés par deux ligands diphosphine<sup>271,272,273,274,275</sup> ainsi que le pinacolboryl-hydrure de fer du groupe de Darcel et Bontemps.<sup>197</sup>

Malgré l'utilisation de **4SiPh<sub>2</sub>H**, **4SiPh<sub>2</sub>H** ou **4SiPh<sub>3</sub>** cristallisés pour les mesures RMN, des contaminations mineures n'ont pas pu être évitées. Dans le cas de **4SiPh<sub>2</sub>H**, les RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P révèlent la présence de [HFe<sup>II</sup>Br(dmpe)<sub>2</sub>] ( $\delta[^1\text{H}] = -31,32$  ppm, quin,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 51,0$  Hz;  $\delta[^{31}\text{P}] = 69,0$  ppm, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 52,5$  Hz), qui présente des propriétés de solubilité similaires. Une deuxième impureté ( $\delta[^1\text{H}] = -14,82$  ppm, quin,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 48,0$  Hz;  $\delta[^{31}\text{P}] = 74,1$  ppm, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 50,7$  Hz) pourrait provenir de l'activation C–H au lieu de Si–H au niveau de l'un des groupes phényle lors de la réaction de [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] avec le phénylsilane, donnant des traces d'un complexe aryl-hydrure de Fe<sup>II</sup> (Figure 207).

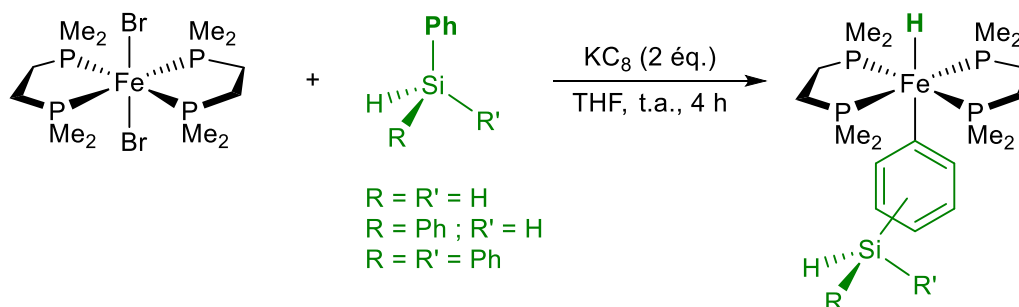


Figure 207 : Réaction secondaire possible lors de la formation des complexes **4SiPh<sub>2</sub>H**, **4SiPh<sub>2</sub>H** ou **4SiPh<sub>3</sub>** à partir [Fe<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>], résultant de l'activation de la liaison C–H au lieu de la liaison Si–H par [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>].

Il en va de même pour l'impureté dans les spectres obtenus pour le complexe **4SiPh<sub>2</sub>H** ( $\delta[^1\text{H}] = -15,90$  ppm, quin,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 50,8$  Hz;  $\delta[^{31}\text{P}] = 74,2$  ppm, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 49,8$  Hz). Ces déplacements chimiques RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P sont très caractéristiques des hydrures de fer bis(diphosphine)aryle. Le groupe de Tolman et Ittel a obtenu par exemple  $\delta[^{31}\text{P}] = 74,2$  ppm et  $\delta[^1\text{H}] = -19,56$  ppm (quin,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 49$  Hz) pour l'isomère *trans* de [HFe(2-Np)(dmpe)<sub>2</sub>].<sup>186</sup>

Pour finir, des premiers calculs DFT ont été réalisés en collaboration avec Éric Brémond au laboratoire ItoDYS (Université Paris Cité). Les résultats obtenus pour **4SiPh<sub>2</sub>H** corroborent la préférence relative observée expérimentalement de l'isomère *cis* par rapport à l'isomère *trans* (Figure 208). Lorsque l'on considère les corrections d'énergie thermique libre des énergies électroniques, le complexe *cis*-**4SiPh<sub>2</sub>H** a une énergie inférieure de 7,01 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport à celle du *trans*-**4SiPh<sub>2</sub>H** à 298 K. À la lumière de cette différence énergétique étonnamment petite, le début de l'isomérisation *cis/trans* progressivement déclaré pour **4SiPh<sub>2</sub>H** et **4SiPh<sub>3</sub>** dans les mesures RMN effectuées à haute température est parfaitement plausible. Une rotation accrue du ligand silyle autour de la liaison Fe–Si à des températures plus élevées pourrait faire pencher la balance vers un régime dans lequel un ligand silyle en position apicale, *trans* à l'hydrure métallique, devient de plus en plus privilégié thermodynamiquement.

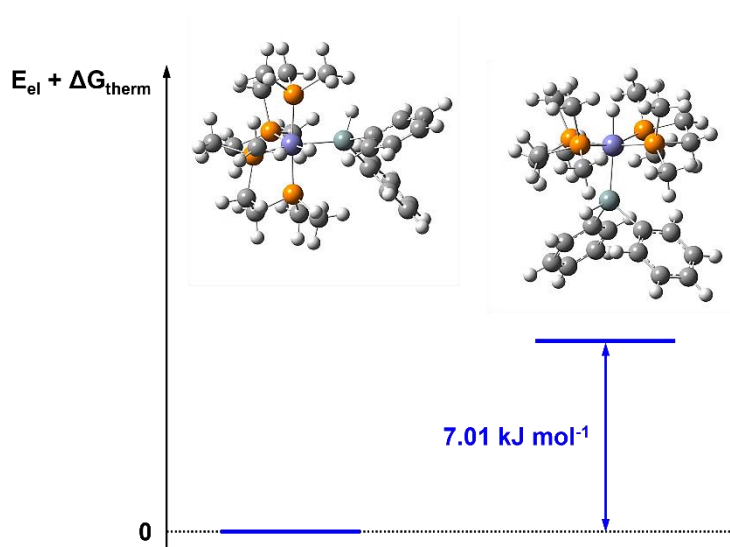


Figure 208 : Structures optimisées de *cis*-4<sub>SiPh<sub>2</sub>H</sub> (à gauche) et de *trans*-4<sub>SiPh<sub>2</sub>H</sub> (à droite) ainsi que leurs énergies électroniques relatives, y compris les corrections d'énergie thermique libre.

Une fois les complexes silyl-hydrures de fer synthétisés et caractérisés, leur réactivité a été explorée dans les réactions de silylations des liaisons C–X ou C–H. Le complexe **4**<sub>SiPh<sub>2</sub>H</sub> a été amené à réagir avec des quantités stœchiométriques de plusieurs iodures d'aryle et d'alkyle génériques ainsi qu'avec du benzène deutéré dans différentes conditions.

### 5.3 Réactivité de [HFe<sup>II</sup>SiR<sub>3</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] envers les liaisons C–X et C–H

L'idée derrière cette approche est de parvenir à la formation de liaisons C–Si par métathèse de liaison  $\sigma$  entre les liaisons Fe–Si et R–X/R–H par exemple. L'élimination réductrice ultérieure d'iodure d'hydrogène ou de dihydrogène gazeux régénérerait alors [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>]. En conditions catalytiques, c'est-à-dire en présence d'un excès de partenaires de couplage, [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] pourrait jouer le rôle d'espèce active capable d'activer le silane et, lors d'une nouvelle réaction avec l'halogénure ou l'hydrocarbure, de créer le produit de couplage C–Si (Figure 209.a.). Cette transformation ressemblerait beaucoup au cycle catalytique de la borylation C–H proposé par Darcel et Bontemps (Figure 129).

Une autre application intéressante du complexe **4**<sub>SiPh<sub>2</sub>H</sub> est le EIH au niveau de l'atome de silicium du silane dans un solvant entièrement deutéré comme le benzène ou le toluène. Pour que cela se produise, il doit y avoir une addition oxydante de la liaison C–D par [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] généré *in situ*, suivie d'une réaction de type métathèse de liaison  $\sigma$  entre la liaison Si–H du silane et la liaison Fe–Ar de l'aryl-deutérure pour donner le solvant partiellement hydrogéné et le complexe silyl-deutérure de fer. Dans des conditions catalytiques, une élimination réductrice ultérieure de ce dernier donnerait Ph<sub>2</sub>SiDH et [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] et relancerait ainsi le cycle catalytique (Figure 209.b.).

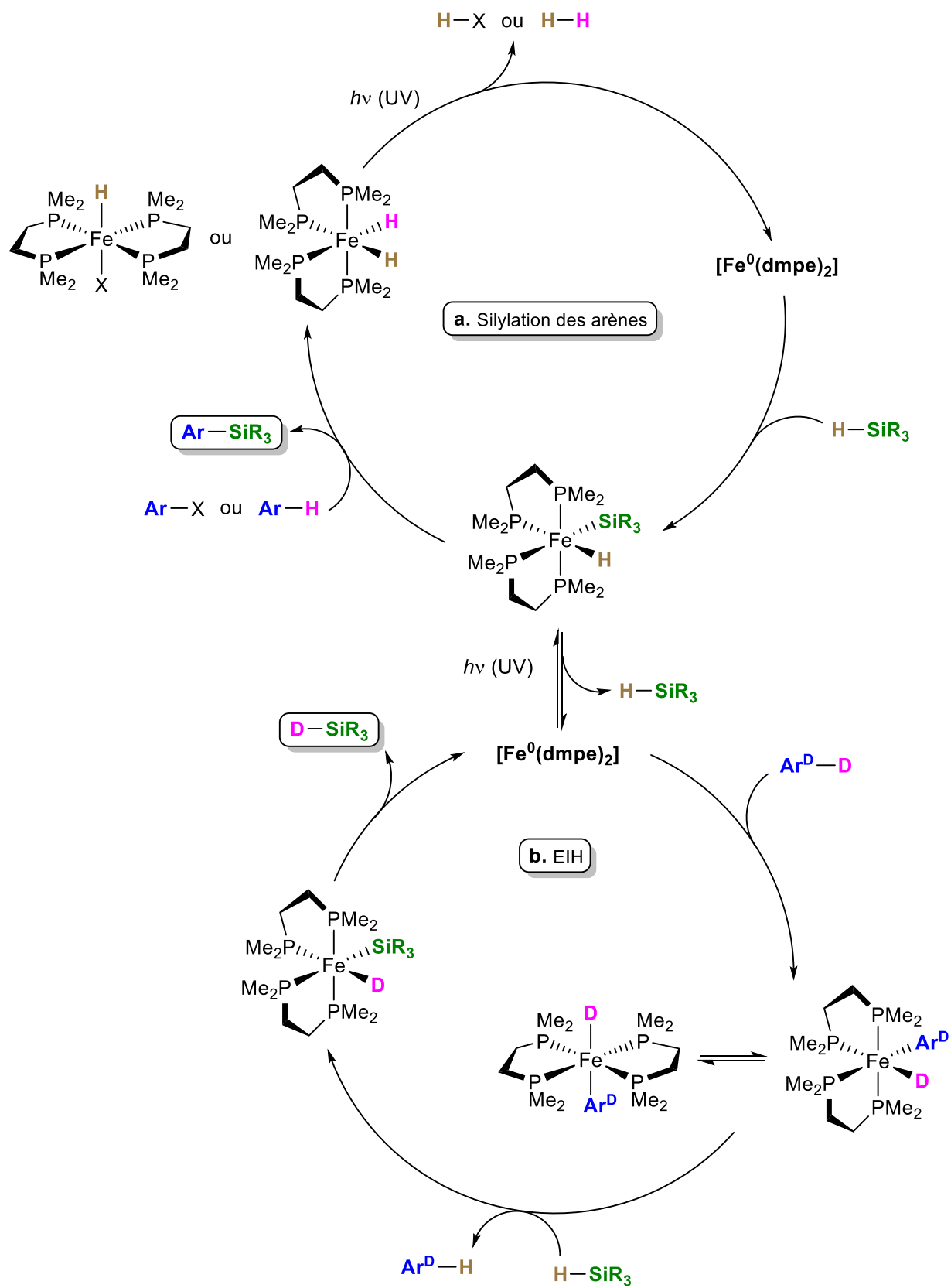


Figure 209 : Cycles catalytiques simplifiés pour les réactions de silylation (a.) et d'EIH (b.).

Le potentiel synthétique du complexe **4SiPh<sub>2</sub>H** a été démontré à l'aide de deux exemples, l'un illustrant sa réactivité envers les liaisons C–X et l'autre élucidant sa réactivité envers les liaisons C–H, tous deux effectués dans des conditions stœchiométriques. Par souci de comparabilité, les deux réactions ont été réalisées avec des substrats contenant uniquement des centres de carbone d'hybridation sp<sup>2</sup>, à température ambiante, sous irradiation UV ( $\lambda = 350$  nm).

Le premier exemple est la réaction stœchiométrique de **4SiPh<sub>2</sub>H** avec le 1-iodonaphtalène dans du THF deutéré. D'autres iodures d'alkyle et d'aryle tels que l'iodododécane et l'iodobenzène ont également été testés. Cependant, la réaction avec le 1-iodonaphtalène a été retenue car elle est la plus simple à suivre par RMN et GC–MS. L'iodure d'aryle a été ajouté à une solution de **4SiPh<sub>2</sub>H** dans le THF-*d*8 (*t* = 0 h) puis la solution a été placée sous irradiation pendant 6 h (Figure 210).

D'après les analyses RMN et GC–MS (voir partie expérimentale), la formation de la liaison C–Si selon la Figure 209.a. ne se produit pas. Au lieu de cela, la formation du complexe *trans*-[Fe<sup>II</sup>I<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] est détectée ainsi que du diphénylsilane libre (■). Le produit majoritaire obtenu lors de cette réaction est le 1-deutéronaphtalène (▲). De plus, lorsque la réaction est conduite dans du THF protoné, le naphtalène non-deutééré est détecté à la place du deutéronaphtalène. **4SiPh<sub>2</sub>H** (\*) et le 1-iodonaphtalène (▲) sont pratiquement entièrement convertis après 6 h sous lumière UV.

Un mécanisme possible pour cette réaction stœchiométrique comprend l'élimination réductrice photochimiquement favorisée du diphénylsilane, suivie d'un clivage homolytique de la liaison C–I de l'halogénure d'aryle et d'une oxydation monoélectronique de [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] pour donner un complexe de Fe<sup>I</sup>, [Fe<sup>I</sup>I(dmpe)<sub>2</sub>], et un radical naphthyle, Np•. Le radical naphthyle abstrait un atome de deutérium d'une molécule de solvant, formant le 1-deutéronaphtalène et un radical C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O• qui devrait se décomposer rapidement en espèces non identifiées. L'espèce de Fe<sup>I</sup>, encore très réactive, subirait alors une autre oxydation monoélectronique donnant le complexe final, [Fe<sup>II</sup>I<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>], et un deuxième radical naphthyle qui réagit de la même manière que le premier (Figure 211).

En principe, le mécanisme pourrait également être biélectronique. Néanmoins, cette alternative est moins probable car elle impliquerait une addition oxydante de la liaison C–I par [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>2</sub>] donnant accès à un complexe halogénure d'arylfer(II), [Fe<sup>II</sup>(Np)(I)(dmpe)<sub>2</sub>] dans le cas présent, relativement stable qui devrait ensuite s'engager dans une voie non-rédox en effectuant une abstraction du deutérium de la liaison R–D non activées du solvant deutéré conduisant au 1-deutéronaphtalène et à un complexe [Fe<sup>II</sup>(R)(I)(dmpe)<sub>2</sub>] qui n'est pas détecté par RMN <sup>31</sup>P.

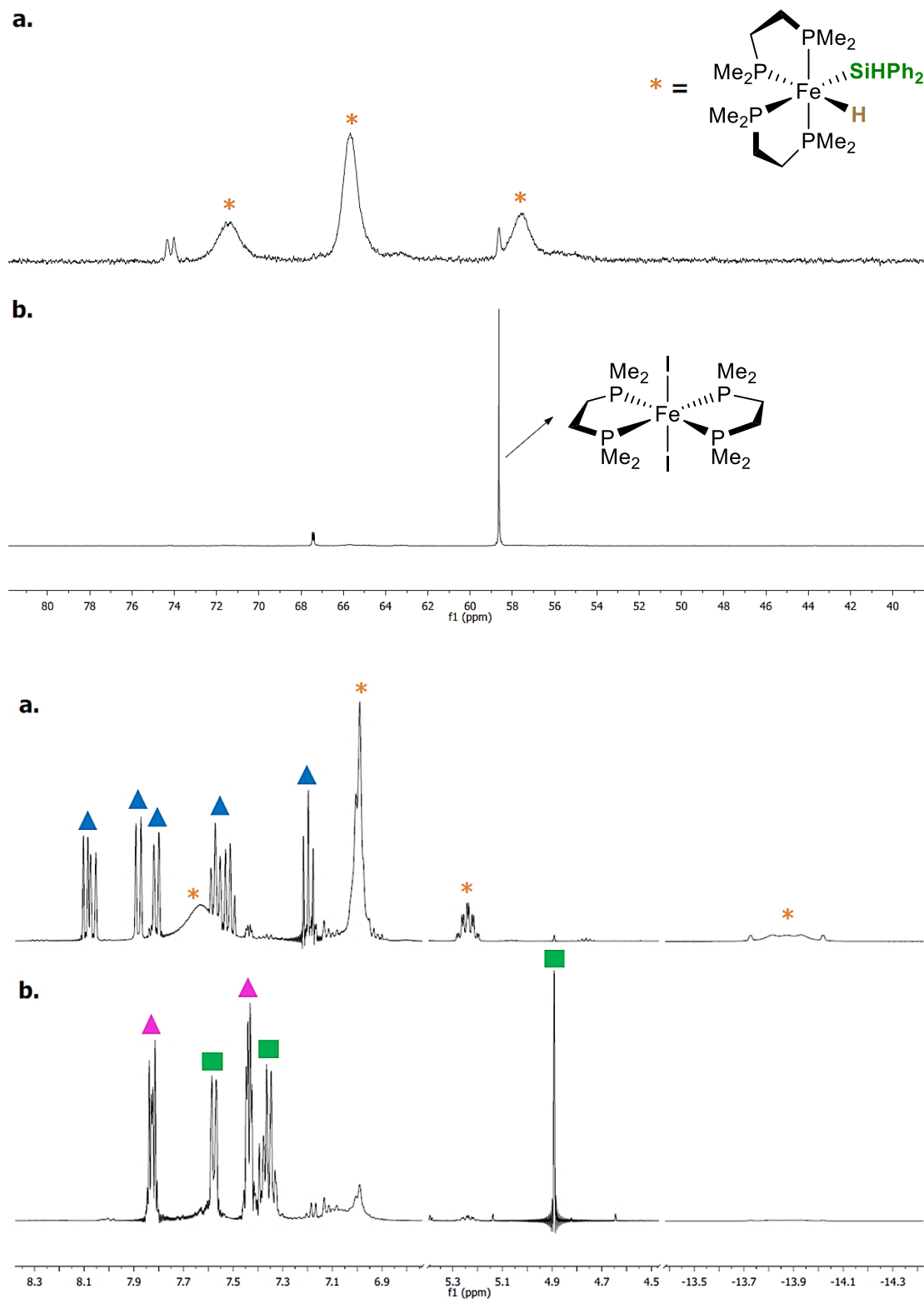


Figure 210 : Suivis RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C) (haut) et  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C) (bas) de la réaction entre  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$  et le 1-iodonaphtalène (▲) dans le THF- $d_8$  après ajout (a.) et après 6 h sous irradiation (b.) (■ =  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  et ▲ = 1-deutéronaphtalène).

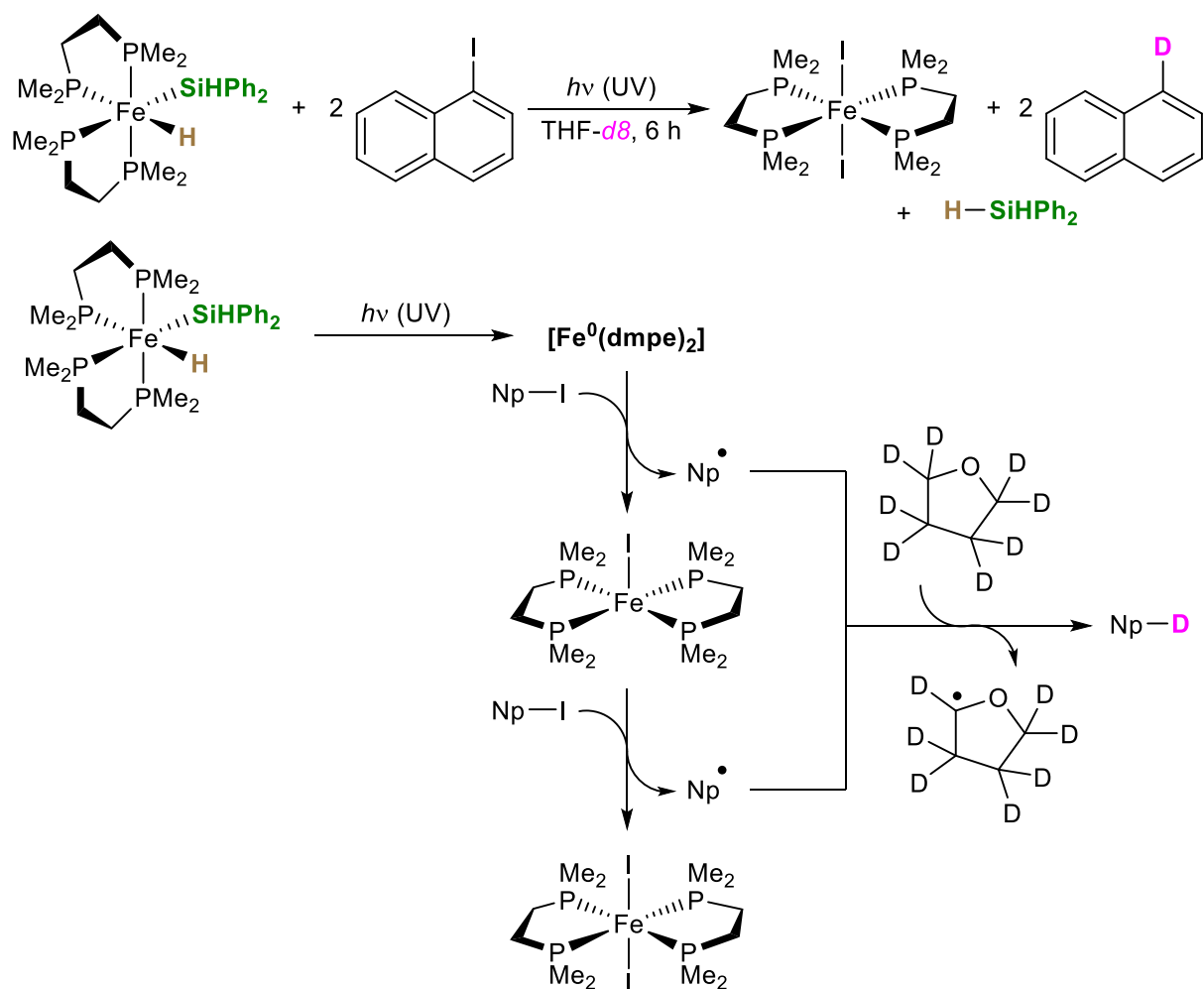


Figure 211 : Réaction de  $4\text{-SiPh}_{2}\text{H}$  avec le 1-iodonaphtalène et mécanisme proposé pour la formation de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{dmpe})_2]$  et du 1-deutéronaphtalène.

Le deuxième exemple est la réaction de **4SiPh<sub>2</sub>H** avec du benzène deutéré. Le complexe de fer a été dissout dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (t = 0 h) puis la solution a été irradiée pendant 6 h (Figure 212). Les résultats RMN obtenus montrent que la réaction de formation de la liaison C–Si ne s’effectue pas dans ces conditions.

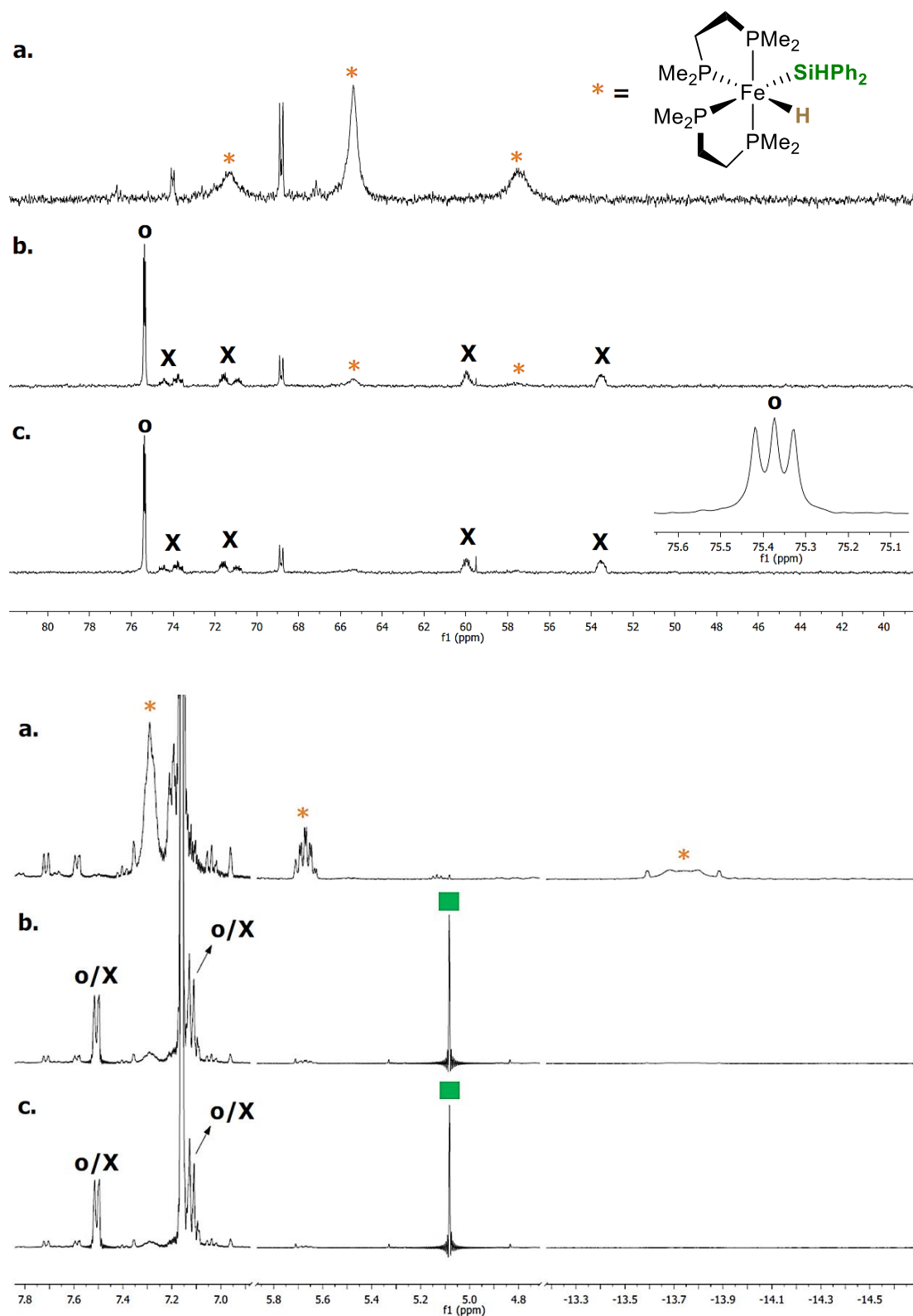


Figure 212 : Suivis RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C) (haut) et  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C) (bas) de la réaction entre  $4\text{-SiPh}_2\text{H}$  et  $\text{C}_6\text{D}_6$  sous irradiation (UV). ( $t = 0$  h (a.),  $t = 3$  h (b.) et  $t = 6$  h (c.) ; ■ =  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ , o =  $\text{trans-[DFe(C}_6\text{D}_5\text{)(dmpe)}_2\text{]}$  et X =  $\text{cis-[DFe(C}_6\text{D}_5\text{)(dmpe)}_2\text{]}$ ).



La réaction conduit à la formation des isomères *cis* (X) et *trans* (O) du complexe  $[\text{DFe}(\text{C}_6\text{D}_5)(\text{dmpe})_2]$ , en plus du diphénylsilane (■). Ainsi,  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  (\*) subit très probablement une élimination réductrice du diphénylsilane sous irradiation. L'espèce  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ , hautement réactive, réagit rapidement avec les liaisons C–D disponibles dans le milieu réactionnel via une addition oxydante pour former le complexe aryl-deutérure stable comme nous avons pu le voir lors du chapitre précédent de ce manuscrit (Figure 213). Cette réactivité correspond à la première addition oxydante attendue dans le procédé EIH de la Figure 209 mais constitue apparemment une impasse thermodynamique ne permettant aucune réaction ultérieure avec le silane. Afin d'éviter la formation du complexe aryl-deutérure, il serait par exemple envisageable de réaliser une réaction dans le THF-*d*8 en présence de X équiv. de  $\text{C}_6\text{D}_6$  permettant ainsi de limiter la quantité de liaisons C–D activables.

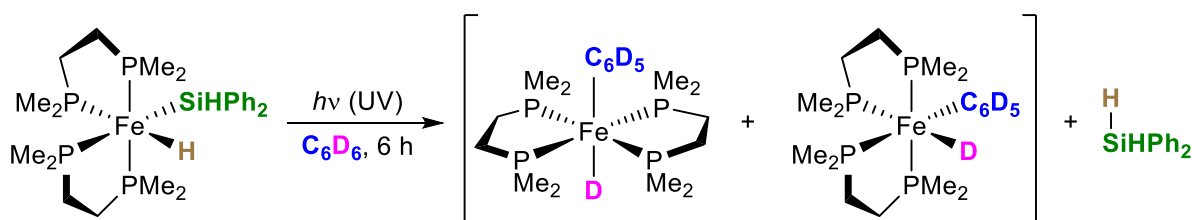


Figure 213 : Réaction de  $4_{\text{SiPh}_2,\text{H}}$  avec le benzène-*d*6 conduisant à la formation du *cis*- et *trans*- $[\text{DFe}(\text{C}_6\text{D}_5)(\text{dmpe})_2]$ .

Enfin, deux détails méritent une attention particulière et nécessitent des investigations plus approfondies. D'une part, l'activation de la liaison C–I du 1-iodonaphtalène par  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  en présence des liaisons Si–H du diphénylsilane est plausible car la première liaison ( $214 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est plus faible que la seconde ( $234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'activation de la liaison C–D du benzène deutéré ( $416 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à côté des liaisons Si–H beaucoup moins fortes du silane est cependant intrigante car elle contredit la voie de réaction thermodynamiquement la plus favorable.<sup>276</sup> D'autre part, l'obstacle central à la formation de la liaison C–Si dans les réactions présentées ici semble être que  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  et les complexes hexacoordinés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  résultant de ses réactions avec une liaison chimique donnée favorisent l'addition oxydante et l'élimination réductrice par rapport aux métathèses de liaison  $\sigma$  ou aux simples réactions d'échange de ligands.

Étant donné que les ligands aryle et silyle (dans le cas de la formation de liaisons C–Si) ou les ligands silyle et deutérure (si l'EIH est ciblé) ne sont probablement jamais coordonnés au centre métallique en même temps, la silylation de l'arène ou la deutération du silane via élimination réductrice sont rendues presque impossibles. Seule la formation du *trans*- $[\text{FeI}_2(\text{dmpe})_2]$  dans l'exemple d'activation C–X indique que des réactions autres que l'addition oxydante et l'élimination réductrice, peut-être de natures radicalaires comme brièvement mentionné ci-dessus, doivent se produire dans le sphère de coordination du métal, sinon le complexe diiodure ne pourrait pas être obtenu.

## 5.4 Conclusions

Au cours de ce projet visant à exemplifier la réactivité de la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  envers les liaisons E–H, un nouveau complexe boryl-hydrure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , *cis*- $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{B}(\text{trip})_2(\text{dmpe})_2]$ , a pu être mis en évidence par RMN. Trois nouveaux complexes silyl-hydrure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (**4SiPh,SiPh**, **4SiPh<sub>2</sub>,H**, **4SiPh<sub>3</sub>** ; **4SiPh,H** en cours) ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X. Des analyses élémentaires supplémentaires et des études RMN en solution à température variable ont également été réalisées pour les complexes **4SiPh,H**, **4SiPh<sub>2</sub>,H** et **4SiPh<sub>3</sub>**. La réactivité photochimiquement induite obtenue pour ces complexes vis-à-vis des liaisons C–X et C–H est inattendue par rapport aux applications initialement ciblées. L'élimination réductrice du silane et la réaction ultérieure avec les liaisons C–X ou C–H du substrat organique semble conduire à des complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  hexacoordonnés thermodynamiquement stables ou cinétiquement inertes, empêchant la formation de liaisons C–D et C–Si. Néanmoins, ils soulignent le potentiel extraordinaire de l'utilisation de la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  en synthèse organique.

Afin de valoriser les complexes **4SiPh,H**, **4SiPh<sub>2</sub>,H** et **4SiPh<sub>3</sub>** et leurs réactivités dans les réactions d'activation / de formation de liaisons, il semble nécessaire de s'affranchir du prétendu régime addition oxydante / élimination réductrice afin de permettre une coordination simultanée des deux partenaires de couplage (ligands aryle et silyle pour la silylation C–H, ligands silyle et deutéride pour l'EIH) au centre de fer. Ceci pourrait être réalisé en "libérant" certains sites de coordination, par décooordination d'un ligand dmpe par exemple ou par réaction de **4SiPh,H** ou **4SiPh<sub>2</sub>,H** avec le complexe diéthyléther de l'acide tétrafluoroborique,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{HBF}_4$ . Historiquement, le traitement des complexes hydrures avec ce réactif a été une méthode importante pour la formation des complexes de dihydrogène.<sup>277,278,279,280,281</sup> Il est concevable que  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{HBF}_4$  transfère un proton sur **4SiPh,H** ou **4SiPh<sub>2</sub>,H** pour donner un complexe intermédiaire, silyle dihydrogène cationique, qui pourrait libérer une molécule de  $\text{H}_2$  et former un complexe silyle agostique (Figure 214.a.). Ces espèces présentent potentiellement une réactivité accrue envers les liaisons C–X et C–H et pourraient donc permettre la formation de liaisons C–Si ou l'EIH, comme indiqué ci-dessus.

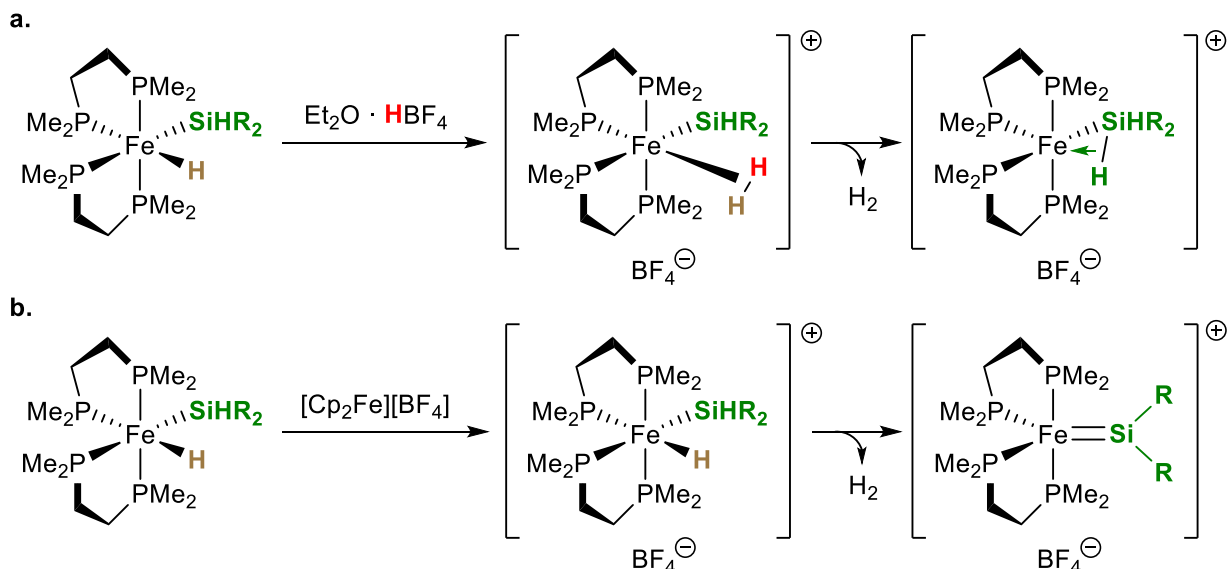


Figure 214 : Stratégies de synthèse possibles pour des complexes de fer cationiques à faible coordination à partir de  $4\text{-SiPh}_{2,\text{H}}$  ou  $4\text{-SiPhH}_2$  : complexe dihydrogène ou silyle agostique (a.) et complexe silylène (b.).

Une autre alternative consiste en la réaction de  $4\text{-SiPh}_{2,\text{H}}$  ou  $4\text{-SiPhH}_2$  avec un oxydant fort tel que le tétrafluoroborate de ferrocénium,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ . Le complexe de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  résultant pourrait éliminer une molécule de dihydrogène et ouvrir ainsi la voie à la formation de complexes cationiques formels de type silylène de fer (Figure 214.b.). Le groupe de Emslie a récemment signalé un certain nombre de complexes silyl-hydrures et silylène-hydrures comparables du manganèse dont les ligands H et Si présentent divers modes de coordination non classiques<sup>271,272,273,274,275</sup> et suggèrent que les espèces analogues pourraient, sous forme cationique et stabilisées par un anion faiblement coordonnant, exister également pour le fer. Non seulement ces composés présenteraient probablement des réactivités élevées envers de nombreuses liaisons C–X et C–H en raison de leur insaturation de coordination et de leurs liaisons Fe–Si polarisées, mais ils représenteraient également une avancée majeure dans la chimie de coordination du fer. En effet, les complexes silylène de fer sont encore plus rares dans la littérature que les complexes silyl-hydrures : seuls deux exemples authentiques (c'est-à-dire non stabilisés par des bases supplémentaires) de doubles liaisons Fe=Si sont actuellement connus.<sup>282,283</sup>

En principe, il en va de même pour le complexe boryl-hydrure *cis*- $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{B}(\text{trip})_2(\text{dmpe})_2]$ , dont la synthèse a été décrite dans les sections précédentes, d'autant plus que les complexes borylènes de fer décrits par les groupes d'Aldridge<sup>284,285,286,287,288,289</sup> et de Braunschweig<sup>290,291,292,293,294</sup> sont plus courants que les silyl-hydrures et les silylènes correspondants. Cependant, les problèmes de synthèse rencontrés avec le borane testé, à savoir la formation de quantités majeures de  $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2]$  et de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2(\text{dmpe})_2]$  comme sous-produits indésirables, vraisemblablement dus à l'échange rapide d'un bromure coordonné au métal contre un hydrogène lié au bore avant la formation de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$ , signifient que cette partie du projet nécessite encore des étapes de recherche supplémentaires avant l'obtention d'un complexe borylène de fer à l'aide de cette méthode de synthèse.

Par conséquent, il serait souhaitable d'acquérir une connaissance plus approfondie sur les interactions des espèces  $\text{H-Fe-R}$  ( $\text{R} = \text{Ar}, \text{SiR}_3, \text{BR}_2$ ) entre elles en solution ainsi que leur réactivité envers les substrats organiques cités ci-dessus. Dans ce contexte, les résultats préliminaires obtenus par calcul DFT concernant la thermodynamique de **4**<sub>SiPh<sub>2</sub>,H</sub> et le fait qu'ils reproduisent sa géométrie de coordination observée expérimentalement sont encourageants. Des études théoriques plus approfondies pourraient fournir un outil complémentaire pour rationaliser les réactivités discutées tout au long de ce chapitre.



## Conclusion générale

---

Au cours de ce manuscrit de thèse, nous avons pu constater que le fer, de par sa large gamme de degrés d'oxydation et son grand nombre d'états de spin, possède une réactivité sans précédent. Cependant, cette dernière reste peu comprise et empêche donc une maîtrise et un développement de ce catalyseur pour des réactions variées impliquant des cibles diversifiées.

Ainsi, les travaux présentés dans cette thèse ont cherché à améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours des réactions ferrocatalysées. Un travail d'identification des espèces catalytiquement actives et l'étude de la réactivité de ces dernières face aux divers substrats jouant le rôle de partenaires de couplage ont été réalisés. Ces nouvelles données ont permis de mettre en lumière certains aspects cruciaux à prendre en compte dans les transformations réalisées par le fer.

### Première partie – Le fer et ses bas degrés d'oxydation (de -II à +III) en couplage croisé

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la question du degré d'oxydation actif en catalyse au fer en fonction du type de réaction de couplage croisé envisagé et des conditions expérimentales employées. Le Chapitre 1 a ainsi fait office d'état de l'art sur les différentes hypothèses mécanistiques majeures émises au cours de ces vingt-cinq dernières années concernant les cycles catalytiques ferrocatalysés. Nous retiendrons principalement que la nature des partenaires de couplage a une influence primordiale sur les complexes de fer formés *in situ*, et que par conséquent chaque mécanisme dépend majoritairement du type de réaction mise en place. Si nous prenons le cas des nucléophiles organomagnésiens, ces derniers ont tendance à transmétailler facilement et rapidement avec les précurseurs de fer, donnant ainsi naissance à des organofers(II) ou à une réduction vers des degrés plus faibles comme +I ou 0.

Le Chapitre 2 a poursuivi les travaux amorcés par Lidie Rousseau et Guillaume Lefèvre sur la génération des bas degrés d'oxydation du fer par transméallation avec un arylmagnésien. Cette méthode a été étudiée dans le cadre de la réaction de couplage croisé entre réactifs de Grignard aromatiques et électrophiles hétéroaryliques. Nous avons démontré à l'aide de RMN  $^1\text{H}$  paramagnétique, d'études cinétiques, et de calculs DFT que deux mécanismes bien différents peuvent être en jeu dans ce type de couplage croisé catalysé par le fer.

Le premier mécanisme implique les *ate*-complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$   $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  formés aux premiers stades du processus. Dans ce cas, l'étape clé est un transfert monoélectronique entre  $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  et l'halogénure d'hétéroaryle, conduisant à une séquence de couplage  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ . Ce mécanisme est très similaire à celui déjà rapporté pour les couplages apparentés impliquant des halogénures d'alkyle et se produit pour

## Conclusion

des électrophiles hétéroaryliques possédant un potentiel de première réduction élevé comme la 2-chloropyrimidine ou la 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine par exemple.

Un mécanisme alternatif a également été mis en évidence pour les substrats plus difficiles à réduire. Dans ce cas, l'évolution de  $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  donne des espèces de  $\text{Fe}^0$  transitoires, qui présentent une activité catalytique de couplage croisé et sont capables d'activer les halogénures d'hétéroaryle par addition oxydante à deux électrons. Les espèces hétéroleptiques  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-Py})]^-$  et  $[\text{Mes}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ , formées par addition oxydante d'un  $\text{Fe}^0$  sur la 2-chloropyridine et le chloropentafluorobenzène en présence de  $\text{MesMgBr}$ , ont pu être caractérisées, soutenant la faisabilité de ce mécanisme biélectronique sans précédent.

Ces résultats mettent en évidence la variété des modèles mécanistiques qui peuvent être impliqués dans les couplages croisés catalysés par le fer, puisque dans certains cas, les séquences  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  peuvent fournir du produit de couplage pour un même ensemble de réactifs.

## Deuxième partie – Guider la réactivité des organofers via une synergie Fe/cation des groupes principaux

Dans cette deuxième partie du manuscrit, nous avons cherché à mettre en lumière le rôle bénéfique du contre-cation  $[\text{M}]^{n+}$ , apportés par le partenaire nucléophile par exemple, dans les processus de couplages ferrocatalysés.

Le Chapitre 3 a permis de présenter la synergie Fe/cation qui représente un tout nouveau concept émergent dans la littérature. Les résultats présentés au cours de ce chapitre bibliographique nous montrent que les effets synergiques de la paire  $\text{Fe}/[\text{M}]^{n+}$  contribuent drastiquement à la faisabilité et à la sélectivité de chacune des étapes élémentaires du cycle de couplage.

Par exemple, la présence de cations  $[\text{M}]^{n+}$  peut amorcer la formation d'espèces capables d'initier une étape de transmétallation qui ne serait pas possible autrement. Cela peut s'avérer être une contribution inestimable pour les systèmes dont l'étape de transmétallation est difficile (ce qui est généralement le cas lorsque des nucléophiles à base de silicium ou de bore sont utilisés). Il a également été montré que l'introduction de cations  $[\text{M}]^{n+}$  dans la deuxième sphère de coordination du fer peut ouvrir la porte à des voies réductrices. Les intermédiaires organofer(II) peuvent par exemple subir une réduction vers les degrés inférieurs ( $\text{Fe}^{\text{I}}$ ,  $\text{Fe}^0$ ). À l'inverse, l'activation ambiphile des intermédiaires organofers(II) par des sels  $[\text{M}]-\text{X}$  peut saturer la sphère de coordination du fer et ainsi gêner les voies réductrices.

Loin d'être des ions spectateurs, ces cations  $[\text{M}]^{n+}$  (apportés par le nucléophile  $\text{R}-[\text{M}]$  ou un additif externe) fournissent un outil précieux pour diriger la réaction de couplage croisé. Ainsi, l'étude de l'implication des contre-cations des groupes principaux utilisés sous forme de sels en tant qu'additifs dans les mécanismes de couplage en catalyse au fer a été réalisée et présentée dans le Chapitre 4.

Nous nous sommes penchés sur l'effet du contre-cation  $[M]^{n+}$  lors de l'activation de liaisons  $C_{Ar}-H$  par la plateforme  $FeX_2(P^{\wedge}P)_2$  en présence de  $M(hmds)$  ( $M = Li, Na, K$ ) comme source de cation  $[M]^{n+}$ .

À travers ce chapitre, nous avons montré grâce à la spectroscopie Mössbauer et à des études RMN que les sels alcalins de  $M(hmds)$  peuvent être utilisés pour favoriser la formation de liaisons  $C-Fe$  à partir de substrats  $C-H$ . En fonction de la nature du sel utilisé,  $hmds^-$  peut agir comme une base et suivre un chemin de ferration non redox fournissant des espèces  $Ar-Fe^II$  comme  $[(C_6D_5)Fe^II Cl(dmpe)_2]$  qui ont pu être totalement caractérisées pour la première fois et qui sont capables de réagir avec des halogénures organiques dans un processus de couplage croisé ( $M = Li$ ).

D'autre part,  $hmds^-$  peut également agir comme un réducteur à deux électrons, offrant des espèces transitoires comme  $[Fe^0(dmpe)_2]$  et favorisant les réactions d'insertion  $C-H$  conduisant à des intermédiaires hétéroleptiques  $Ar-Fe^II-H$  ( $M = Li, Na, K$ ). Sous activation photolytique, cette voie peut être utilisée efficacement pour favoriser soit la borylation catalytique des arènes ( $M = Li$ ), soit la deutération des boranes  $R_2BH$  en utilisant le benzène- $d_6$  comme source de deutérium par métathèse de liaison  $\sigma$  ( $M = Na$ ).

Il s'agit d'un système modèle inédit qui cependant nécessite encore un travail d'optimisation conséquent afin de rendre la méthode compétitive vis-à-vis des procédés de couplage traditionnels. L'utilisation de ligands diphosphines avec des groupements donneurs permettant de mieux stabiliser les espèces tétracoordinées comme  $[Ar-Fe^II(P^{\wedge}P)X]$ , le choix de la base métallée  $M(hmds)_n$  (avec  $n = 2$  ou  $3$  et  $M = Mg^{II}, Ca^{II}, Zn^{II}, Al^{III}$  ou  $Ga^{III}$ ), l'étude de l'affinité entre le cation  $[M]^{n+}$  et le ligand  $P^{\wedge}P$  ainsi que l'ajout de stabilisants du cation  $[M]^{n+}$  comme les  $\beta$ -diimines ou les bipyridines peuvent être des pistes pour l'optimisation et l'exemplification de cette nouvelle méthode de formation de liaisons  $C-C$ .

Ce projet sera poursuivi dans l'équipe, notamment en ce qui concerne la partie deutération des liaisons  $B-H$  par méthathèse de liaison  $\sigma$ . Cette voie de synthèse est très prometteuse pour la formation de deutéroborationes  $R_2BD$  et cette dernière pourrait être suivie d'une réaction de post-fonctionnalisation permettant d'accéder à des composés organiques marqués. Ainsi la synthèse de deutéroborationes pourrait être effectuée à l'aide du système présenté puis dans un second temps, une réaction de deutération d'alcyne permettrait d'obtenir le vinylborane deutéré qui serait ensuite impliqué dans un couplage de Suzuki-Miyaura au fer conduisant à la molécule finale marquée.

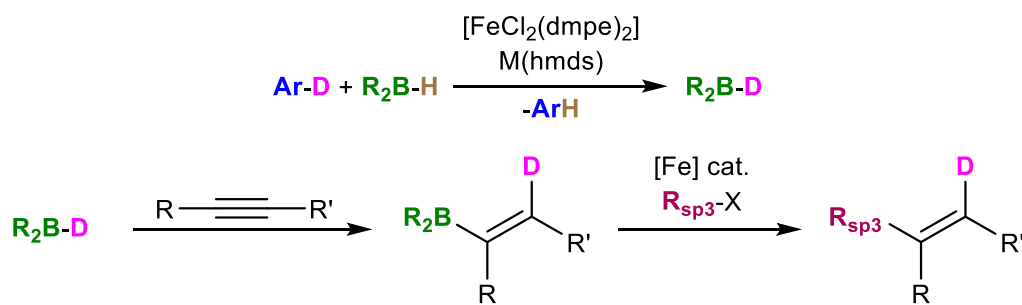


Figure 215 : Synthèse de deutéroborationes par métathèse  $C-D/B-H$  et réactions de post-fonctionnalisation.



## Conclusion

Il ne fait aucun doute qu'une utilisation rationnelle des sels du groupe principal en tant qu'additifs dans de tels systèmes peut être une stratégie synthétique bon marché et éco-responsable très valorisable.

## Troisième partie – Réactivité du $\text{Fe}^0$ vis-à-vis de substrats organiques contenant des éléments du groupe principal

Le Chapitre 5, enfin, reprend et utilise les informations acquises au cours du projet précédent sur la réactivité de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  pour développer une nouvelle famille de complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  présentant un liaison  $\text{Fe}-\text{E}$  bien définie ( $\text{E} = \text{B}$  ou  $\text{Si}$ ).

Ainsi, un nouveau complexe boryl-hydrure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{cis}-[\text{HFe}^{\text{II}}\text{B}(\text{trip})_2(\text{dmpe})_2]$ , a pu être mis en évidence et trois nouveaux complexes silyl-hydrure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SiH}_2\text{Ph})_2(\text{dmpe})_2]$ ,  $[\text{HFe}^{\text{II}}(\text{SiHPh}_2)(\text{dmpe})_2]$  et  $[\text{HFe}^{\text{II}}(\text{SiPh}_3)(\text{dmpe})_2]$  ont pu être isolés et caractérisés par diffraction des rayons X. La réactivité photochimiquement induite obtenue pour ces complexes vis-à-vis des liaisons  $\text{C}-\text{X}$  et  $\text{C}-\text{H}$  est inattendue par rapport aux applications initialement ciblées. L'élimination réductrice du silane et la réaction ultérieure avec les liaisons  $\text{C}-\text{X}$  ou  $\text{C}-\text{H}$  du substrat organique semble conduire à des complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  hexacoordinés thermodynamiquement stables ou cinétiquement inertes, empêchant la formation de liaisons  $\text{C}-\text{D}$  et  $\text{C}-\text{Si}$ .

Des études sont en cours au laboratoire afin de réaliser la synthèse de dérivés silylènes de fer à partir de ces nouveaux complexes car ces derniers présenteraient probablement des réactivités élevées envers de nombreuses liaisons  $\text{C}-\text{X}$  et  $\text{C}-\text{H}$  en raison de leur insaturation de coordination et de leurs liaisons  $\text{Fe}-\text{Si}$  polarisées. Il serait également souhaitable d'acquérir une connaissance plus approfondie du mécanisme de formation de  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  à partir de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  en présence d'un agent réducteur monoélectronique tel que  $\text{KC}_8$  et son influence sur l'addition oxydante ultérieure de la liaison  $\text{E}-\text{H}$ . Des études théoriques plus approfondies pourraient fournir un outil complémentaire pour rationaliser les réactivités discutées tout au long de ce chapitre.

Pour finir, des premiers tests de réactions de déshydrogénation d'amine-borane et d'hydrogénation *in-situ* de substrats accepteurs ont également été réalisés. Ces réactions utilisant le fer comme catalyseur sont très peu décrites dans la littérature et nécessitent l'emploi de catalyseurs de fer exotiques. Les résultats préliminaires obtenus par la plateforme  $\text{FeX}_2(\text{dmpe})_2$  pour ce type de réaction sont très encourageants et montrent la possibilité de réaliser cet enchainement de réaction *in situ* à l'aide d'un catalyseur de fer bien connu de la littérature. Ainsi, tous ces résultats soulignent le potentiel extraordinaire de l'utilisation de la plateforme  $[\text{Fe}^0(\text{dmpe})_2]$  en synthèse organique.

Au bout de ces trois années de recherche dans le domaine de la chimie du fer, les travaux présentés tout au long de ce manuscrit ont pu aboutir à une meilleure compréhension des systèmes catalytiques ferrocatalysés. Ils mettent en avant la nécessité d'une approche pluridisciplinaire, associant

plusieurs techniques spectroscopiques (RMN, Mössbauer, RPE), électrochimiques (Voltampérométrie) et de modélisation théorique (DFT) en parallèle de la chimie organométallique traditionnelle.

Les projets décrits dans ce manuscrit ont permis de mettre en évidence la réactivité du fer vis-à-vis d'une large variété de réaction : couplage croisé, activation C–H et E–H, formation de deutérobore... Ces réactions sont pour le moment très peu exemplifiées avec le fer néanmoins, elles représentent une avancée majeure dans le domaine et sont très prometteuse pour le développement de nouvelles voies de synthèse éco-responsables. Nous espérons que ces projets permettront d'aiguiller de futures études dans le domaine et d'ainsi, améliorer la réactivité du fer dans l'optique que ce dernier soit un jour considéré comme un catalyseur de choix au même titre que les métaux nobles.



## Partie expérimentale

---

Cette partie expérimentale sera divisée en sections correspondant respectivement aux chapitres 2, 4 et 5 de ce manuscrit de thèse. Les sections présenteront les conditions expérimentales des manipulations réalisées pour chaque projet ainsi que les analyses supplémentaires non incluses dans le corps de texte.

### Chapitre 2 – Importance des procédés à deux électrons pour les couplages croisés aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysés

---

#### Généralités

##### a) Solvants, réactifs et préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été préparés à 20 °C dans une boîte à gants Jacomex Campus, sous atmosphère inerte d'argon, et sous une double rampe vide/argon à l'aide de techniques Schlenk. La verrerie a été séchée à 120 °C avant usage. Les solvants non-deutérés (THF, Dioxane) ont été séchés sur un mélange Na/benzophénone, et distillés avant utilisation. Les solvants deutérés ont été dégazés et séchés sur tamis moléculaire de 4 Å. Des tubes RMN équipés de valves J. Young ont été utilisés pour toutes les expériences RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ . Les produits chimiques ont été obtenus auprès de sources commerciales et utilisés tels qu'ils ont été achetés, sauf indication contraire ou après séchage si nécessaire.

##### b) Analyses RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés à Chimie ParisTech sur un spectromètre Bruker Avance III HD 400 MHz ( $^{19}\text{F}$ , 377 MHz) ou un spectromètre de paillasse Magritek 60 MHz. Tous les spectres ont été exploités grâce au logiciel MestReNova v.6.0.2-5475. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm. Les motifs des pics sont indiqués comme suit : (s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; quin, quintuplet ; m, multiplet et br, pour large). Les déplacements chimiques pour les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été référencés en utilisant le signal de solvant résiduel comme étalon interne ( $^1\text{H}$  : THF- $d_8$  = 3,58 ppm et 1,72 ppm).

##### c) Analyses GC–MS

Les chromatogrammes ont été enregistrés sur un chromatographe Hewlett-Packard HP 6890 couplé à un spectromètre de masse Hewlett-Packard HP 5973 équipé d'une colonne capillaire HP-5MS (50 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) utilisant l'hélium comme gaz vecteur. L'ionisation a été réalisée par impact

## Partie expérimentale

électronique (EI, 70 eV). Tous les rendements GC–MS sont donnés après étalonnage du chromatographe avec un échantillon du produit pur correspondant et utilisant le *n*-décane comme étalon interne.

### d) Électrochimie

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour déterminer le potentiel de réduction de plusieurs 2-chloropyridines substituées en position 5. Afin d'obtenir des potentiels de réduction directement comparables aux données de la littérature disponibles pour d'autres halogénures d'aryle, toutes les expériences ont été réalisées dans de l'acétonitrile fraîchement distillé, dans une cellule à 3 électrodes connectée à une ligne de Schlenk sous atmosphère d'argon. *n*Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub> (0,05 M) a été utilisé comme électrolyte de support. Les solutions ont été préparées dans une boîte à gants. Une électrode à disque de Pt (2 mm de diamètre) a été utilisée comme électrode de travail, une feuille de platine comme contre-électrode et un fil d'argent comme électrode de quasi-référence.

Tous les potentiels ont été référés au potentiel de demi-cellule ferrocène/ferrocénium après introduction de ferrocène dans la solution. Les expériences ont été réalisées sur un potentiostat Autolab PGSTAT302N.

### e) Calculs DFT

Ce travail de calcul a été réalisé par le Dr. Guillaume Lefèvre. Ils ont été effectués à l'aide du code Gaussian09,<sup>295</sup> et la fonctionnelle OPBE a été choisie car elle s'est avérée reproduire efficacement les propriétés électroniques et thermiques des complexes de fer, quels que soient leurs états d'oxydation et de spin.<sup>296,297,298</sup> Le modèle de solvation implicite PCM22 a été associé à une solvation explicite des adduits de magnésium par les molécules de THF.<sup>299,300</sup> Tous les minima ont été caractérisés par l'absence de fréquence imaginaire ; les états de transition ont été caractérisés par la présence d'une seule fréquence imaginaire.

## Procédures expérimentales

### a) Procédure générale pour les couplages croisés aryle-(hétéro)aryle ferrocatalysés

Pour toutes les réactions de couplage présentées dans le Tableau 2, la procédure suivante a été adoptée. Le mode opératoire de la réaction entre la 2-chloropyridine et le bromure de phénylmagnésium (PhMgBr) est donné à titre d'exemple.

Dans un vial de 12 mL équipé d'un barreau aimanté, du FeCl<sub>2</sub> (3,2 mg, 25 μmol, 1 équiv.) a été partiellement solubilisé dans du THF (4 mL) avant l'ajout de la 2-chloropyridine (23,7 μL, 250 μmol, 10 équiv.) et du décane (10 μL, 51 μmol, étalon interne). Après 5 min d'agitation, PhMgBr (250 μL, solution 1 M, 10 équiv.) a été ajouté progressivement au mélange provoquant un changement de

couleur de la solution (d'incolore vers marron foncé/noir). Le milieu réactionnel a ensuite été agité pendant 5 h à température ambiante puis traité avec de l'eau (3 mL). La solution a été extraite avec du méthyl ter-butyl éther (MTBE) (3 mL). À l'issue de ces étapes, une partie de la phase organique a été prélevée et analysée par GC-MS (1  $\mu$ L).

### b) Procédure générale pour les études cinétiques

La méthode d'approximation de la vitesse initiale a été utilisée et les mesures ont été effectuées à l'aide de précurseurs de fer tels que  $\text{FeCl}_2$  ou  $\text{FeCl}_3$ . La détermination de l'ordre partiel en 2-chloropyridine avec  $\text{FeCl}_2$  comme source de fer est donnée à titre d'exemple. Dans une expérience, 4 réactions ont été réalisées avec des concentrations initiales variables en électrophile. Les réactions ont été réalisées en utilisant le même lot de sel de fer et la même solution de réactif de Grignard afin de maintenir les mêmes conditions réactionnelles.

Pour chaque réaction, 17 analyses GC-MS ont été effectuées. Toutes les réactions ont été réalisées en utilisant un bain de glace pour maintenir une température de 0 °C. L'exemple ci-dessous décrit une seule réaction pour une expérience.

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $\text{FeCl}_2$  finement broyé (8,1 mg, 64  $\mu$ mol, 1 équiv.) a été partiellement solubilisé dans du THF (10 mL). De la 2-chloropyridine (60  $\mu$ L, 640  $\mu$ mol, 10 équiv.) et du décane (40  $\mu$ L, 210  $\mu$ mol, étalon interne) ont été ajoutés au contenu du ballon. Dans une seringue, une solution de  $\text{PhMgBr}$  (750  $\mu$ L, solution 0,85 M, 10 équiv.) a été prélevée et la seringue a été bouchée avec un vial GC-MS. La seringue et le ballon ont été sortis de la boîte à gants puis ce dernier a été attaché à la ligne de Schlenk et placé sous agitation dans un bain de glace à 0 °C, connectée sous un flux d'argon et le bouchon a été remplacé par un septum en caoutchouc. Un premier échantillon a été prélevé ( $t = 0$  min) avant l'ajout de  $\text{PhMgBr}$ . La solution de  $\text{PhMgBr}$  a été ajoutée au milieu réactionnel. Seize autres échantillons ont été prélevés aux temps de réaction suivants :  $t = 30$  s, 1 min, 1 min 30 s, 2 min, 3 min, 5 min, 7 min 30 s, 10 min, 12 min 30 s, 15 min, 20 mn, 25 mn, 30 mn, 45 mn, 1h et 2h.

Avant la mise en place de l'expérience, 17 vials de 4 mL contenant un volume fixe d'eau (1 mL) ont été préparés. Chaque échantillon (prélèvements de 0,1 mL) a été ajouté dans un vial contenant de l'eau. Un volume fixe de DCM (1 mL) a été ajouté à chaque vial pour effectuer les extractions. La phase organique a été récupérée puis une partie a été analysée (1  $\mu$ L) par GC-MS. Les rendements en 2-phénylpyridine ont été déterminés par rapport au décane utilisé comme étalon interne. La vitesse initiale de la réaction a été déterminée en traçant la tangente à l'origine de la courbe montrant l'évolution de la concentration en produit de couplage en fonction du temps.

Les profils cinétiques utilisés dans la détermination des ordres partiels sont présentés dans les Figures S3-S5.

### c) Procédure générale pour la synthèse des solutions de $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$

Dans un tube RMN J. Young, du  $\text{FeCl}_2$  (6 mg, 49  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) est introduit et du THF-*d*8 est ajouté (0,6 mL). Une solution de MesMgBr est ajoutée (195  $\mu\text{L}$ , solution 1 M, 4 équiv.) progressivement entraînant un changement de couleur (la solution vire au jaune pâle). Le suivi RMN  $^1\text{H}$  confirme la formation de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  (Figure 73). Cette procédure permet la formation de ce dernier comme seule espèce contenant du fer.

Toutes les solutions de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  utilisées dans ce projet ont été préparées selon cette procédure, sauf lorsque  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  a été utilisé comme précurseur (voir Figure 74 et Figure 77). Dans ce cas, 5 équiv. de MesMgBr ont été ajoutés sur le précurseur de fer dans du THF-*d*8 pour obtenir une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ . La spéciation RMN  $^1\text{H}$  montre que cette transformation apporte la même quantité de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  que celle obtenue à partir de  $\text{FeCl}_2$ .

### d) Synthèse de $[\text{Mes}_4\text{Fe}_2^{\text{II}}]$

Ce composé a été synthétisé selon les méthodes décrites dans la littérature.<sup>131,132</sup>

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $\text{FeCl}_2$  finement broyé (211,8 mg, 1,67 mmol, 1 équiv.) a été placé dans du THF (2 mL). La solution a ensuite été chauffée sous agitation magnétique pendant 30 min à 80 °C puis lentement ramenée à température ambiante et agitée pendant 30 min supplémentaires. Une solution de MesMgBr (3,34 mL, 1 M, 2 équiv.) a été ajoutée très lentement au milieu réactionnel pendant 2 h entraînant un changement de couleur (vert très foncé). Enfin, 670  $\mu\text{L}$  de 1,4-dioxane ont été ajoutés et le mélange réactionnel a été agité pendant 3 h 45 min. La solution rouge foncé résultante a été filtrée sur Célite® 545 et lavée avec quelque millilitre de THF. Le solvant a ensuite été éliminé sous pression réduite. Le complexe désiré a ainsi été obtenu sous forme d'une poudre rouge. Rendement = 435,2 mg (44 %). Ce composé a été utilisé sans autre purification. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF-*d*8) :** 110,16 (s, 8H,  $H_{\text{Ar}}$ ) ; 84,15 (s, 12H,  $p\text{-CH}_3$ ) ; 58 (s, 24H,  $o\text{-CH}_3$ ).

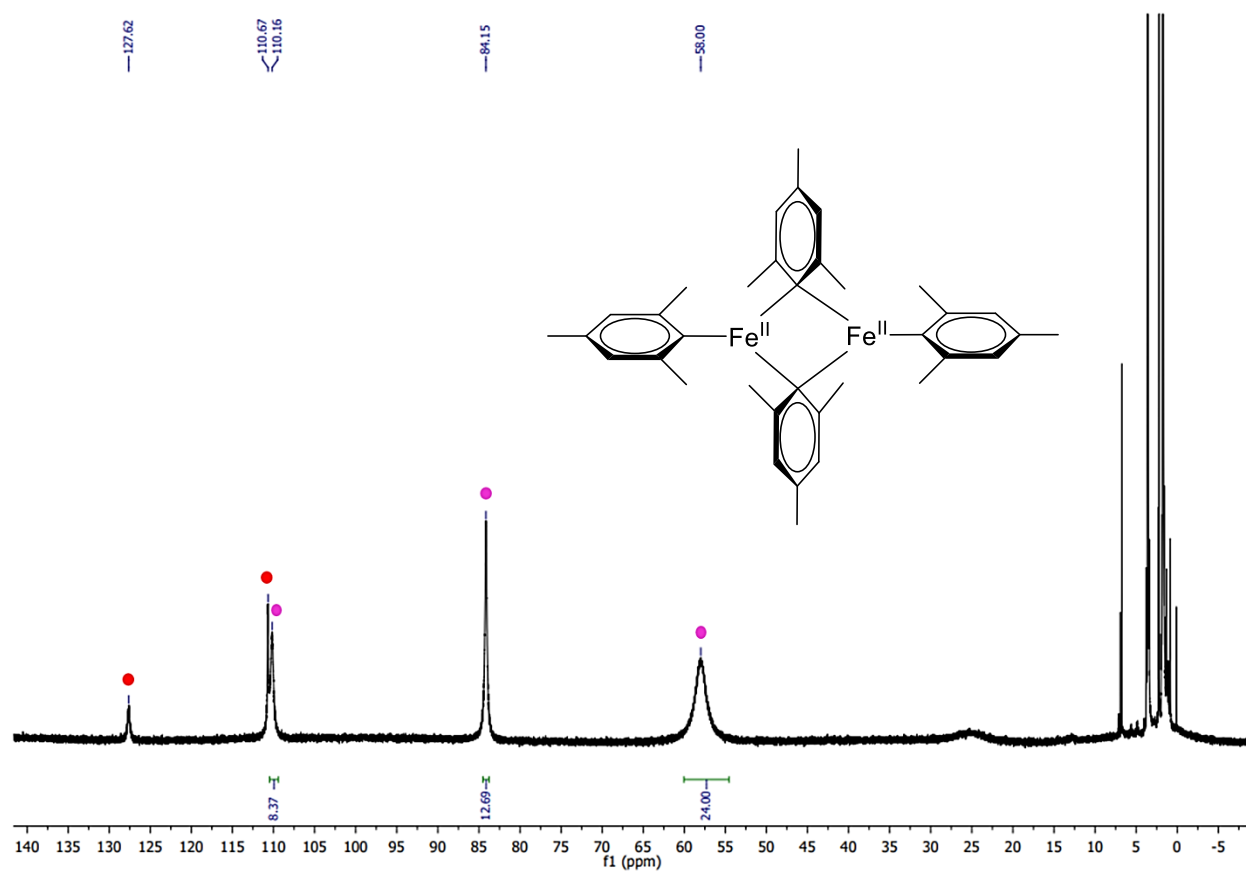


Figure S1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C) de  $[\text{Mes}_4\text{Fe}_2^{\text{II}}]$  (●) dans le  $\text{THF-}d_8$  (● =  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ ).



## Données supplémentaires

### a) Réaction de $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$ avec un excès de 2-PyCl

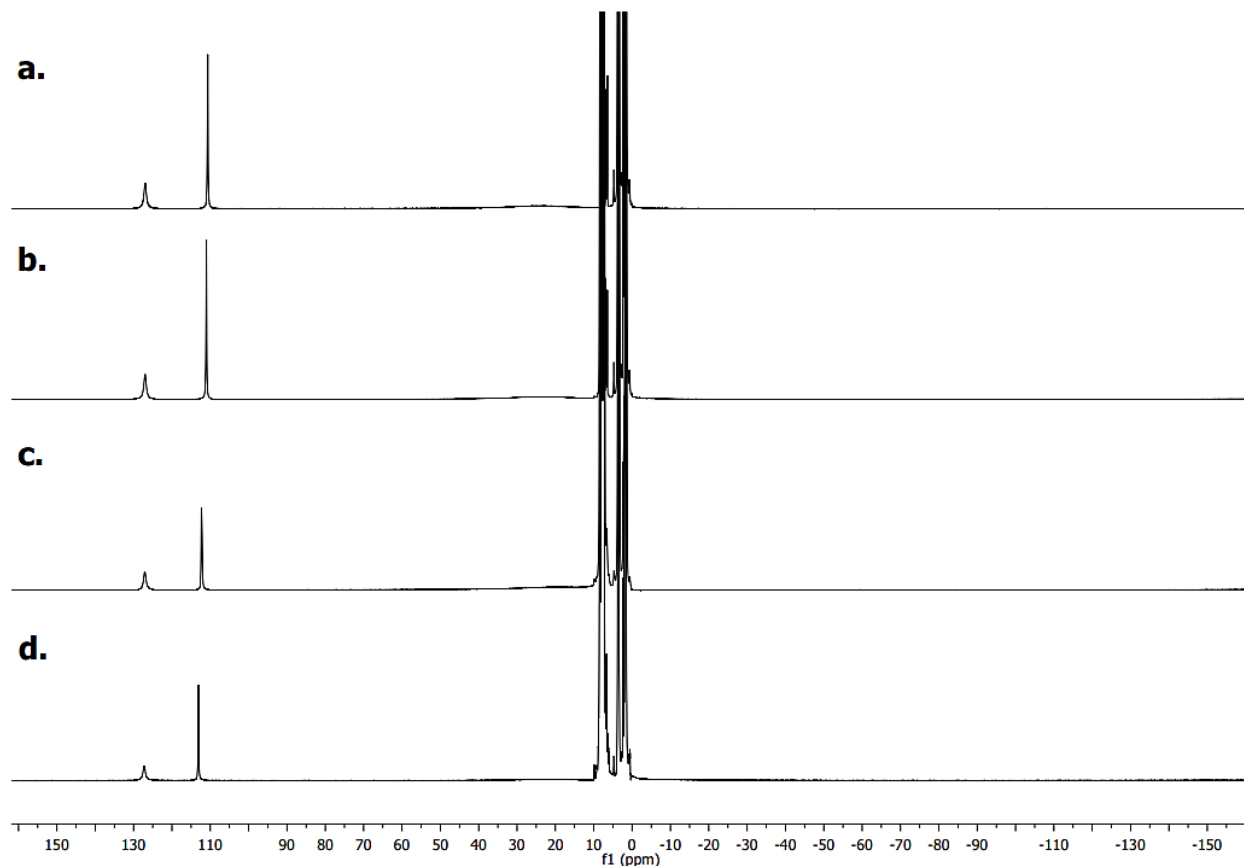


Figure S2 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz, 20 °C) d'une solution de  $[\text{Mes}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$  (a.) dans le THF- $d_8$  en présence de X équiv. de 2-chloropyridine. (X = 10 (b.), 70 (c.) ou 140 (d.)).

### b) Suivi GC–MS de la formation de 2-phényl-5-Z-pyridines

Les courbes cinétiques utilisées pour déterminer les ordres partiels en catalyseur,  $\text{PhMgBr}$  et 2-PyCl pour la réaction de couplage croisé aryle-(hétéro)aryle sont données ci-dessous.

*Avec  $\text{FeCl}_2$  comme source de fer :*

Figure S3

*Avec  $\text{FeCl}_3$  comme source de fer :*

Figure S4

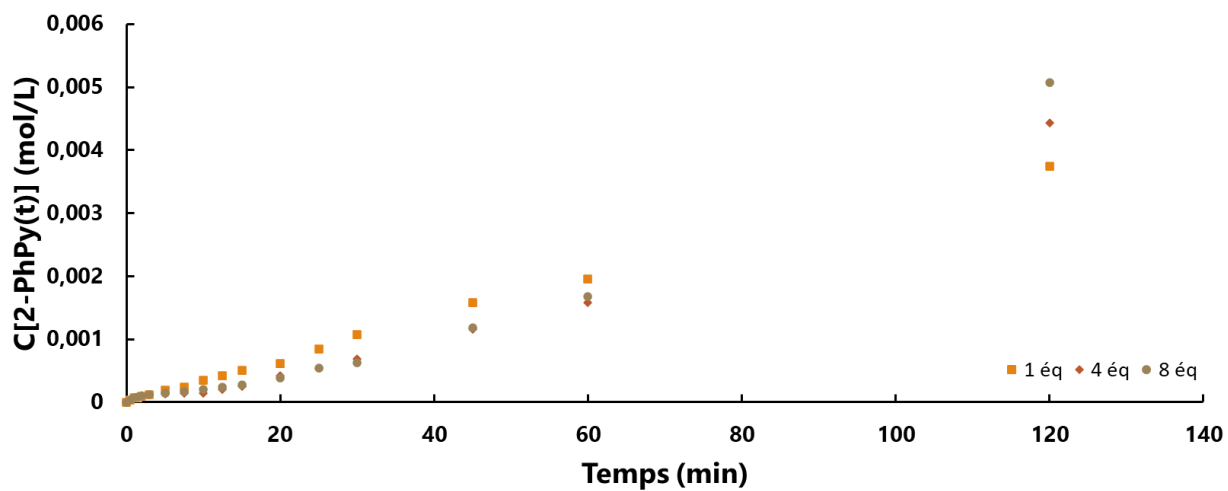
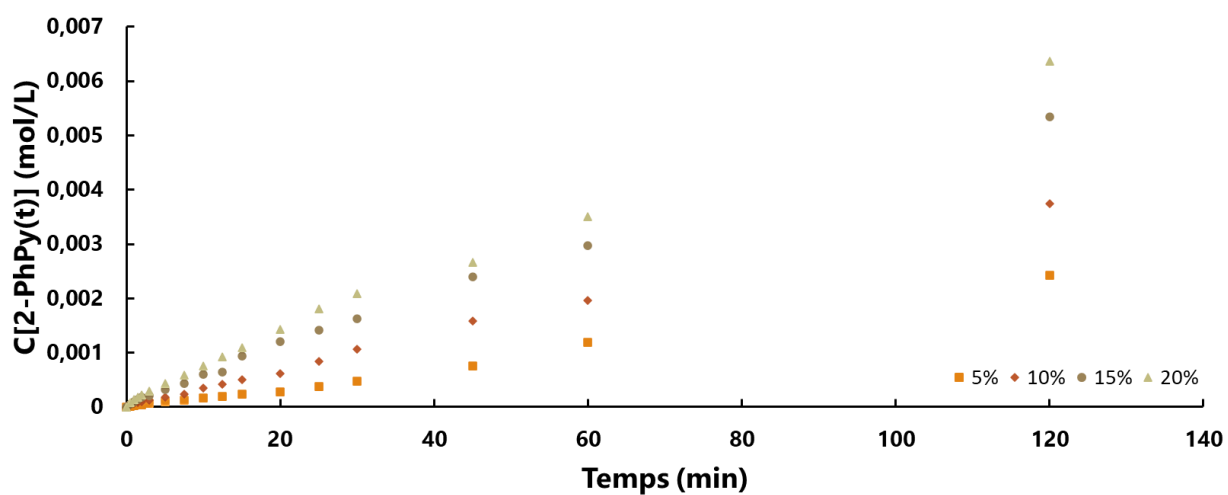
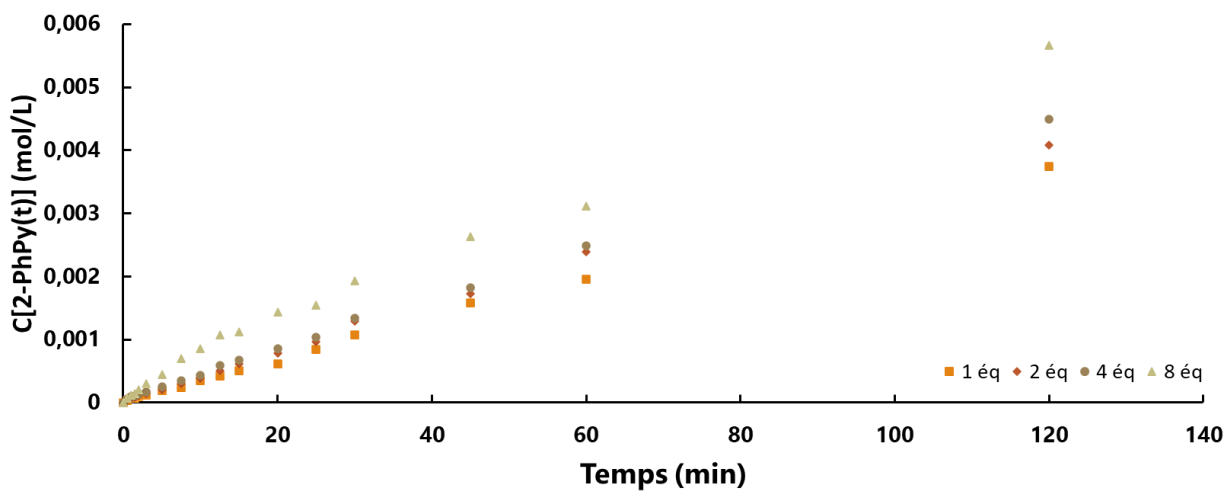


Figure S3 : Profils cinétiques de la formation de 2-phénylpyridine par couplage croisé entre PhMgBr et 2-PyCl, catalysé par FeCl<sub>2</sub>, en fonction de la concentration initiale en 2-PyCl (en haut), FeCl<sub>2</sub> (au centre) ou PhMgBr (en bas).

## Partie expérimentale

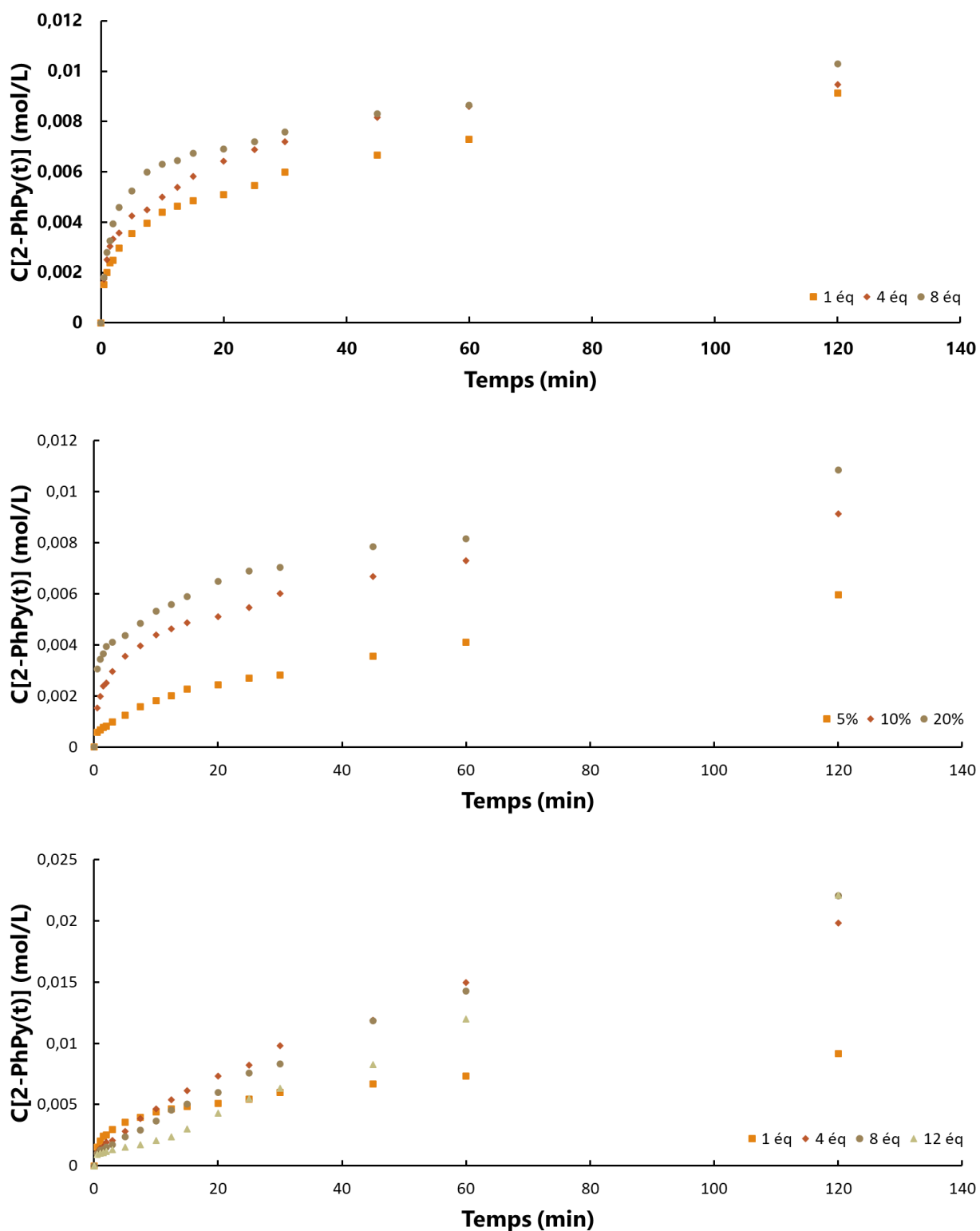


Figure S4 : Profils cinétiques de la formation de 2-phénylpyridine par couplage croisé entre  $\text{PhMgBr}$  et 2-PyCl, catalysé par  $\text{FeCl}_3$ , en fonction de la concentration initiale en 2-PyCl (en haut),  $\text{FeCl}_3$  (au centre) ou  $\text{PhMgBr}$  (en bas).

Les courbes cinétiques utilisées pour déterminer la droite de Hammett pour la réaction de couplage croisé aryle-(hétéro)aryle sont données ci-dessous.

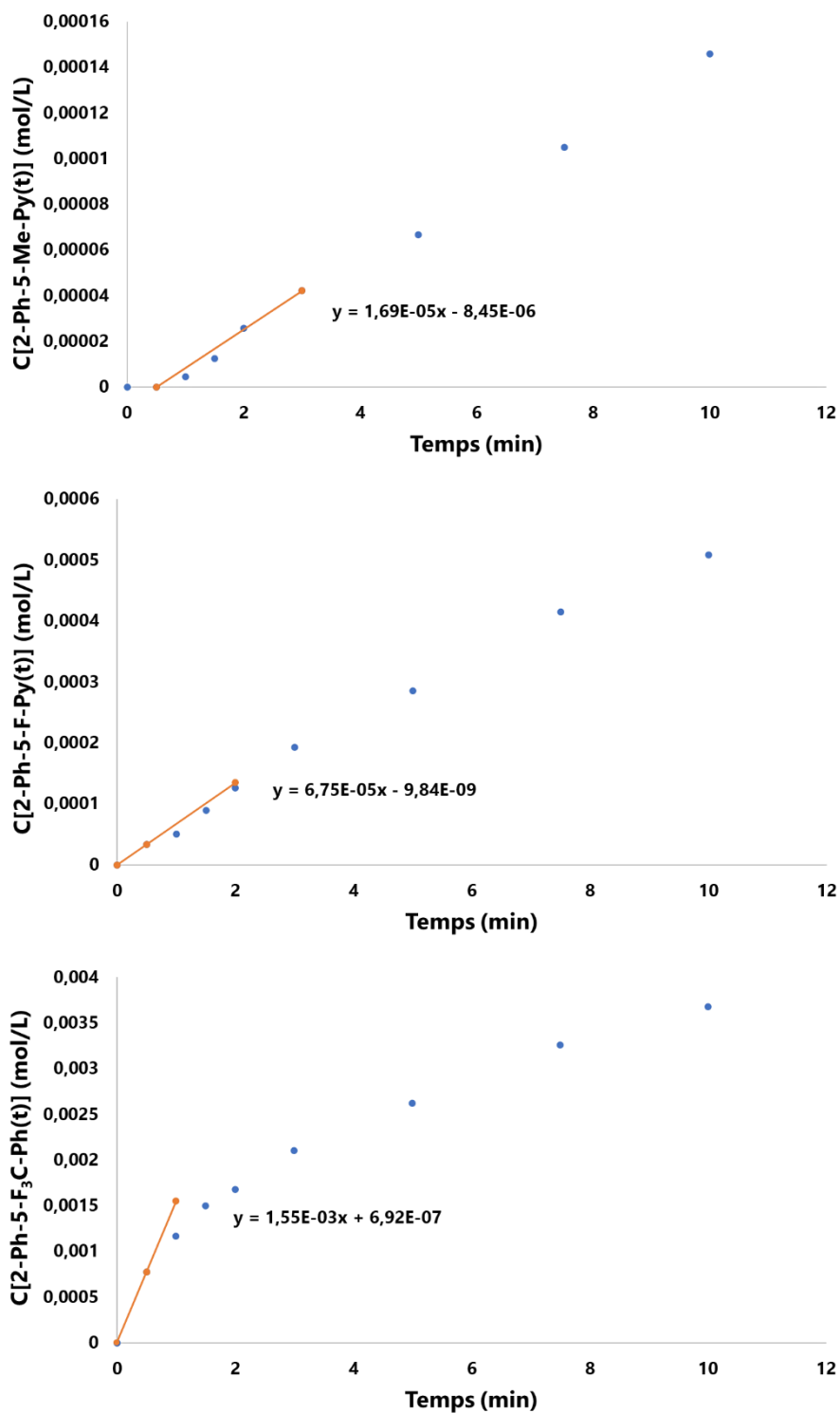
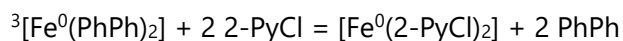
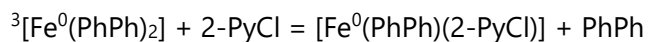


Figure S5 : Profils cinétiques pour la formation des 2-phényl-5-Z-pyridines (en haut : Z = Me ; au centre : Z = F et en bas : Z = CF<sub>3</sub>) en fonction du temps, avec tangente à l'origine.

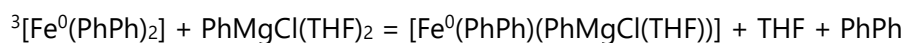
## Partie expérimentale

### c) Équilibres calculés par DFT

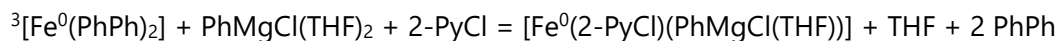
Équilibres discutés dans le Tableau 3 :



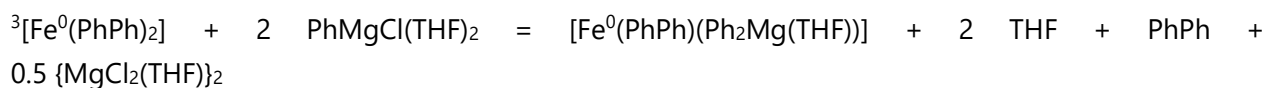
Formation of **A-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,Ph</sub>** :



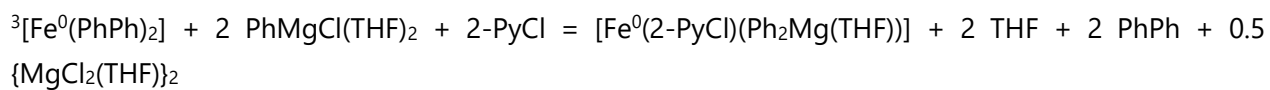
Formation of **A-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,Ph</sub>** :



Formation of **B-Fe<sup>0</sup><sub>PhPh,2Ph</sub>** :

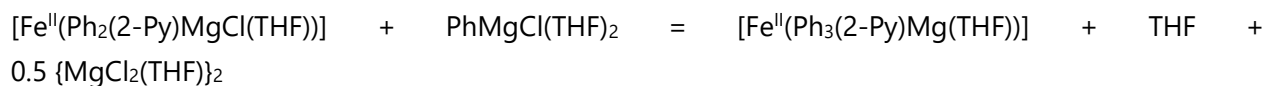


Formation of **B-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** et **<sup>3</sup>C-Fe<sup>0</sup><sub>PyCl,2Ph</sub>** :



Équilibre discuté dans la Figure 98 :

Quaternisation de **<sup>3</sup>D-Fe<sup>II</sup><sub>Py,2Ph</sub>** en **<sup>3</sup>E-Fe<sup>II</sup><sub>Py,3Ph</sub>** :



## Chapitre 4 – Les cations alcalins, un additif puissant dans les réactions d'activation C–H catalysées par le fer

### Généralités

#### a) Solvants, réactifs et préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été préparés à 20 °C dans une boîte à gants Jacomex Campus, sous atmosphère inerte d'argon, et sous une double rampe vide/argon à l'aide de techniques Schlenk. La verrerie a été séchée à 120 °C avant usage. Les solvants non-deutérés ont été séchés sur un mélange Na/benzophénone, et distillés avant utilisation. Les solvants deutérés ont été dégazés et séchés sur tamis moléculaire de 4 Å. Des tubes RMN équipés de valves J. Young ont été utilisés pour toutes les expériences RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{11}\text{B}$ . Les produits chimiques ont été obtenus auprès de sources commerciales et utilisés tels qu'ils ont été achetés, sauf indication contraire ou après séchage si nécessaire.

#### b) Analyses RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés à Chimie ParisTech sur un spectromètre Bruker Avance III HD 400 MHz ( $^{31}\text{P}$ , 162 MHz ;  $^{11}\text{B}$ , 128 MHz ;  $^{19}\text{F}$ , 377 MHz). Tous les spectres ont été exploités grâce au logiciel MestReNova v.6.0.2-5475. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm. Les motifs des pics sont indiqués comme suit : (s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; quin, quintuplet ; m, multiplet et br, pour large). Les déplacements chimiques pour les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été référencés en utilisant le signal de solvant résiduel comme étalon interne ( $^1\text{H}$  :  $\text{CDCl}_3$  = 7.26 ppm, THF-*d*8 = 3,58 ppm et 1,72 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$  = 7.16 ppm).

#### c) Analyses GC–MS

Les chromatogrammes ont été enregistrés sur un chromatographe GCMS-QP2010 SE (Shimadzu Corporation) équipé d'un injecteur AOC-20i et d'un passeur automatique AOC-20s. Les composés ont été élués sur une colonne capillaire ZB-5SM (20 m x 0,18 mm x 0,18  $\mu\text{m}$  ; nature de la phase stationnaire = 5 % phénylarylène, 95 % diméthylpolysiloxane) en utilisant de l'hélium comme gaz vecteur. L'ionisation a été réalisée par impact électronique (EI, 70 eV). Tous les rendements GC–MS sont donnés après étalonnage du chromatographe avec un échantillon du produit pur correspondant et utilisant le *n*-décane comme étalon interne.

#### d) Cristallographie

Les mesures et analyses de diffraction des rayons X sur monocristaux ont été réalisées par Lise-Marie Chamoreau, ingénieure de recherche à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (Sorbonne

Université). Un monocristal a été sélectionné, monté sur une boucle cryogénique et transféré dans un flux d'azote gazeux froid. Les données d'intensité ont été collectées avec un diffractomètre BRUKER Kappa-APEXII avec un rayonnement Cu-K $\alpha$  microfocalisé ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) à 200 K. La suite APEX 3 et le programme SAINT (BRUKER) ont été utilisés pour effectuer la collecte de données, le raffinement des paramètres de cellule unitaire, l'intégration et la réduction des données. SADABS (BRUKER) a été utilisé pour les corrections de mise à l'échelle et d'absorption multi-balayages. Dans la suite Olex2,<sup>301</sup> la structure a été résolue avec le programme SHELXT-14<sup>302</sup> et affinée par la méthode des moindres carrés à matrice complète à l'aide de SHELXL-17.<sup>303</sup> Tous les atomes non hydrogène ont été raffinés de manière anisotrope. Les atomes d'hydrogène, bien que visibles sur la carte des différences de Fourier, ont été placés à des positions calculées et affinés à l'aide d'un modèle de conduite.

### e) Spectroscopie Mössbauer

Les échantillons en solution pour la spectroscopie  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer ont été préparés à partir de sels enrichis en  $^{57}\text{Fe}$  tels que  $^{57}\text{FeCl}_2$ . Tous les échantillons ont été préparés dans une boîte à gants sous atmosphère inerte équipée d'un port de remplissage en azote liquide permettant la congélation des échantillons à 77 K. Chaque échantillon a été placé dans une capsule Mössbauer fabriquée par Delrin puis stocké, manipulé et chargé à froid sous azote liquide. Les mesures à basse température ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre SeeCo. MS4 Mössbauer intégré à un cryostat Janis SVT-400T He/N $_2$  pour des mesures à 80 K. Les déplacements isomériques ont été déterminés par rapport à un échantillon de référence  $\alpha\text{-Fe}$  à 298 K. Tous les spectres Mössbauer ont été ajustés en utilisant le programme WMoss (SeeCo). Les erreurs d'ajustement sont de l'ordre de  $\delta \pm 0,02 \text{ mm/s}$  et  $\Delta\text{EQ} \pm 3 \%$ . Pour les ajustements multi-composants, les erreurs de quantification des composants individuels sont de  $\pm 3 \%$  (par exemple  $70 \pm 3 \%$ ). Pour l'ensemble des spectres, les points noirs correspondent aux données acquises et la ligne noire à l'ajustement total.

## Procédures expérimentales

### a) Synthèse de $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$ et $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1**) et  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  ( **$^{57}\text{Fe-1}$** ) ont été préparés selon les synthèses décrites par Chatt et Hayter<sup>204</sup> ainsi que Girolami<sup>205</sup> mais quelque modification ont été effectuées.

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $\text{FeCl}_2$  anhydre finement broyé a été introduit (160 mg, 1,26 mmol, 1 équiv.). Le ballon a été attaché à la ligne de Schlenk et de l'EtOH anhydre (15 mL) a été ajouté. Le mélange a été chauffé à 40 °C jusqu'à ce que le  $\text{FeCl}_2$  soit complètement dissous, la couleur virant au jaune/orange. Une solution de dmpe (420  $\mu\text{L}$ , 2,52 mmol, 2 équiv.) dans du toluène (3 mL ; préalablement préparé dans la boîte à gants) a été ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel conduisant à un changement de couleur instantané (violet foncé). La solution a été agitée pendant une nuit à 40 °C puis l'EtOH a été éliminé sous pression réduite. Le résidu

brut a été dissous dans du THF et la solution sombre résultante a été filtrée à travers une pipette Pasteur chargée de Célite® 545 et de laine de verre. La solution verte obtenue après filtration a été évaporée conduisant au complexe désiré sous la forme d'une poudre vert émeraude. Rendement = 501 mg (93 %). Ce composé a été utilisé sans autre purification. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 1,97 (quin, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ; 1,36 (quin, 24H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 59,03 (s, 4P).

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $^{57}\text{FeCl}_2$  anhydre a été introduit (90 mg, 0,71 mmol, 1 équiv.) ainsi que 8 mL de benzène. Le mélange a été chauffé à 60 °C. Une solution de dmpe (236  $\mu\text{L}$ , 1,42 mmol, 2 équiv.) dans du benzène (2 mL ; préalablement préparé dans la boîte à gants) a été ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel conduisant à un changement de couleur progressif (vert émeraude). La solution a été agitée pendant une nuit à 60 °C puis une fois revenue à température ambiante, la solution a été filtrée à travers une pipette Pasteur chargée de Célite® 545 et de laine de verre. La solution verte obtenue après filtration a été évaporée conduisant au complexe désiré sous la forme d'une poudre vert émeraude. Rendement = 290,2 mg (96 %). Ce composé a été utilisé sans autre purification. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 1,97 (quin, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ; 1,36 (quin, 24H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 59,04 (d, 4P,  $J(^{31}\text{P}-^{57}\text{Fe}) = 44 \text{ Hz}$ ).

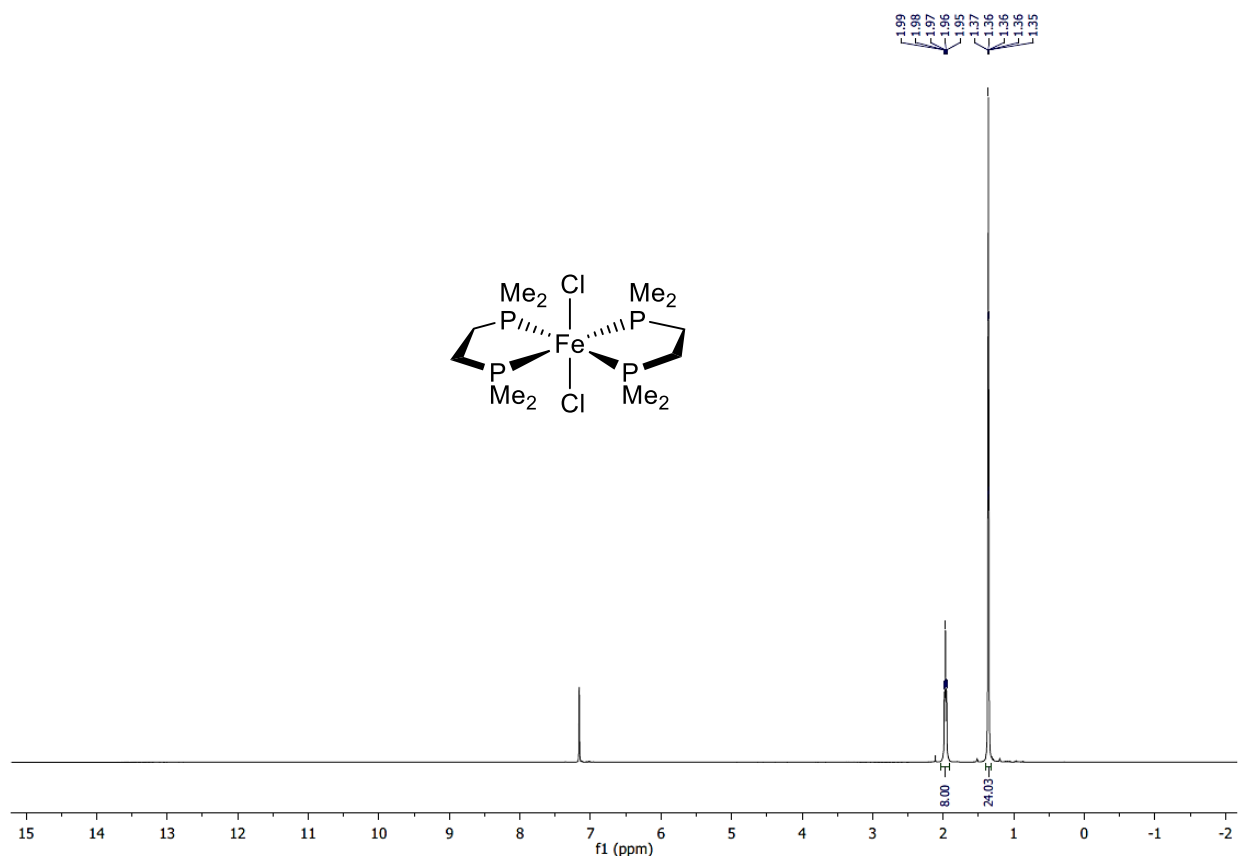


Figure S6 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  (1).



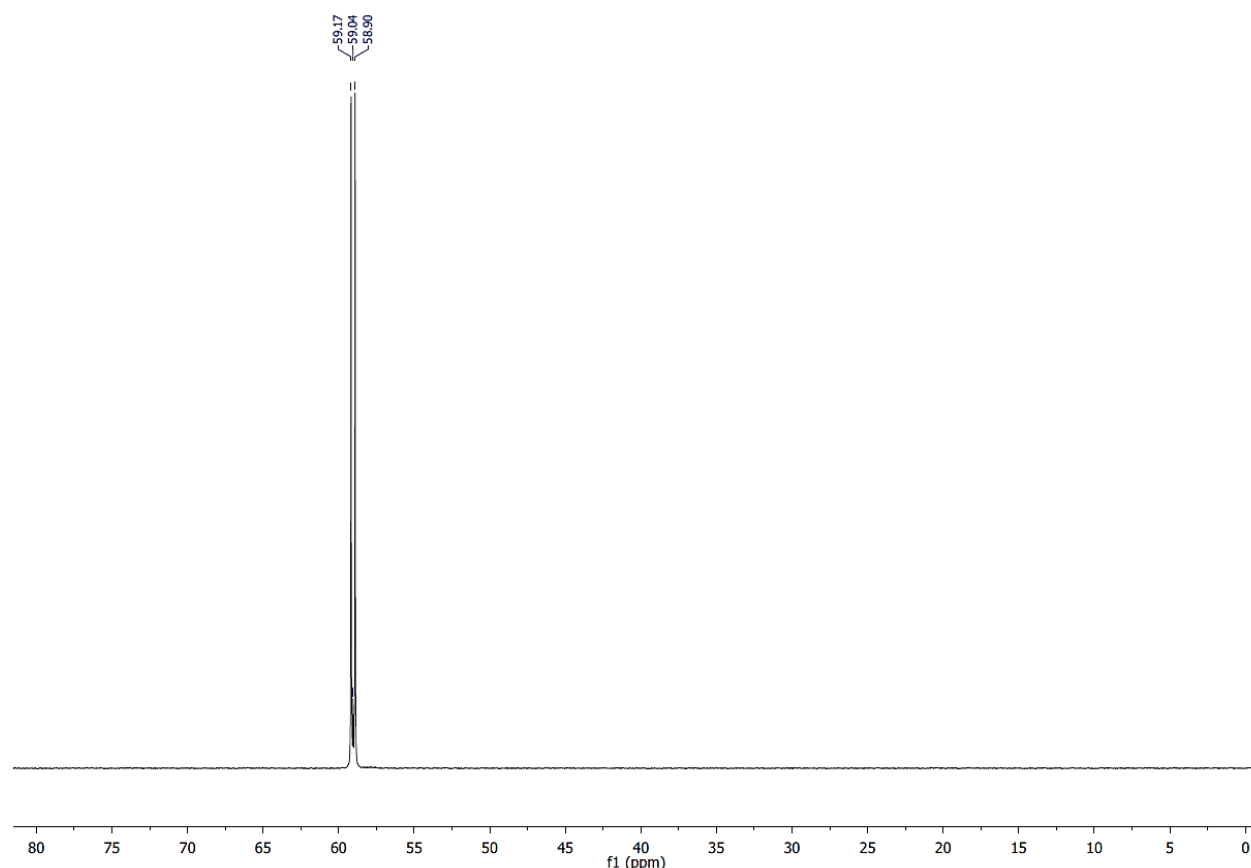


Figure S7 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  ( $^{57}\text{Fe}$ -1).

### b) Synthèse de $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$ ( $2_{\text{Ar}}$ ; $\text{Ar} = \text{Ph}$ et $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ )

$[\text{PhFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2]$  (**2<sub>Ph</sub>**),  $[\text{Ph}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2]$  ( **$^{57}\text{Fe}$ -2<sub>Ph</sub>**) et  $[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$  ont été synthétisés suivant le mode opératoire détaillé ci-dessous :

Dans un tube RMN équipé d'une valve J. Young, du  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  (5 mg, 11,7  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été introduit ainsi que du  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0,6 mL). Le mélange a été refroidi à -30 °C et une solution 1 M de  $\text{ArMgBr}$  dans du THF (5,9  $\mu\text{L}$ , 5,9  $\mu\text{mol}$ , 0,5 équiv.) a été ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été vigoureusement agité et laissé 1 heure à température ambiante. La couleur est progressivement devenue jaune/orange. Le même processus a été répété jusqu'à un total de 1 équiv. de  $\text{ArMgBr}$ . Le tube a été laissé à température ambiante pendant une nuit et des analyses par RMN ont été réalisées.

Analyses de  $[\text{PhFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2]$  :

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 6,81 (d, 2H,  $o\text{-H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7,4$  Hz) ; 6,71 (t, 1H,  $p\text{-H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 6,8$  Hz) ; 6,63 (t, 2H,  $m\text{-H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7,2$  Hz) ; 1,85 (br, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ; 1,56 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 1,11 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 67.12 (s, 4P).

Analyses de  $[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$  :

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 6,55 (t, 2H,  $H_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4$  Hz) ; 6,43 (t, 2H,  $H_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,9$  Hz) ; 1,79 (br, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ; 1,54 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 1,02 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 66.78 (s, 4P). **RMN  $^{19}\text{F}$  (377 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : -129,20 (s).

La synthèse de  $[\text{Ph}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2]$  a été réalisée suivant le même mode opératoire que celui détaillé ci-dessus mais du  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  a été utilisé comme précurseur de fer.

Analyses de  $[\text{Ph}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2]$  :

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 6,80 (d, 2H,  $o\text{-H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4$  Hz) ; 6,70 (t, 1H,  $p\text{-H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,0$  Hz,  $J(^1\text{H}-^{57}\text{Fe}) = 3$  Hz) ; 6,61 (t, 2H,  $m\text{-H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,2$  Hz,  $J(^1\text{H}-^{57}\text{Fe}) = 4$  Hz) ; 1,86 (br, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ; 1,55 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 1,11 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )** : 67.16 (d, 4P,  $J(^{31}\text{P}-^{57}\text{Fe}) = 42$  Hz).

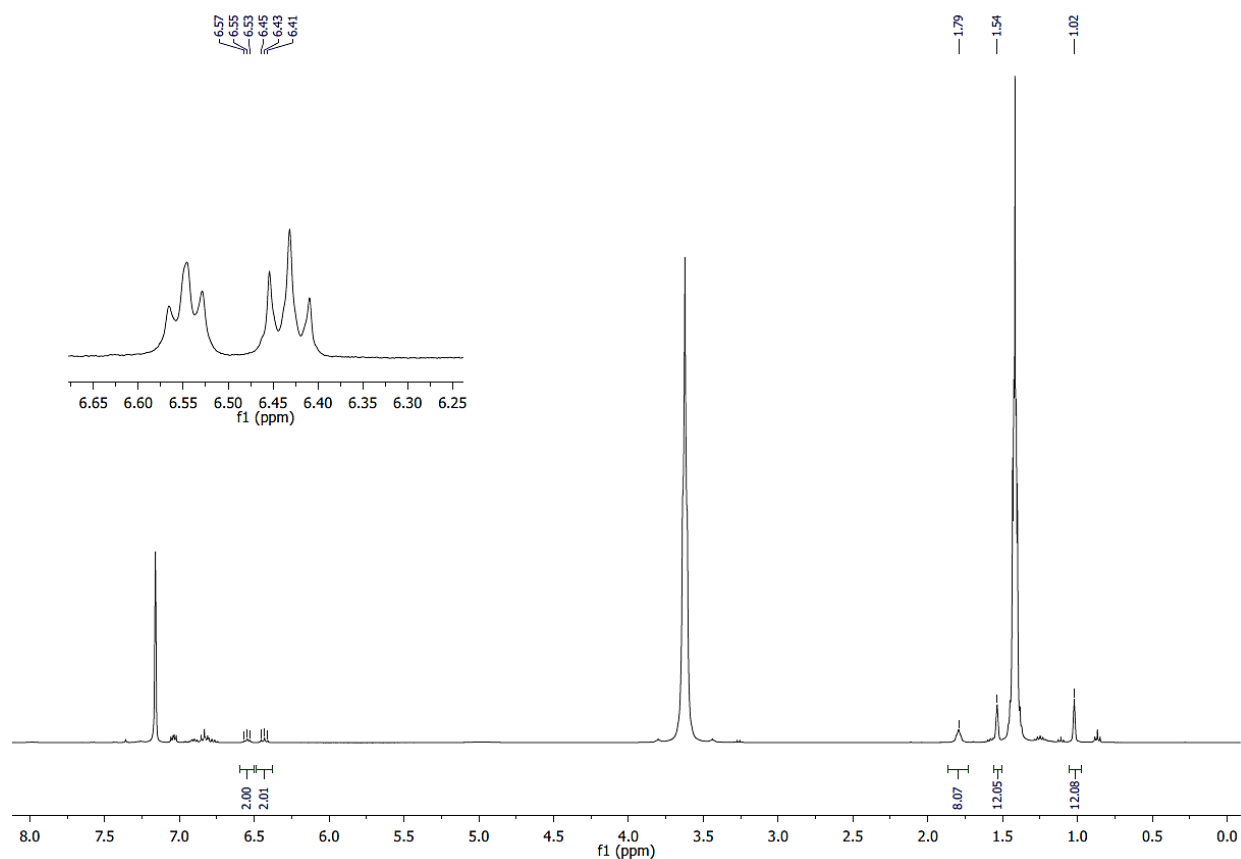


Figure S8 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{dmpe})_2]$ .

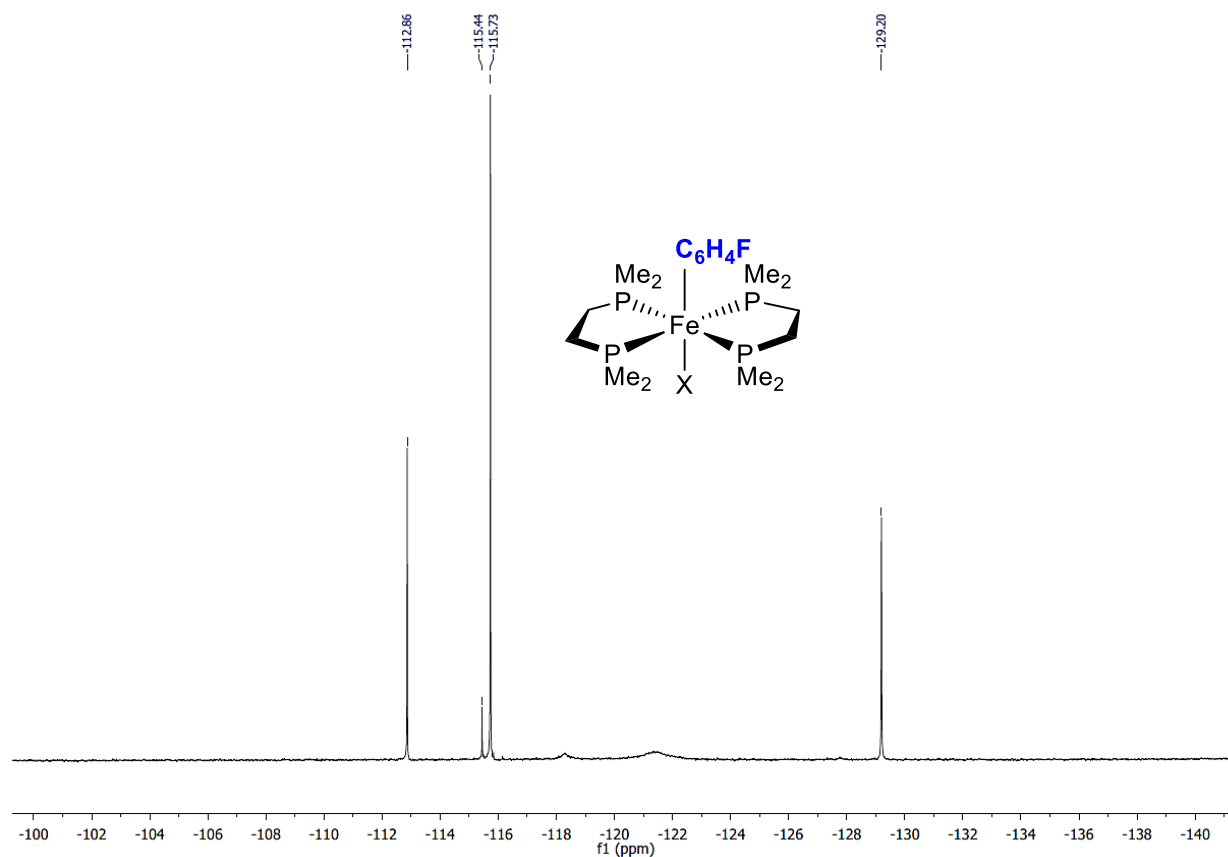


Figure S9 : Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  (377 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Fe}^{\text{IX}}(\text{dmpe})_2]$ .

### c) Procédure générale pour les réactions de couplage croisé

Pour toutes les réactions de couplage présentées dans le Tableau 8, la procédure suivante a été adoptée. Le mode opératoire de la réaction entre le benzène et l'iodododécane en présence de  $\text{Li}(\text{hmds})$  est donné à titre d'exemple (Entrée 3).

Dans un vial de 12 mL équipé d'un barreau aimanté, du  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  (3,5 mg, 8,4  $\mu\text{mol}$ , 0,1 équiv.) a été solubilisé dans du benzène (1,5 mL) avant l'ajout de l'iodododécane (20,2  $\mu\text{L}$ , 82  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) et du décane (étalon interne). Après 5 min d'agitation, du  $\text{Li}(\text{hmds})$  (15,0 mg, 82  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été ajouté au mélange provoquant un changement de couleur graduel du vert émeraude au jaune/orange. Le milieu réactionnel a ensuite été agité pendant 5 min supplémentaire et transféré dans un tube RMN équipé d'une valve J.Young. Le tube a été placé dans un bain d'huile à 80 °C et laissé pendant 72 h. La couleur de la solution est devenue jaune pâle. Le tube a lentement été refroidi à température ambiante et la solution a été traitée avec 2 mL d' $\text{H}_2\text{O}$  puis extraite avec 2 mL de MTBE. À l'issue de ces étapes, une partie de la phase organique a été prélevée et analysée par GC-MS (1  $\mu\text{L}$ ).

**d) Procédure et données analytiques pour le couplage croisé entre  $C_6H_6$  et  $n-C_{12}H_{25}I$** 

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $[FeCl_2(dmpe)_2]$  (43,9 mg, 102,8  $\mu$ mol, 0,1 équiv.) a été solubilisé dans du benzène (16 mL) avant l'ajout de l'iodododécane (253,6  $\mu$ L, 1028  $\mu$ mol, 1 équiv.) et du décane (étalon interne). Après 5 min d'agitation, du Li(hmde) (172,0 mg, 1028  $\mu$ mol, 1 équiv.) a été ajouté au mélange provoquant un changement de couleur graduel du vert émeraude au jaune/marron. Le milieu réactionnel a ensuite été agité pendant 5 min supplémentaire puis placé dans un bain d'huile à 80 °C et laissé pendant 72 h. La couleur de la solution est devenue marron foncé avec un précipité blanc en suspension. Le ballon a lentement été refroidi à température ambiante et la solution a été traitée avec 10 mL d' $H_2O$ . La phase aqueuse a ensuite été extraite trois fois avec du DCM (3 x 10 mL). Les phases organiques ont été combinées et séchées sur  $MgSO_4$  anhydre. Les phases organiques ont été concentrées sous vide et le résidu a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : 100 % cyclohexane).

Rendement = 25 % ; huile incolore

**RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ) :** 7,28-7,31 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ) ; 7,18-7,21 (m, 3H,  $H_{Ar}$ ) ; 2,62 (t, 2H,  $-CH_2-Ph$ ,  $J(^1H-^1H) = 7,4$  Hz) ; 1,64 (quin, 2H,  $-CH_2-CH_2-Ph$ ,  $J(^1H-^1H) = 15,3$  Hz et 7,6 Hz) ; 1,31-1,34 (m, 18H,  $-CH_2-$ ) ; 0,91 (t, 3H,  $-CH_3$ ,  $J(^1H-^1H) = 7,0$  Hz). **RMN  $^{13}C$  (101 MHz,  $CDCl_3$ ) :** 142,99 (1C,  $C_{Ar}$  lié à la chaîne alkyle) ; 128,42 (2C,  $C_{Ar}$  ortho) ; 128,23 (2C,  $C_{Ar}$  méta) ; 125,56 (1C,  $C_{Ar}$  para) ; 36,04 (1C,  $C_{alk}$   $-CH_2-Ph$ ) ; 31,97 (1C,  $C_{alk}$ ) ; 31,57 (1C,  $C_{alk}$ ) ; 29,71 (1C,  $C_{alk}$ ) ; 29,69 (1C,  $C_{alk}$ ) ; 29,64 (1C,  $C_{alk}$ ) ; 29,57 (1C,  $C_{alk}$ ) ; 29,40 (1C,  $C_{alk}$ ) ; 22,73 (1C,  $C_{alk}$   $-CH_2-CH_3$ ) ; 14,15 (1C,  $C_{alk}$   $-CH_3$ ).

Données en accord avec la littérature.<sup>304</sup>

**e) Procédure et données analytiques pour le couplage croisé entre  $C_6H_5F$  et  $n-C_{12}H_{25}I$** 

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $[FeCl_2(dmpe)_2]$  (42,9 mg, 101,4  $\mu$ mol, 0,1 équiv.) a été solubilisé dans du fluorobenzène (16,5 mL) avant l'ajout de l'iodododécane (250,1  $\mu$ L, 1014  $\mu$ mol, 1 équiv.) et du décane (étalon interne). Après 5 min d'agitation, du Li(hmde) (169,7 mg, 1014  $\mu$ mol, 1 équiv.) a été ajouté au mélange provoquant un changement de couleur graduel du vert émeraude au orange/marron. Le milieu réactionnel a ensuite été agité pendant 5 min supplémentaire puis placé dans un bain d'huile à 80 °C et laissé pendant 72 h. La couleur de la solution est devenue marron foncé avec un précipité blanc en suspension. Le ballon a lentement été refroidi à température ambiante et la solution a été traitée avec 10 mL d' $H_2O$ . La phase aqueuse a ensuite été extraite trois fois avec du DCM (3 x 10 mL). Les phases organiques ont été combinées et séchées sur  $MgSO_4$  anhydre. Les phases organiques ont été concentrées sous vide et le résidu a été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : 100 % cyclohexane).

Rendement global pour les trois isomères *ortho* / *méta* / *para* (11 : 5 : 1) = 15 % ; huile incolore

## Partie expérimentale

Les données analytiques RMN  $^{19}\text{F}$  (Figure S10) de la fraction pure contenant les trois isomères de couplage ont été analysées par GC-MS et sont en accord avec la littérature (comparaison avec le *méto*- $\text{FC}_6\text{H}_4(n\text{-C}_6\text{H}_{13})$ ,<sup>304</sup> *para*- $\text{FC}_6\text{H}_4(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})$ <sup>305</sup> et *ortho*- $\text{FC}_6\text{H}_4(n\text{-C}_6\text{H}_{13})$ <sup>306</sup>).

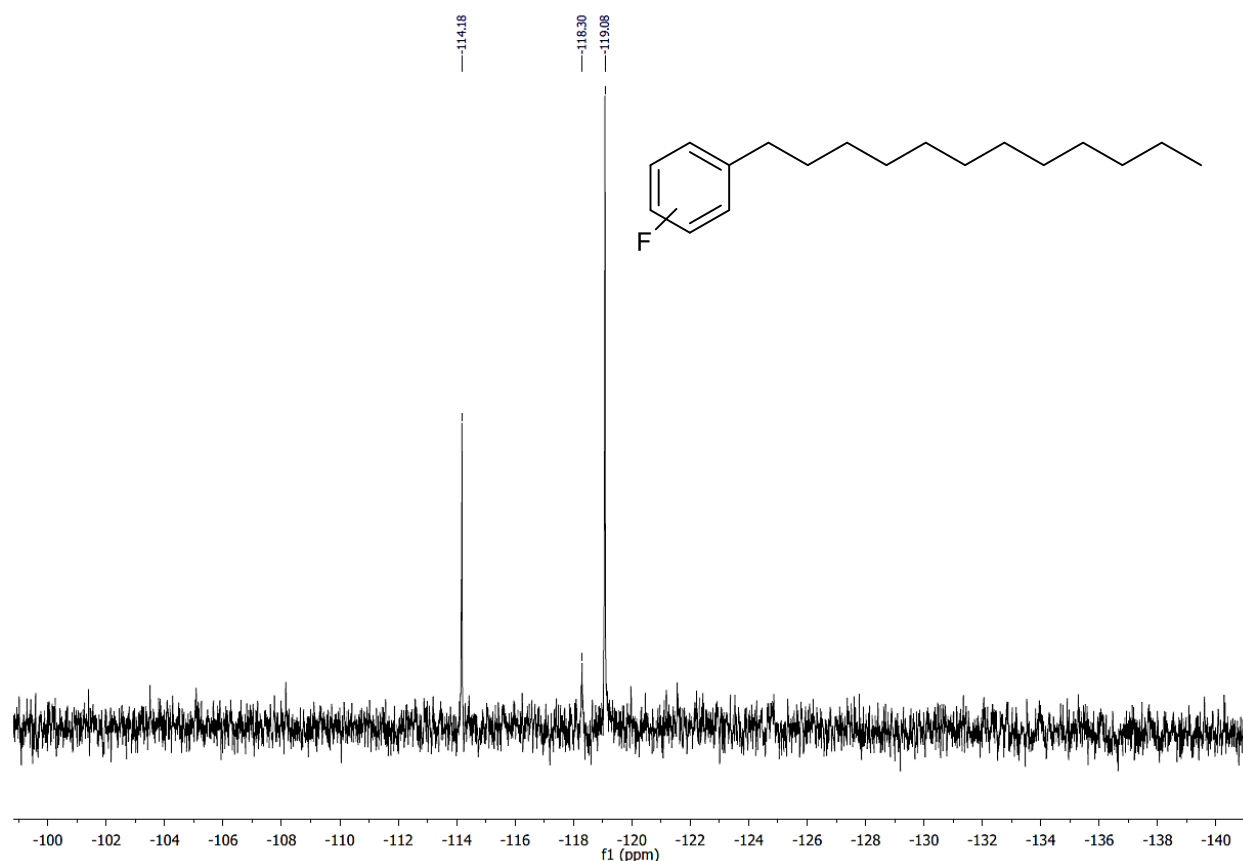


Figure S10 : Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  (377 MHz, 20 °C,  $\text{CDCl}_3$ ) du mélange purifié de produits de couplage croisé entre  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  et  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{I}$  ( $\delta = -119,1$  (*ortho*, 65 %) ;  $-114,2$  (*méto*, 29 %) ;  $-118,3$  (*para*, 6%))

### f) Procédure et données analytiques pour les réactions de couplage croisé avec l'horloge radicalaire : $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$

Pour toutes les réactions de couplage présentées dans le Tableau 9, la procédure suivante a été adoptée. Le mode opératoire de la réaction avec  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  et  $\text{Li}(\text{hmds})$  sans ajout d'additifs est donné à titre d'exemple (Entrée 1).

Dans un vial de 12 mL équipé d'un barreau aimanté, du  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$  (3,1 mg, 7,3  $\mu\text{mol}$ , 0,1 équiv.) a été solubilisé dans du benzène (1,5 mL) avant l'ajout du 1-bromo-5-hexène (9,7  $\mu\text{L}$ , 72,6  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) et du décane (étalon interne). Après 5 min d'agitation, du  $\text{Li}(\text{hmds})$  (12,2 mg, 72,6  $\mu\text{mol}$ , 1 équiv.) a été ajouté au mélange provoquant un changement de couleur graduel du vert émeraude au marron. Le milieu réactionnel a ensuite été agité pendant 5 min supplémentaire et transféré dans un tube RMN équipé d'une valve J.Young. Le tube a été placé dans un bain d'huile à 80 °C et laissé pendant 24 h.

La couleur de la solution est devenue orange foncé. Le tube a lentement été refroidi à température ambiante et la solution a été traitée avec 2 mL d'H<sub>2</sub>O puis extraite avec 2 mL de MTBE. À l'issue de ces étapes, une partie de la phase organique a été prélevée et analysée par GC-MS (1 µL).

**GC-MS (LRMS) :** Conditions d'analyse standard : 40 °C (hold 1 min) jusqu'à 250 °C (hold 6 min), vitesse de chauffage : 7,5 °C/min.

Br(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub> :  $t_R$  = 5,168 min ;  $m/z$  = 162,0.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> :  $t_R$  = 12,810 min ;  $m/z$  = 160,1.

### g) Procédure générale pour les réactions de couplage croisé avec 2<sub>Ph'</sub> et *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I

[PhFe<sup>II</sup>Br(dmpe)<sub>2</sub>] a été synthétisé en utilisant la procédure décrite précédemment avec [FeCl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (12 mg, 28,1 µmol, 1 équiv.), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1,4 mL) et PhMgBr (14,1 µL, 14,05 µmol, 0,5 équiv.) dans un vial de 12 mL équipé d'un barreau magnétique.

Après une nuit à température ambiante, la solution a été séparée dans deux tubes RMN équipés d'une valve J. Young. Dans le premier tube (T1), du *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I (34,7 µL, 140,5 µmol, 5 équiv.) a été ajouté goutte à goutte, puis le tube a été vigoureusement agité (solution devenue progressivement rose). Dans le deuxième tube (T2), du *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I (34,7 µL, 140,5 µmol, 5 équiv.) a été ajouté goutte à goutte, suivi d'éther couronne 15-C-5 (2,8 µL, 14,05 µmol, 0,5 équiv.) et le tube a été vigoureusement agité (solution restée jaune/orange). Les deux tubes ont été placés dans un bain d'huile à 80 °C et laissés pendant 16 h. Le tube (T1) est devenu vert pâle et le tube (T2) est devenu vert/jaune. Les tubes ont été lentement refroidis à température ambiante et traités avec 1 mL de H<sub>2</sub>O. Ils ont été extraits avec 1 mL de MTBE puis à l'issue de ces étapes, une partie de la phase organique a été prélevée et analysée par GC-MS (1 µL).

### h) Procédure générale pour la borylation des liaisons C-H et la métathèse C-D/B-H

Pour toutes les réactions de borylation et de métathèse présentées dans les Tableau 10 et Tableau 11, la procédure suivante a été adoptée. Le mode opératoire de la réaction avec [Fe<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] et Li(hmds) est donné à titre d'exemple (Entrée 7, Tableau 10).

Dans un vial de 12 mL équipé d'un barreau aimanté, du [FeCl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (3,7 mg, 8,7 µmol, 0,1 équiv.) a été solubilisé dans du benzène-*d*<sub>6</sub> (0,6 mL). Après 5 min d'agitation, du Li(hmds) (2,9 mg, 17,3 µmol, 0,2 équiv.) a été ajouté au mélange provoquant un changement de couleur graduel du vert émeraude au jaune/orange. Le mélange réactionnel a été agité pendant 3 jours à température ambiante afin d'obtenir la distribution attendue des espèces [Fe<sup>0</sup><sub>2</sub>(dmpe)<sub>5</sub>] (**3'**), [Fe<sup>0</sup>(dmpe)<sub>3</sub>] (**3''**) et [(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)FeD(dmpe)<sub>2</sub>] (**4c6D5,D**). Du pinacolborane (12,6 µL, 87 µmol, 1 équiv.) a été ajouté goutte à goutte et le mélange réactionnel a été transféré dans un tube RMN équipé d'une valve J. Young. Le tube a été placé sous irradiation et la réaction a été suivie par RMN <sup>11</sup>B, <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H.

## Partie expérimentale

Analyses de Ph-Bpin :

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :** 7,76-7,79 (m, 2H,  $o\text{-H}_{\text{Ar}}$ ) ; 7,40-7,44 (m, 1H,  $p\text{-H}_{\text{Ar}}$ ) ; 7,31-7,35 (m, 2H,  $m\text{-H}_{\text{Ar}}$ ) ; 1,31 (s, 12H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{11}\text{B}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :** 31,02 (s).

Données en accord avec la littérature.<sup>197</sup>

**GC-MS (LRMS) :** Conditions d'analyse standard : 40 °C (hold 1 min) jusqu'à 250 °C (hold 6 min), vitesse de chauffage : 7,5 °C/min.

Ph-Bpin :  $t_R$  = 13,945 min ;  $m/z$  = 204,1.

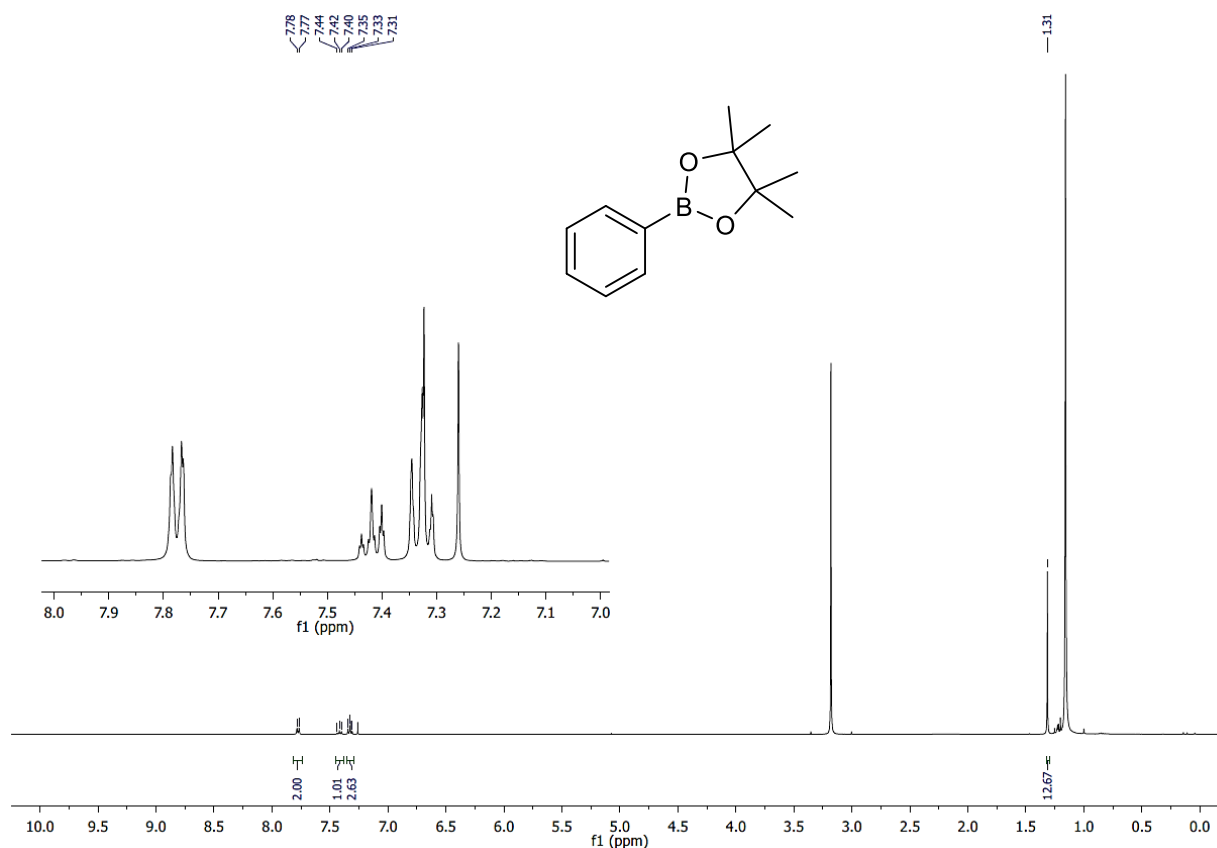


Figure S11 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 20 °C,  $\text{CDCl}_3$ ) de Ph-Bpin.

## Données supplémentaires

## a) Spéciation des espèces métalliques

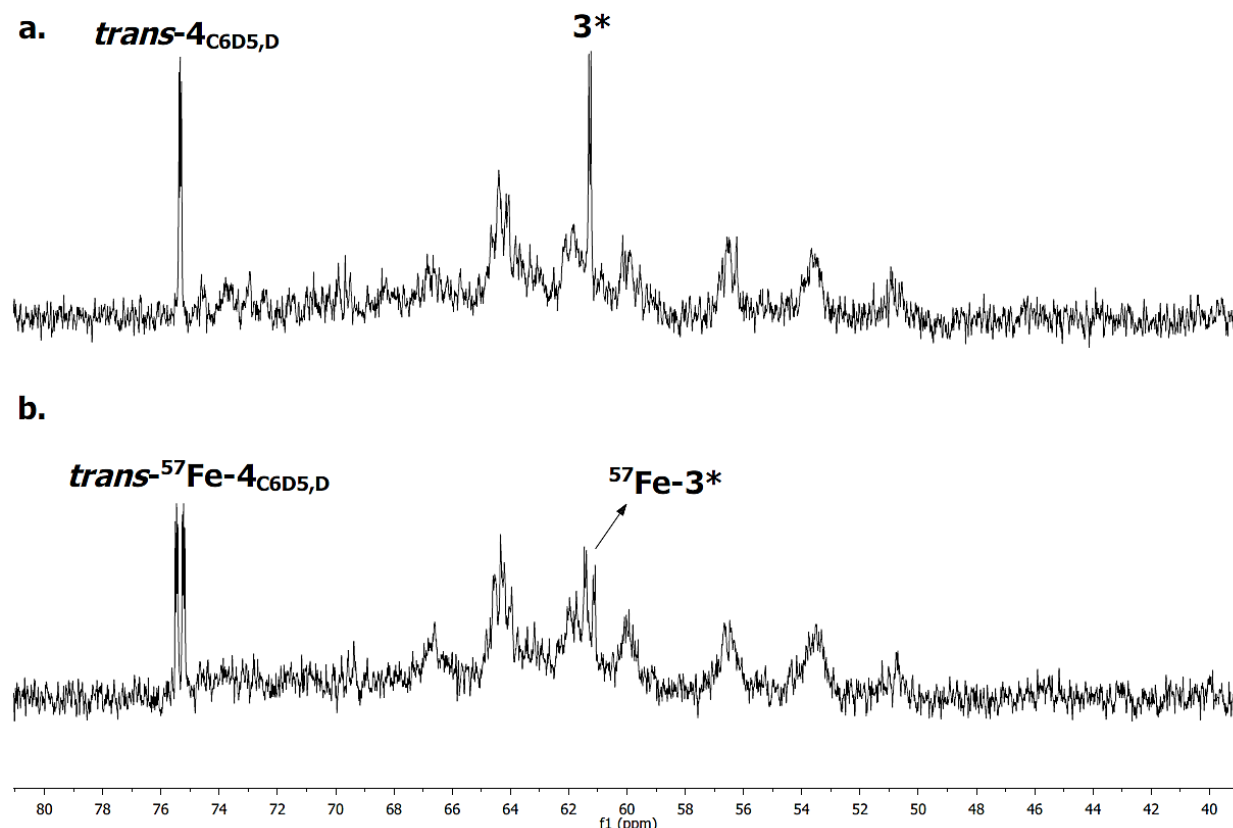


Figure S12 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $4_{\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}}$  ;  $3^*$  (a.) et  $^{57}\text{Fe}-4_{\text{C}_6\text{D}_5,\text{D}}$  ;  $^{57}\text{Fe}-3^*$  (b.) obtenus après thermolyse de 1 et  $^{57}\text{Fe}-1$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  pendant 22 h à 80 °C puis 10 heures supplémentaires à 20 °C.

b) Données cristallographiques de  $[\text{PhFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmpe})_2] (2_{\text{Ph}'})$ 

Du  $\text{PhMgBr}$  (solution 1 M dans le THF) a été ajouté à raison de 0,25 équiv. (pour un total de 1 équiv.) dans une solution de  $[\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2]$  dans le benzène à -30 °C. La solution a été laissée à température ambiante pendant une nuit puis a été concentrée sous vide (environ 3 mL). Un bicouche avec du *n*-pentane (3 mL) a été réalisé et la solution a été placée dans le congélateur de la boîte à gants à -35 °C pendant 3 jours, permettant la formation de cristaux rouges piégés dans le benzène congelé.



## Partie expérimentale

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> BrFeP <sub>4</sub>	Radiation	CuKα (λ = 1.54178)
Formula weight	591.22	2θ range for data collection/°	7.83 to 136.87
Temperature/K	200.0	Index ranges	-8 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 26
Crystal system	monoclinic	Reflections collected	32155
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	Independent reflections	5121 [R <sub>int</sub> = 0.0359, R <sub>sigma</sub> = 0.0243]
a/Å	9.4919(7)	Data/restraints/parameters	5121/0/280
b/Å	13.0523(9)	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.132
c/Å	22.5297(15)	Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0429, wR <sub>2</sub> = 0.1139
α/°	90	Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0453, wR <sub>2</sub> = 0.1156
β/°	92.497(3)	Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.43/-1.14
γ/°	90		
Volume/Å <sup>3</sup>	2788.6(3)		
Z	4		
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.408		
μ/mm <sup>-1</sup>	8.249		
F(000)	1232.0		
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.25 × 0.15 × 0.12		

### c) Borylation des arènes

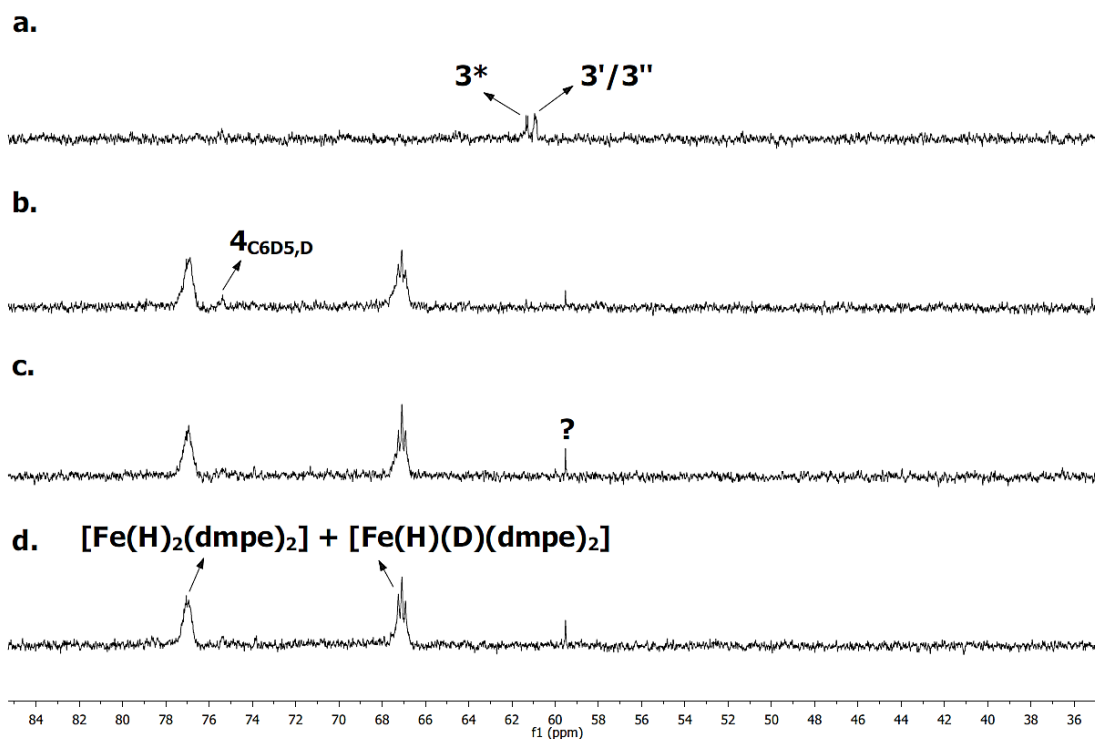


Figure S13 : Suivi RMN <sup>31</sup>P (162 MHz, 20 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) de la réaction de borylation catalysée par 1 en présence de 2 équiv. de Na(hmds) après X jours sous irradiation. X = 0 (a.), 3 (b.), 6 (c.) et 10 (d.).

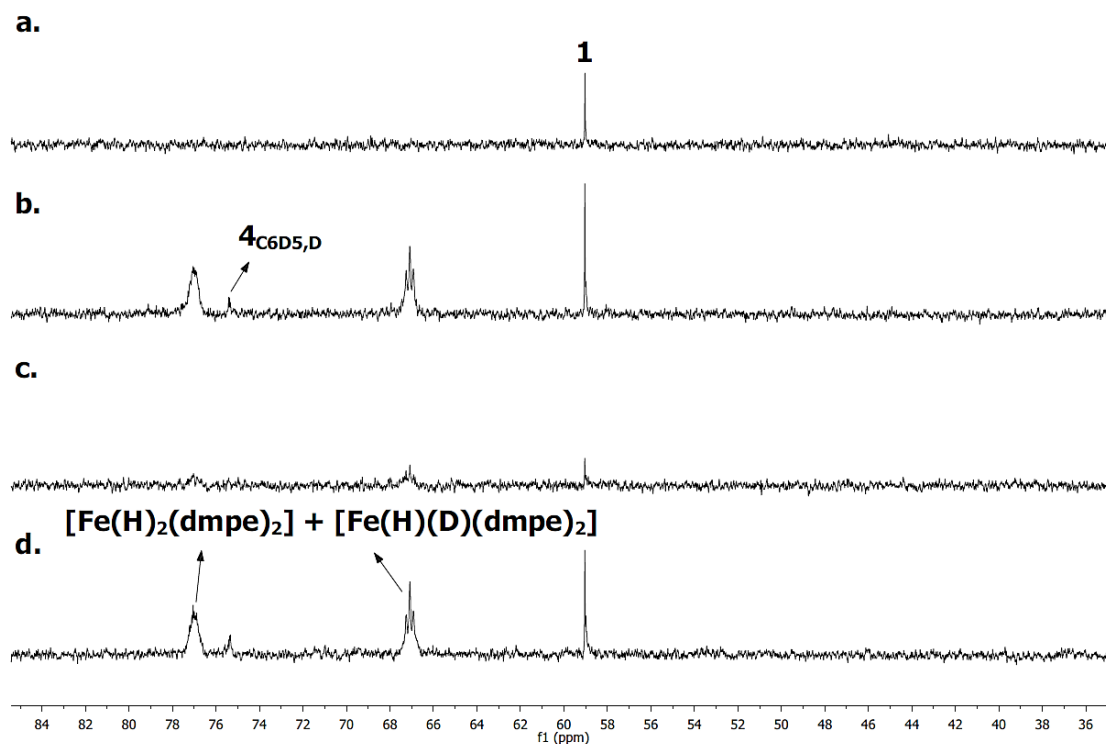


Figure S14 : Suivi RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de la réaction de borylation catalysée par 1 en présence de 2 équiv. de  $\text{Li}(\text{hmds})$  après X jours sous irradiation. X = 0 (a.), 3 (b.), 6 (c.) et 10 (d.).

## Chapitre 5 – Synthèse de nouveaux complexes associant le fer et des éléments des groupes 13 et 14 (B et Si)

### Généralités

#### a) Solvants, réactifs et préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été préparés à 20 °C dans une boîte à gants Jacomex Campus, sous atmosphère inerte d'argon, et sous une double rampe vide/argon à l'aide de techniques Schlenk. La verrerie a été séchée à 120 °C avant usage. Les solvants non-deutérés ont été séchés sur un mélange Na/benzophénone, et distillés avant utilisation. Les solvants deutérés ont été dégazés et séchés sur tamis moléculaire de 4 Å. Des tubes RMN équipés de valves J. Young ont été utilisés pour toutes les expériences RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Les produits chimiques ont été obtenus auprès de sources commerciales et utilisés tels qu'ils ont été achetés, sauf indication contraire ou après séchage si nécessaire.

Le  $\text{KC}_8$  utilisé pour la réduction du précurseur de fer avait déjà été synthétisé par le laboratoire (Lidie Rousseau et Guillaume Lefèvre) selon une procédure publiée dans la littérature.<sup>307</sup>

## Partie expérimentale

### b) Analyses RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés à Chimie ParisTech sur des spectromètres Bruker Avance III HD 400 MHz et 500 MHz ( $^{31}\text{P}$ , 162 MHz et 202 MHz ;  $^{11}\text{B}$ , 128 MHz ;  $^{29}\text{Si}$ , 99 MHz). Tous les spectres ont été exploités grâce au logiciel MestReNova v.6.0.2-5475. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm. Les motifs des pics sont indiqués comme suit : (s, singulet ; d, doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; quin, quintuplet ; m, multiplet et br, pour large). Les déplacements chimiques pour les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été référencés en utilisant le signal de solvant résiduel comme étalon interne ( $^1\text{H}$  : THF-*d*8 = 3,58 ppm et 1,72 ppm et  $\text{C}_6\text{D}_6$  = 7.16 ppm).

Les mesures RMN effectuées à température variable ont été enregistrées par Karim Hammad, ingénieur de recherche à l'UFR de Pharmacie de l'Université de Paris Cité.

### c) Analyses GC–MS

Les chromatogrammes ont été enregistrés sur un chromatographe GCMS-QP2010 SE (Shimadzu Corporation) équipé d'un injecteur AOC-20i et d'un passeur automatique AOC-20s. Les composés ont été élués sur une colonne capillaire ZB-5SM (20 m x 0,18 mm x 0,18  $\mu\text{m}$  ; nature de la phase stationnaire = 5 % phénylarylène, 95 % diméthylpolysiloxane) en utilisant de l'hélium comme gaz vecteur. L'ionisation a été réalisée par impact électronique (EI, 70 eV).

### d) Cristallographie

Les mesures et analyses de diffraction des rayons X sur monocristaux ont été réalisées par Lise-Marie Chamoreau, ingénieure de recherche à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (Sorbonne Université). Un monocristal a été sélectionné, monté sur une boucle cryogénique et transféré dans un flux d'azote gazeux froid. Les données d'intensité ont été collectées avec un diffractomètre BRUKER Kappa-APEXII avec un rayonnement Mo-K $\alpha$  microfocalisé ( $\lambda$  = 0,71073 Å). La suite APEX 3 et le programme SAINT (BRUKER) ont été utilisés pour effectuer la collecte de données, le raffinement des paramètres de cellule unitaire, l'intégration et la réduction des données. SADABS (BRUKER) a été utilisé pour les corrections de mise à l'échelle et d'absorption multi-balayages. Dans la suite Olex2,<sup>301</sup> la structure a été résolue avec le programme SHELXT-14<sup>302</sup> et affinée par la méthode des moindres carrés à matrice complète à l'aide de SHELXL-17.<sup>303</sup>

### e) Calculs DFT

Ce travail de calcul a été réalisé par le Éric Brémond, professeur agrégé à l'Université Paris Cité (Faculté des Sciences). Ils ont été effectués à l'aide du code Gaussian16 (révision B.01),<sup>308</sup> et la fonctionnelle OPBE a été choisie car elle s'est avérée reproduire efficacement les propriétés électroniques et thermiques des complexes de fer, quels que soient leurs états d'oxydation et de spin.<sup>296,297,298</sup> Les points de départ initiaux des optimisations géométriques ont été dérivés des

structures aux rayons X obtenues expérimentalement. L'ensemble 6-31+G\* avec fonctions de polarisation et de diffusion sur les atomes lourds a été utilisé pour tous les atomes à l'exception du fer, pour lesquels l'ensemble de base de potentiel de noyau effectif SDD a été utilisé. Toutes les géométries calculées ont été confirmées comme des minima énergétiques sur la surface d'énergie potentielle par un calcul analytique des fréquences harmoniques au même niveau de théorie, révélant uniquement des valeurs positives.

## f) Analyse élémentaire

Les échantillons de complexes ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère d'argon puis conditionnés sous atmosphère inerte pendant leur acheminement vers la plateforme d'analyse du Laboratoire de Chimie de Coordination (Toulouse, France). Les analyses élémentaires ont été enregistrées dans des capsules d'étain scellées, préparées dans une boîte à gants à partir des échantillons envoyés.

## Procédures expérimentales

### a) Synthèse de $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$ (**1'**)

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  (**1'**) a été préparé selon les synthèses décrites par Chatt et Hayter<sup>204</sup> ainsi que Girolami<sup>205</sup> mais quelque modification ont été effectuées.

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $\text{FeBr}_2$  anhydre finement broyé a été introduit (300 mg, 1,39 mmol, 1 équiv.) ainsi que 10 mL de toluène. Une solution de dmpe (464  $\mu\text{L}$ , 2,78 mmol, 2 équiv.) dans du toluène (5 mL) a été ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel conduisant à un changement de couleur progressif (vert pâle). La solution a été agitée pendant une nuit à température ambiante puis le solvant a été éliminé sous pression réduite. Le résidu brut a été dissous dans du THF et la solution résultante a été filtrée à travers une pipette Pasteur chargée de Célide® 545 et de laine de verre. La solution verte obtenue après filtration a été évaporée conduisant au complexe désiré sous la forme d'une poudre vert pâle. Rendement = 692 mg (96 %). Ce composé a été utilisé sans autre purification. **RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF-*d*8) :** 2,21 (quin, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) ; 1,51 (quin, 24H,  $-\text{CH}_3$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, THF-*d*8) :** 58,64 (s, 4P).

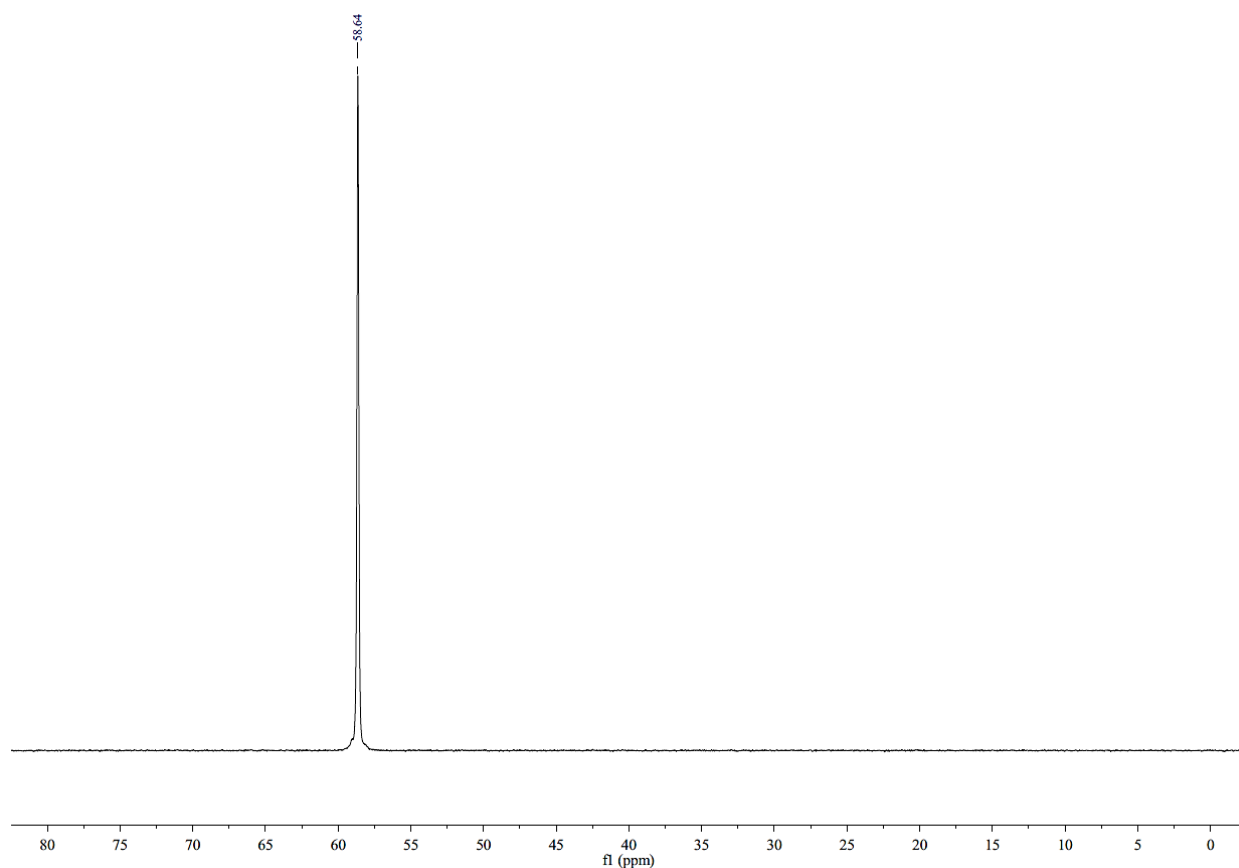


Figure S15 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  (1').

### b) Synthèse de $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{B}(\text{trip})_2(\text{dmpe})_2]$ ( $4_{\text{B}(\text{trip})_2, \text{H}}$ )

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  (50 mg, 0,097 mmol, 1,0 équiv.) a été dissous dans 5 mL de THF. Du ditripylborane (40,6 mg, 0,097 mmol, 1,0 équiv.) a été ajouté à la solution de fer et le mélange a été placé sous agitation. Une suspension de  $\text{KC}_8$  (28,8 mg, 0,213 mmol, 2,2 équiv.) dans le THF a été préparée dans un vial séparé et ajoutée goutte à goutte à la solution verte contenant les réactifs avec une pipette Pasteur. Le mélange réactionnel, une suspension noire de particules de carbone finement dispersées, a été laissé sous agitation une nuit puis filtré sous vide sur un fritté de verre recouverte d'une couche de Célite® 545 (1 cm) en boîte à gants, donnant une solution orange. Le solvant a été éliminé sous pression réduite et le produit brut a été séché sous le vide de la ligne Schlenk pendant plusieurs heures avant d'effectuer les analyses RMN.

### c) Synthèse de $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{SiR}_3(\text{dmpe})_2]$ ( $\text{SiR}_3 = \text{H}_2\text{SiPh}$ , $\text{HSiPh}_2$ et $\text{SiPh}_3$ )

Dans un ballon de 50 mL muni d'une valve J. Young et équipé d'un barreau aimanté, du  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{dmpe})_2]$  (100 mg, 0,194 mmol, 1,0 équiv.) a été dissous dans 5 mL de THF. Du phénylsilane ( $\text{SiR}_3 = \text{H}_2\text{SiPh}$ , 24  $\mu\text{L}$ , 0,194 mmol, 1,0 équiv.), diphénylsilane ( $\text{SiR}_3 = \text{HSiPh}_2$ , 36  $\mu\text{L}$ , 0,194 mmol, 1,0 équiv.) ou

triphénylsilane ( $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$ , 50 mg, 0,194 mmol, 1,0 équiv.), a été ajouté à la solution de fer et le mélange a été placé sous agitation. Une suspension de  $\text{KC}_8$  (58 mg, 0,426 mmol, 2,2 équiv.) dans le THF a été préparée dans un vial séparé et ajoutée goutte à goutte à la solution verte contenant les réactifs avec une pipette Pasteur. Le mélange réactionnel, une suspension noire de particules de carbone finement dispersées, a été laissé sous agitation pendant 4 h puis filtré sous vide sur un fritté de verre recouverte d'une couche de Célite® 545 (2 cm) en boîte à gants, donnant une solution orange de plus en plus claire ( $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$  plus foncé que  $\text{SiR}_3 = \text{H}_2\text{SiPh}$ ). Le solvant a été éliminé sous pression réduite et les produits bruts ont été séchés sous le vide de la ligne Schlenk pendant plusieurs heures. Les solides orange résiduels ont été cristallisés dans 5 mL de toluène ( $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$ ), 2 mL de toluène recouvert de *n*-pentane ( $\text{SiR}_3 = \text{HSiPh}_2$ ) ou 3 mL de *n*-pentane ( $\text{SiR}_3 = \text{H}_2\text{SiPh}$ ) à -35 °C et isolés sous forme de monocristaux orange avec des rendements variables.

- Analyses de  $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{SiH}_2\text{Ph}(\text{dmpe})_2]$  (**4<sub>SiPh,H</sub>**) :

**RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 7,88 (d, 2H, *o*- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,2$  Hz) ; 6,97-7,08 (m, 3H, *m*- $\text{H}_{\text{Ar}}$  et *p*- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) ; 4,27 (dd, 1H,  $\text{SiH}$ ,  $J = 25,8$  Hz et 6,9 Hz) ; 4,14 (d, 1H,  $J = 16,8$  Hz) ; 1,36-1,42 (m, 12H,  $\text{P}_{\text{eq}}\text{CH}_3$ ) ; 1,29-1,35 (m, 6H,  $\text{P}_{\text{ax}}\text{CH}_3$ ) ; 1,25 (d, 3H,  $\text{P}_{\text{ax}}\text{CH}_3$ ,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 5,4$  Hz) ; 1,18-1,23 (m, 8H,  $\text{PCH}_2$ ) ; 1,05 (d, 3H,  $\text{P}_{\text{ax}}\text{CH}_3$ ,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7,7$  Hz) ; -14,56 (qd, 1H,  $\text{FeH}$ ,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}_{\text{cis}}) = 47,4$  Hz,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}_{\text{trans}}) = 16,4$  Hz).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (202 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 72,8 (br, 1P) ; 68,3 (br, 1P) ; 66,7 (br, 1P) ; 57,9 (br, 1P).

**RMN  $^{29}\text{Si}$  (99 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 9,8 (m).

Hormis des changements mineurs dans les déplacements chimiques et une résolution légèrement meilleure dans la région des protons aliphatiques, les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  à 243 et 333 K sont essentiellement inchangés par rapport aux spectres à température ambiante et ne sont donc pas répertoriés séparément. L'analyse élémentaire de ce complexe est en attente.

- Analyses de  $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{SiHPh}_2(\text{dmpe})_2]$  (**4<sub>SiPh2,H</sub>**) :

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF-*d*8, 333 K) :** 7,63 (d, 4H, *o*- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5,9$  Hz) ; 6,96-7,03 (m, 6H, *m*- $\text{H}_{\text{Ar}}$  et *p*- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) ; 5,26 (quind avec satellites  $^{29}\text{Si}$ , 1H,  $\text{SiH}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2,9$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8,1$  Hz,  $^1J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 141,9$  Hz) ; 1,64 (br, 4H,  $\text{PCH}_2$ ) ; 1,45 (br, 4H,  $\text{PCH}_2$ ) ; 1,30 (br, 12H,  $\text{PCH}_3$ ) ; 1,24 (br, 12H,  $\text{PCH}_3$ ) ; -13,88 (quin, 1H,  $\text{FeH}$ ,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 28,8$  Hz). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, THF-*d*8, 333 K) :** 65,7 (br, 4P).

**RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 7,63 (br, 4H, *o*- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) ; 6,99 (m, 6H, *m*- $\text{H}_{\text{Ar}}$  et *p*- $\text{H}_{\text{Ar}}$ ) ; 5,23 (quind avec satellites  $^{29}\text{Si}$ , 1H,  $\text{SiH}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2,8$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8,0$  Hz,  $^1J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 140,7$  Hz) ; 0,9-1,5 (br m, 32H,  $\text{PCH}_2$  et  $\text{PCH}_3$ ) ; -13,87 (m, 1H,  $\text{FeH}$ ). **RMN  $^{31}\text{P}$  (202 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 71,5 (br, 1P) ; 65,7 (br, 2P) ; 57,7 (br, 1P). **RMN  $^{29}\text{Si}$  (99 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 35,4 (m).

## Partie expérimentale

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF-*d*8, 243 K) :** 7,79 (m, 2H, *o*-H<sub>Ar</sub>) ; 7,44 (m, 2H, *o*-H<sub>Ar</sub>) ; 7,06 (m, 3H, *m*-H<sub>Ar</sub> et *p*-H<sub>Ar</sub>) ; 6,97 (m, 3H, *m*-H<sub>Ar</sub> et *p*-H<sub>Ar</sub>) ; 5,20 (br, 1H, SiH) ; 1,57 (d, 3H, P<sub>ax</sub>CH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,6$  Hz) ; 1,36 (m, 8H, PCH<sub>2</sub>) ; 1,26 (m, 12H, P<sub>eq</sub>CH<sub>3</sub>) ; 1,11 (d, 3H, P<sub>ax</sub>CH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7,4$  Hz) ; 1,08 (d, 3H, P<sub>ax</sub>CH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7,5$  Hz) ; 0,93 (d, 3H, P<sub>ax</sub>CH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7,5$  Hz) ; -13,86 (qd, 1H, FeH,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}_{\text{cis}}) = 45,1$  Hz,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}_{\text{trans}}) = 16,6$  Hz). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, THF-*d*8, 243 K) :** 73,0 (br, 1P) ; 66,6 (br, 1P) ; 64,9 (br, 1P) ; 58,2 (br, 1P).

### Analyse élémentaire pour C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>FeP<sub>4</sub>Si :

Calculée : C 53,34, H 8,21, N 0,00 ; Trouvée : C 53,75, H 8,38, N 0,06.

- Analyses de [HFe<sup>II</sup>SiPh<sub>3</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (**4**SiPh<sub>3</sub>) :

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF-*d*8, 333 K) :** 7,68-7,72 (m, 6H, *o*-H<sub>Ar</sub>) ; 6,96-7,03 (m, 9H, *m*-H<sub>Ar</sub> et *p*-H<sub>Ar</sub>) ; 1,64 (br, 4H, PCH<sub>2</sub>) ; 1,51 (br, 8H, PCH<sub>2</sub>) ; 1,24 (br, 24H, PCH<sub>3</sub>) ; -13,81 (quin, 1H, FeH,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 25,6$  Hz). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, THF-*d*8, 333 K) :** 62,5 (br, 4P).

**RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 7,58 (d, 6H, *o*-H<sub>Ar</sub>,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,2$  Hz) ; 6,88-6,94 (m, 9H, *m*-H<sub>Ar</sub> et *p*-H<sub>Ar</sub>) ; 0,2-1,5 (br m, 32H, PCH<sub>2</sub> et PCH<sub>3</sub>) ; -13,96 (m, 1H, FeH). **RMN  $^{31}\text{P}$  (202 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 65,6 (br, 1P) ; 62,8 (br, 2P) ; 54,9 (br, 1P). **RMN  $^{29}\text{Si}$  (99 MHz, THF-*d*8, 298 K) :** 30,5 (m).

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, THF-*d*8, 243 K) :** 7,67 (m, 6H, *o*-H<sub>Ar</sub>) ; 7,00-7,08 (m, 9H, *m*-H<sub>Ar</sub> et *p*-H<sub>Ar</sub>) ; 1,78 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,4$  Hz) ; 1,58 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,2$  Hz) ; 1,41 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 4,9$  Hz) ; 1,23-1,39 (m, 8H, PCH<sub>2</sub>) ; 1,20 (m, 6H, PCH<sub>3</sub>) ; 1,15 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7,5$  Hz) ; 0,81 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 6,9$  Hz) ; 0,29 (d, 3H, PCH<sub>3</sub>,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 7,3$  Hz) ; -13,93 (m, 1H, FeH). **RMN  $^{31}\text{P}$  (162 MHz, THF-*d*8, 243 K) :** 64,4 (br, 1P) ; 62,0 (br, 1P) ; 60,8 (br, 1P) ; 53,4 (br, 1P).

**Analyse élémentaire pour C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>FeP<sub>4</sub>Si :** D'après les données DRX et RMN des monocristaux, la structure de **SiPh<sub>3</sub>** contient 0,4 ± 0,1 équiv. de toluène.

Calculée : C 60,30, H 7,90, N 0,00 ; Trouvée : C 60,51, H 8,08, N 0,05.

## Annexes

---

### Production scientifique

#### Articles :

1. Vincent Wowk, Alexis Bauer, Aleksa Radovic, Lise-Marie Chamoreau, Michael L. Neidig\*, Guillaume Lefèvre\* ; "Redox-divergent pathways driven by alkali cations in Fe-mediated C–H activations" ; soumis à *JACS Au* en août 2023
2. Vincent Wowk, Guillaume Lefèvre\* ; "The crucial and multifaceted roles of main-group cations and their salts in iron-mediated cross-couplings" ; *Dalton Trans.*, **2022**, vol. 51, pp. 10674–10680 ; doi.org/10.1039/D2DT00871H.
3. Vincent Wowk, Lidie Rousseau, Guillaume Lefèvre\* ; "Importance of Two-Electron Processes in Fe-Catalyzed Aryl-(hetero)aryl Cross-Couplings: Evidence of Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>II</sup> Couple Implication" ; *Organometallics*, **2021**, vol. 40, 19, pp. 3253–3266 ; doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00338.

#### Communications orales :

1. "Chemistry of Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>II</sup> Couple: Towards the Control of C–H and C–X Bond Activation" ; *séminaire i-CLeHS*, Paris, France, 8 juin **2023**.
2. "Importance of Two-Electron Processes in Fe-Catalyzed Aryl-(hetero)aryl Cross-Couplings: First Evidence of Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>II</sup> Couple Implication" ; *8<sup>th</sup> EuChemS Chemistry Congress*, Lisbon, Portugal, 28 août au 1 septembre **2022**.
3. "Importance of Two-Electron Processes in Fe-Catalyzed Aryl-(hetero)aryl Cross-Couplings" ; *25<sup>ème</sup> Journée de Chimie Organique et Chimie Organique Biologique de la Montagne-Ste-Geneviève*, Paris, France, 31 mai **2022**.

#### Communication par poster :

1. "Reactivity of a low-valent organoiron species towards main-group elemental hydrides and potential synthetic applications of the resulting iron(II) complexes in bond-activation reactions" ; *26<sup>ème</sup> Journée de Chimie Organique et Chimie Organique Biologique de la Montagne-Ste-Geneviève*, Paris, France, 6 juin **2023**.



Couverture intérieure : *Dalton Transactions*, 28 July 2022, Issue 28

Volume 51  
Number 28  
28 July 2022  
Pages 10625-10820

# Dalton Transactions

An international journal of inorganic chemistry  
[rsc.li/dalton](http://rsc.li/dalton)

The cover art depicts a series of molecular structures, including aromatic rings and complex organic frameworks, arranged in a line that recedes into the distance. Below these structures, a row of chemical symbols (Zn, Mg, Li, Mg, Zn, Na) is displayed, each accompanied by a small pyramid. The background is a dark, starry space with a green aurora-like glow.

Themed issue: New Talent: Europe

ISSN 1477-9226

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

**FRONTIER**  
Vincent Wovk and Guillaume Lefèvre  
The crucial and multifaceted roles of main-group cations  
and their salts in iron-mediated cross-couplings

## Références

---

- [1] L. Mond, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1891**, vol. 59, pp. 604–607.
- [2] L. Mond, C. Langer, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1891**, vol. 59, pp. 1090–1093.
- [3] M. Berthelot, *Compt. Rend.*, **1891**, vol. 112, pp. 1343–1349.
- [4] H. Reihlen, A. Gruhl, G. v. Heßling, O. Pfrenge, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1930**, vol. 482, pp. 161–182.
- [5] W. Hieber, F. Leutert, *Naturwissenschaften*, **1931**, vol. 19, pp. 360–361.
- [6] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, vol. 168, pp. 1039–1040.
- [7] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, vol. 74, pp. 2125–2126.
- [8] H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence, "Acetic Acid" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**.
- [9] R. L. Banks, G. C. Bailey, *I&EC Product Research and Development*, **1964**, vol. 3, pp. 170–173.
- [10] R. R. Schrock, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, vol. 96, pp. 5288–5290.
- [11] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. J. Mrowca, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, pp. 67–71.
- [12] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, vol. 98, pp. 2134–2143.
- [13] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, vol. 98, pp. 2143–2147.
- [14] J. Humphreys, R. Lan, S. Tao, "Advanced Energy and Sustainability Research", **2021**, vol. 2, pp. 2758–2781.
- [15] E. De Smit, B. M. Weckhuysen, *Chemical Society Reviews*, **2008**, vol. 37, pp. 2758–2781.
- [16] M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, vol. 63, pp. 2316–2320.
- [17] M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, vol. 93, pp. 1487–1489.
- [18] K. Tamao, K. Suminai, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, vol. 94, pp. 4374–4376.
- [19] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1972**, 144a.
- [20] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, **1972**, vol. 37, pp. 2320–2322.
- [21] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.*, **1977**, vol. 42, pp. 1821–1823.

## Références

- [22] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Letters*, **1979**, vol. 20, pp. 3437–3440.
- [23] P. T. Anastas, J. C. Warner, "Green Chemistry: Theory and Practice", Oxford University Press, New York, **1998**, pp. 30.
- [24] D'après *parlonssciences.ca*, consulté en mai 2023.
- [25] D'après *www.webelements.com*, consulté en juin 2023.
- [26] K. A. Gschneidner Jr., *Material Matters*, **2011**, vol. 6, pp. 2.
- [27] D'après *www.dailymetalprice.com*, consulté en juin 2023.
- [28] M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A. C. T. North, *Nature*, **1960**, vol. 185, pp. 416–422.
- [29] J.-L. Lafond, "Métabolisme du fer", *La Revue du Praticien*, vol. 50, n° 9, 1er mai **2000**, pp. 945–949.
- [30] D'après *monographs.iarc.who.int/list-of-classifications*, Sup 7, 49, 100C, consulté en juin 2023.
- [31] C. Ducoulombier-Crépineau, C. Feidt, G. Rychen, *Chemosphere*, **2007**, vol. 68, pp. 712–715.
- [32] M. Moldovan, S. Rauch, M. Gómez, M. Antonia Palacios, G. M. Morrison, *Water Research*, **2001**, vol. 35, pp. 4175–4183.
- [33] D. Benito-Garagorri, I. Lagoja, L. F. Veiros, K. A. Kirchner, *Dalton Trans.*, **2011**, vol. 40, pp. 4778–4792.
- [34] A. Fürstner, *ACS Cent. Sci.*, **2016**, vol. 2, pp. 778–789.
- [35] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, "The Mössbauer Effect", Springer, Dordrecht, **1971**, pp. 1–16.
- [36] P. Gülich, "Mössbauer Spectroscopy in Chemistry", Springer: Heidelberg, Berlin, **1975**, pp. 53–96.
- [37] B. Fultz, "Mössbauer Spectrometry", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, **2011**, pp. 1–22.
- [38] G. Cahiez, H. Avedissian, *Synthesis*, **1998**, 1998, pp. 1199–1205.
- [39] B. Åkesson, *World Health Organization*, **2001**, pp. 1–39.
- [40] G. Cahiez, G. Lefèvre, A. Moyeux, O. Guerret, E. Gayon, L. Guillonnet, N. Lefèvre, Q. Gu, E. Zhou, *Org. Lett.*, **2019**, vol. 21, pp. 2679–2683.
- [41] E. Gayon, G. Lefèvre, O. Guerret, A. Tintar, P. Chourreau, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2023**, vol. 19, pp. 158–166.
- [42] P. Chourreau, O. Guerret, L. Guillonnet, E. Gayon, G. Lefèvre, *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, pp. 4701–4706.

- [43] M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, vol. 126, pp. 3686–3687.
- [44] G. Cahiez, C. Duplais, A. Moyeux, *Org. Lett.*, **2007**, vol. 9, pp. 3253–3254.
- [45] A. Guérinot, S. Reymond, J. Cossy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, vol. 46, pp. 6521–6524.
- [46] T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, vol. 132, pp. 10674–10676.
- [47] R. B. Bedford, M. Huwe, M. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **2009**, pp. 600–602.
- [48] R. B. Bedford, E. Carter, P. M. Cogswell, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, vol. 52, pp. 1285–1288.
- [49] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.*, **2006**, vol. 71, pp. 1104–1110.
- [50] T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, vol. 129, pp. 9844–9845.
- [51] M. Guisan-Ceinos, F. Tato, E. Bunuel, P. Calle, D. Cárdenas, *J. Chem. Sci.*, **2013**, vol. 4, pp. 1098–1104.
- [52] M. Nakamura, S. Ito, K. Matsuo, E. Nakamura, *Synlett*, **2005**, 2005, pp. 1794–1798.
- [53] G. Dunet, P. Knochel, *Synlett*, **2006**, 2006, pp. 407–410.
- [54] H. M. O'Brien, M. Manzotti, R. D. Abrams, D. Elorriaga, H. A. Sparkes, S. A. Davis, R. B. Bedford, *Nat. Catal.*, **2018**, vol. 1, pp. 429–437.
- [55] R. Agata, S. Kawamura, K. Isozaki, M. Nakamura, *Chem. Lett.*, **2018**, vol. 48, pp. 238–241.
- [56] B. Scheiper, M. Bonnekessel, H. Krause, A. Fürstner, *J. Org. Chem.*, **2004**, vol. 69, pp. 3943–3949.
- [57] G. Cahiez, O. Gager, V. Habiak, *Synthesis*, **2008**, 2008, pp. 2636–2644.
- [58] B.-J. Li, L. Xu, Z.-H. Wu, B.-T. Guan, C.-L. Sun, B.-Q. Wang, Z.-J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, vol. 131, pp. 14656–14657.
- [59] C. C. Silveira, S. R. Mendes, L. Wolf, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, vol. 21, pp. 2138–2145.
- [60] J. Norinder, A. Matsumoto, N. Yoshikai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, vol. 130, pp. 5858–5859.
- [61] O. O. Ajani, M. O. Shomade, A. Edobor-Osoh, C. O. Ajanaku and A. O. Ajani, *The Open Organic Chemistry Journal*, **2015**, vol. 9, pp. 16–34.
- [62] Y. Nakao, T. Hiyama, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, vol. 40, pp. 4893–4901.
- [63] I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.*, **2015**, vol. 115, pp. 3170–3387.

## Références

- [64] K. G. Dongol, H. Koh, M. Sau, C. L. L. Chai, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, vol. 349, pp. 1015–1018.
- [65] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, vol. 124, pp. 13856–13863.
- [66] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.*, **2018**, vol. 118, pp. 2249–2295.
- [67] J. B. Dicciani, T. Diao, *Trends in Chemistry*, **2019**, vol. 1, pp. 830–844.
- [68] C. Cassani, G. Bergonzini, C.-J. Wallentin, *ACS Catal.*, **2016**, vol. 6, pp. 1640–1648.
- [69] R. S. Smith, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **1976**, vol. 41, pp. 502–509.
- [70] S. B. Muñoz III, S. L. Daifuku, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, vol. 138, pp. 7492–7495.
- [71] J. Kleimark, A. Hedström, P.-F. Larsson, C. Johansson, P.-O. Norrby, *ChemCatChem*, **2009**, vol. 1, pp. 152–161.
- [72] A. Hedström, E. Lindstedt, P.-O. Norrby, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2013**, vol. 748, pp. 51–55.
- [73] J. Kleimark, P.-F. Larsson, P. Emamy, A. Hedström, P.-O. Norrby, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, vol. 354, pp. 448–456.
- [74] A. Hedström, Z. Izakian, I. Vreto, C.-J. Wallentin, P.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.*, **2015**, vol. 21, pp. 5946–5953.
- [75] R. Schoch, W. Desens, T. Werner, M. Bauer, *Chemistry - A European Journal*, **2013**, vol. 19, pp. 15816–15821.
- [76] A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, vol. 130, pp. 8773–8787.
- [77] F. E. Zhurkin, M. D. Wodrich, X. Hu, *Organometallics*, **2017**, vol. 36, pp. 499–501.
- [78] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, vol. 8, pp. 342–347.
- [79] K. Jonas, L. Schieberstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1979**, vol. 18, pp. 549–550.
- [80] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, vol. 39, pp. 4610–4612.
- [81] R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, vol. 43, pp. 3955–3957.
- [82] B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, vol. 41, pp. 1500–1511.
- [83] B. D. Sherry, A. Fürstner, *Chem. Commun.*, **2009**, pp. 7116–7118.
- [84] Q. Ren, S. Guan, F. Jiang, J. Fang, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, vol. 117, pp. 756–764.

- [85] S. Gülaç, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, vol. 51, pp. 1357–1361.
- [86] Q. Ren, X. Shen, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2015**, vol. 31, pp. 852–858.
- [87] T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, B. Tchoubar, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1983**, vol. 244, pp. 265–272.
- [88] H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1978**, vol. 146, pp. 151–167.
- [89] G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, vol. 46, pp. 4364–4366.
- [90] T. Hatakeyama, Y. Yoshimoto, T. Gabriel, M. Nakamura, *Org. Lett.*, **2008**, vol. 10, pp. 5341–5344.
- [91] T. J. Korn, G. Cahiez, P. Knochel, Synlett, **2003**, 2003, pp. 1892–1894.
- [92] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, S. A. Davis, R. M. Frost, M. Hird, *Chem. Commun.*, **2006**, pp. 1398–1400.
- [93] C. Rangheard, C. de J. Fernández, P.-H. Phua, J. Hoorn, L. Lefort, J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, **2010**, vol. 39, pp. 8464–8471.
- [94] M. Clémancey, T. Cantat, G. Blondin, J.-M. Latour, P. Dorlet, G. Lefèvre, *Inorg. Chem.*, **2017**, vol. 56, pp. 3834–3848.
- [95] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, vol. 131, pp. 11949–11963.
- [96] W. Nam, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, vol. 40, pp. 522–531.
- [97] D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M. Nakamura, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, vol. 131, pp. 6078–6079.
- [98] S. K. Ghorai, M. Jin, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *Org. Lett.*, **2012**, vol. 14, pp. 1066–1069.
- [99] J. A. Przyojski, K. P. Veggeberg, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *ACS Catal.*, **2015**, vol. 5, pp. 5938–5946.
- [100] S. L. Daifuku, J. L. Kneebone, B. E. R. Snyder, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, vol. 137, pp. 11432–11444.
- [101] T. Hatakeyama, Y. Okada, Y. Yoshimoto, M. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, vol. 50, pp. 10973–10976.
- [102] N. Nakagawa, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *Chem. Lett.*, **2015**, vol. 44, pp. 486–488.
- [103] J. L. Kneebone, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, vol. 139, pp. 6988–7003.

## Références

- [104] Y. Liu, J. Xiao, L. Wang, Y. Song, L. Deng, *Organometallics*, **2015**, vol. 34, pp. 599–605.
- [105] M. Guisán-Ceinos, F. Tato, E. Buñuel, P. Calle, D. J. Cárdenas, *Chem. Sci.*, **2013**, vol. 4, pp. 1098–1104.
- [106] V. E. Fleischauer, S. B. Muñoz III, P. G. N. Neate, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *Chem. Sci.*, **2018**, vol. 9, pp. 1878–1891.
- [107] S. H. Carpenter, T. M. Baker, S. B. Muñoz III, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *Chem. Sci.*, **2018**, vol. 9, pp. 7931–7939.
- [108] C. J. Adams, R. B. Bedford, E. Carter, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, M. Huwe, M. Á. Cartes, S. M. Mansell, C. Mendoza, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, vol. 134, pp. 10333–10333.
- [109] F.-X. Felpin, S. Sengupta, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, vol. 48, pp. 1150–1193.
- [110] K. Tamao, A. Minato, N. Miyake, T. Matsuda, Y. Kiso, M. Kumada, *Chem. Lett.*, **1975**, vol. 4, pp. 133–136.
- [111] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *BCSJ*, **1976**, vol. 49, pp. 1958–1969.
- [112] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthetic Communications*, **1981**, vol. 11, pp. 513–519.
- [113] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, vol. 95, pp. 2457–2483.
- [114] T. Hiyama, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, vol. 653, pp. 58–61.
- [115] C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, vol. 351, pp. 3027–3043.
- [116] R. Milcent, F. Chau, "Chimie organique hétérocyclique : Structures fondamentales, chimie et biochimie des principaux composés naturels", EDP Sciences, **2003**, pp. 1–846.
- [117] J. Quintin, X. Franck, R. Hocquemiller, B. Figadère, *Tetrahedron Letters*, **2002**, vol. 43, pp. 3547–3549.
- [118] S. H. Kyne, G. Lefèvre, C. Ollivier, M. Petit, V. A. Ramis Cladera, L. Fensterbank, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, vol. 49, pp. 8501–8542.
- [119] W. Seidel, K.-J. Lattermann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1982**, vol. 488, pp. 69–74.
- [120] G. Lefevre, A. Jutand, *Chem. - Eur. J.*, **2014**, vol. 20, pp. 4796–4805.
- [121] L. Rousseau, C. Herrero, M. Clémancey, A. Imberdis, G. Blondin, G. Lefèvre, *Chem. - Eur. J.*, **2020**, vol. 26, pp. 2417–2428.

- [122] C.-L. Sun, H. Krause, A. Fürstner, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, vol. 356, pp. 1281–1291.
- [123] T. Hatakeyama, Y. Fujiwara, Y. Okada, T. Itoh, T. Hashimoto, S. Kawamura, K. Ogata, H. Takaya, M. Nakamura, *Chem. Lett.*, **2011**, vol. 40, pp. 1030–1032.
- [124] S. L. Daifuku, M. H. Al-Afyouni, B. E. R. Snyder, J. L. Kneebone, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, vol. 136, pp. 9132–9143.
- [125] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, vol. 36, pp. 255–263.
- [126] R. J. Enemaerke, T. B. Christensen, H. Jensen, K. Daasbjerg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, vol. 2, pp. 1620–1630.
- [127] C. Ji, D. G. Peters, E. R. Davidson, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, vol. 500, pp. 3–11.
- [128] C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, D. Zann, *Nouv. J. Chim.*, **1984**, vol. 8, pp. 107–116.
- [129] A. Muthukrishnan, M. V. Sangaranarayanan, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, vol. 156, pp. 23–28.
- [130] W. Wu, Q. Teng, Y. Chua, H. V. Huynh, H. A. Duong, *Organometallics*, **2017**, vol. 36, pp. 2293–2297.
- [131] H. Müller, W. Seidel, H. Görls, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1993**, vol. 445, pp. 133–136.
- [132] A. Klose, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, vol. 116, pp. 9123–9135.
- [133] M. Tachiya, *J. Phys. Chem.*, **1993**, vol. 97, pp. 5911–5916.
- [134] R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, P. M. Cogswell, M. F. Haddow, J. N. Harvey, D. M. Murphy, J. Nunn, C. H. Woodall, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, vol. 53, pp. 1804–1808.
- [135] E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.*, **2005**, vol. 44, pp. 3103–3111.
- [136] C. G. Werncke, J. Pfeiffer, I. Müller, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *Dalton Trans.*, **2019**, vol. 48, pp. 1757–1765.
- [137] L. Rousseau, N. Touati, L. Binet, P. Thuéry, G. Lefevre, *Inorg. Chem.*, **2021**, vol. 60, pp. 7991–7997.
- [138] D. H. Hill, M. A. Parvez, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, vol. 116, pp. 2889–2901.
- [139] D. A. Koch, B. J. Henne, D. E. Bartak, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, vol. 134, pp. 3062–3067.
- [140] T. Parchomyk, K. Koszinowski, *Chem. - Eur. J.*, **2016**, vol. 22, pp. 15609–15613.
- [141] G. Bauer, M. D. Wodrich, R. Scopelliti, X. Hu, *Organometallics*, **2015**, vol. 34, pp. 289–298.
- [142] F. A. Cotton, R. L. Luck, K. Son, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, vol. 179, pp. 11–15.



## Références

- [143] D'après [www.wiredchemist.com/data/hammett-sigma-constants](http://www.wiredchemist.com/data/hammett-sigma-constants), consulté en mai 2020.
- [144] R. Dalpozzo, G. Bartoli, *Curr. Org. Chem.*, **2005**, vol. 9, pp. 163–178.
- [145] M. L. Neidig, S. H. Carpenter, D. J. Curran, J. C. DeMuth, V. E. Fleischauer, T. E. Iannuzzi, P. G. N. Neate, J. D. Sears, N. J. Wolford, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, vol. 52, pp. 140–150.
- [146] P. G. N. Neate, M. D. Greenhalgh, W. W. Brennessel, S. P. Thomas, M. L. Neidig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, vol. 59, pp. 17070–17076.
- [147] L. Rousseau, E. Brémond, G. Lefèvre, *New J. Chem.*, **2018**, vol. 42, pp. 7612–7616.
- [148] S. Shekhar, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, vol. 126, pp. 13016–13027.
- [149] G. Mann, D. Baranano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, vol. 120, pp. 9205–9219.
- [150] P. L. Arrechea, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, vol. 138, pp. 12486–12493.
- [151] S. Rana, J. P. Biswas, S. Paul, A. Paik, D. Maiti, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, vol. 50, pp. 243–472.
- [152] S. Kawamura, K. Ishizuka, H. Takaya, M. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2010**, vol. 46, pp. 6054–6056.
- [153] S. Kawamura, R. Agata, M. Nakamura, *Org. Chem. Front.*, **2015**, vol. 2, pp. 1053–1058.
- [154] T. Hashimoto, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Org. Chem.*, **2012**, vol. 77, pp. 1168–1173.
- [155] R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, T. W. Carvell, P. M. Cogswell, T. Gallagher, J. N. Harvey, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, D. R. Pye, *Chem. - Eur. J.*, **2014**, vol. 20, pp. 7935–7938.
- [156] T. Hatakeyama, T. Hashimoto, K. K. A. D. S. Kathriarachchi, T. Zenmyo, H. Seike, M. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, vol. 51, pp. 8834–8837.
- [157] G. Wu, A. J. von Wangelin, *Nat. Catal.*, **2018**, vol. 1, pp. 377–378.
- [158] T. Iwamoto, C. Okuzono, L. Adak, M. Jin, M. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2019**, vol. 55, pp. 1128–1131.
- [159] H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, pp. 44–44.
- [160] M. P. Blake, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, vol. 133, pp. 15358–15361.
- [161] R. S. Sternal, T. J. Marks, *Organometallics*, **1987**, vol. 6, pp. 2621–2623.
- [162] P. L. Arnold, J. McMaster, S. T. Liddle, *Chem. Commun.*, **2009**, pp. 818–820.

- [163] L. E. Aleandri, B. Bogdanović, C. Dürr, D. J. Jones, J. Rozière, U. Wilczok, *Adv. Mater.*, **1996**, vol. 8, pp. 600–604.
- [164] L. E. Aleandri, B. Bogdanović, P. Bons, C. Dürr, A. Gaidies, T. Hartwig, S. C. Hockett, M. Lagarden, R. A. Brand, U. Wilczok, *Chem. Mater.*, **1995**, vol. 7, pp. 1153–1170.
- [165] A. Desaintjean, S. Belrhomari, L. Rousseau, G. Lefèvre, P. Knochel, *Org. Lett.*, **2019**, vol. 21, pp. 8684–8688.
- [166] S. B. Muñoz III, S. L. Daifuku, J. D. Sears, T. M. Baker, S. H. Carpenter, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, vol. 57, pp. 6496–6500.
- [167] J. D. Sears, S. B. Muñoz III, S. L. Daifuku, A. A. Shaps, S. H. Carpenter, W. W. Brennessel, M. L. Neidig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, vol. 58, pp. 2769–2773.
- [168] G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. V. Meurs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, vol. 126, pp. 10701–10712.
- [169] A. M. Messinis, S. L. J. Luckham, P. P. Wells, D. Gianolio, E. K. Gibson, H. M. O'Brien, H. A. Sparkes, S. A. Davis, J. Callison, D. Elorriaga, O. Hernandez-Fajardo, R. B. Bedford, *Nat. Catal.*, **2019**, vol. 2, pp. 123–133.
- [170] R. B. Bedford, P. B. Brenner, D. Elorriaga, J. N. Harvey, J. Nunn, *Dalton Trans.*, **2016**, vol. 45, pp. 15811–15817.
- [171] H. Tinnermann, S. Sung, D. Csókás, Z. H. Toh, C. Fraser, R. D. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, vol. 143, pp. 10700–10708.
- [172] V. Wowk, L. Rousseau, G. Lefèvre, *Organometallics*, **2021**, vol. 40, pp. 3253–3266.
- [173] R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Rev.*, **2017**, vol. 117, pp. 9086–9139.
- [174] T. Gensch, M. N. Hopkinson, F. Glorius, J. Wencel-Delord, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, vol. 45, pp. 2900–2936.
- [175] R. B. Bedford, P. B. Brenner, *Topics in Organometallic Chemistry*, **2015**, vol. 50, pp. 19–46.
- [176] E. Zhou, P. Chourreau, N. Lefèvre, M. Ahr, L. Rousseau, C. Herrero, E. Gayon, G. Cahiez, G. Lefèvre, *ACS Org. Inorg. Au*, **2022**, vol. 2, pp. 359–369.
- [177] S. H. Carpenter, M. L. Neidig, *Isr. J. Chem.*, **2017**, vol. 57, pp. 1106–1116.
- [178] M. L. Neidig, S. H. Carpenter, D. J. Curran, J. C. DeMuth, V. E. Fleischauer, T. E. Iannuzzi, P. G. N. Neate, J. D. Sears, N. J. Wolford, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, vol. 52, pp. 140–150.
- [179] S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, vol. 48, pp. 9717–9720.

## Références

- [180] T. E. Boddie, S. H. Carpenter, T. M. Baker, J. C. DeMuth, G. Cera, W. W. Brennessel, L. Ackermann, M. L. Neidig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, vol. 141, pp. 12338–12345.
- [181] L. C. H. Maddock, M. Mu, A. R. Kennedy, M. García-Melchor, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, vol. 60, pp. 15296–15301.
- [182] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, vol. 104, pp. 352–354.
- [183] J. K. Hoyano, W. A. H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, vol. 104, pp. 3723–3275.
- [184] G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, vol. 90, pp. 2278–2281.
- [185] S. D. Ittel, C. A. Tolman, P. J. Krusic, A. D. English, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.*, **1978**, vol. 17, pp. 3432–3438.
- [186] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, vol. 100, pp. 4080–4089.
- [187] S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, vol. 100, pp. 7577–7585.
- [188] C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, vol. 101, pp. 1742–1751.
- [189] H. Azizian, R. H. Morris, *Inorg. Chem.*, **1983**, vol. 22, pp. 6–9.
- [190] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, vol. 108, pp. 7433–7434.
- [191] M. K. Whittlesey, R. J. Mawby, R. Osman, R. N. Perutz, L. D. Field, M. P. Wilkinson, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, vol. 115, pp. 8627–8637.
- [192] P. M. Jurd, H. L. Li, M. Bhadbhade, J. D. Watson, L. D. Field, *J. Organomet. Chem.*, **2022**, vol. 961, pp. 1–11.
- [193] L. Britton, J. H. Docherty, J. Sklyaruk, J. Cooney, G. S. Nichol, A. P. Dominey, S. P. Thomas, *Chem. Sci.*, **2022**, vol. 13, pp. 10291–10298.
- [194] M. V. Baker, L. D. Field, *Organometallics*, **1986**, vol. 5, pp. 821–823.
- [195] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, vol. 109, pp. 2825–2826.
- [196] L. D. Field, A. V. George, B. A. Messerle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, pp. 1339–1341.
- [197] T. Dombray, C. G. Werncke, S. Jiang, M. Grellier, L. Vendier, S. Bontemps, J.-B. Sortais, S. Sabo-Etienne, C. Darcel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, vol. 137, pp. 4062–4065.
- [198] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1977**, vol. 110, pp. 2200–2212.

- [199] H. H. Karsch, *Chem. Ber.*, **1977**, vol. 110, pp. 2699–2711.
- [200] S. Camadanli, R. Beck, U. Flörke, H.-F. Klein, *Organometallics*, **2009**, vol. 28, pp. 2300–2310.
- [201] N. Kimura, T. Kochi, F. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, vol. 139, pp. 14849–14852.
- [202] A. M. Messinis, L. H. Finger, L. Hu, L. Ackermann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, vol. 142, pp. 13102–13111.
- [203] N. Kimura, S. Katta, Y. Kitazawa, T. Kochi, F. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, vol. 143, pp. 4543–4549.
- [204] J. Chatt, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, **1961**, pp. 5507–5511.
- [205] G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, pp. 1339–1348.
- [206] L. C. H. Maddock, T. Cadenbach, A. R. Kennedy, I. Borilovic, G. Aromí, E. Hevia, *Inorg. Chem.*, **2015**, vol. 54, pp. 9201–9210.
- [207] E. Salanouve, G. Bouzemame, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *Chem. Eur. J.*, **2014**, vol. 20, pp. 4754–4761.
- [208] D. Yang, H. Yi, H. Chen, X. Qi, Y. Lan, C.-W. Pao, J.-F. Lee, H. Zhang, Y.-H. Chen, A. Lei, *Faraday Discuss.*, **2019**, vol. 220, pp. 105–112.
- [209] R. H. Crabtree, *"The Organometallic Chemistry of the Transition Metals"*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, **2005**, pp. 1–52.
- [210] L. Liu, M. C. Aguilera, W. Lee, C. R. Youshaw, M. L. Neidig, O. Gutierrez, *Science*, **2021**, vol. 374, pp. 432–439.
- [211] A. Eichhöfer, Y. Lan, V. Mereacre, T. Bodenstein, F. Weigend, *Inorg. Chem.*, **2014**, vol. 53, pp. 1962–1974.
- [212] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *"Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications"*, Springer: Heidelberg, Berlin, **2011**, pp. 1–581.
- [213] R. H. Herber, R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, vol. 86, pp. 301–302.
- [214] R. J. Bowen, M. A. Fernandes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, pp. 3253–3259.
- [215] M. Carravetta, M. Concistre, W. Levason, G. Reid, W. Zhang, *Chem. Commun.*, **2015**, vol. 51, pp. 9555–9558.

## Références

- [216] P.-H. Lin, N. C. Smythe, S. I. Gorelsky, S. Maguire, N. J. Henson, I. Korobkov, B. L. Scott, J. C. Gordon, R. T. Baker, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, vol. 133, pp. 15806–15809.
- [217] M. Uchiyama, Y. Matsumoto, S. Nakamura, T. Ohwada, N. Kobayashi, N. Yamashita, A. Matsumiya, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, vol. 126, pp. 8755–8759.
- [218] Y. Cheng, X. Gu, P. Li, *Org. Lett.*, **2013**, vol. 15, pp. 2664–2667.
- [219] G. B. Boursalian, W. S. Ham, A. R. Mazzotti, T. Ritter, *Nature Chemistry*, **2016**, vol. 8, pp. 810–815.
- [220] K. Shen, Y. Fu, J.-N. Li, L. Liu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron*, **2007**, vol. 63, pp. 1568–1576.
- [221] J. D. Bell, J. A. Murphy, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, vol. 50, pp. 9540–9685.
- [222] L. M. Culberson, A. Sanov, *The Journal of Chemical Physics*, **2011**, vol. 134, pp. 204306.
- [223] M. Uzelac, K. Yuan, G. S. Nichol, M. J. Ingleson, *Dalton Trans.*, **2021**, vol. 50, pp. 14018–14026.
- [224] J. H. Docherty, J. Peng, A. P. Dominey, S. P. Thomas, *Nat Chem.*, **2017**, vol. 6, pp. 595–600.
- [225] A. Tortajada, E. Hevia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, vol. 144, pp. 20237–20242.
- [226] A. Kaithal, B. Chatterjee, C. Gunanathan, *Org. Lett.*, **2016**, vol. 18, pp. 3402–3405.
- [227] I. A. I. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.*, **2010**, vol. 110, pp. 890–931.
- [228] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, vol. 45, pp. 864.
- [229] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.*, **1957**, vol. 22, pp. 1137–1138.
- [230] D. G. Hall, "*Boronic Acids-Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*", Wiley-VCH: Weinheim, 2<sup>nd</sup> ed., Germany, **2011**.
- [231] V. M. Dembitsky, A. A. Al Quntar, M. Srebnik, *Chem. Rev.*, **2011**, vol. 111, pp. 209–237.
- [232] L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder, *Chem. Sci.*, **2017**, vol. 8, pp. 846–863.
- [233] A. M. Muzafarov, "*Silicon Polymers*", Springer: Heidelberg, Berlin, **2011**, pp. 1–231.
- [234] Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.*, **2015**, vol. 5, pp. 20603–20616.
- [235] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, vol. 69, pp. 188.
- [236] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, vol. 53, pp. 918–920.
- [237] S. Kumar Bose, L. Mao, L. Kuehn, U. Radius, J. Nekvinda, W. L. Santos, S. A. Westcott, P. G. Steel, T. B. Marder, *Chem. Rev.*, **2021**, vol. 121, pp. 13238–13341.

- [238] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.*, **1998**, vol. 98, pp. 2685–2722.
- [239] F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, vol. 115, pp. 4908–4909.
- [240] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics*, **1996**, vol. 15, pp. 400–407.
- [241] T. J. Mazzacano, N. P. Mankad, *Chem. Commun.*, **2015**, vol. 51, pp. 5379–5382.
- [242] C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.*, **2015**, vol. 115, pp. 8946–8975.
- [243] Y. Sunada, H. Tsutsumi, K. Shigeta, R. Yoshida, T. Hashimoto, H. Nagashima, *Dalton Trans.*, **2013**, vol. 42, pp. 16687–16692.
- [244] Y. Sunada, H. Soejima, H. Nagashima, *Organometallics*, **2014**, vol. 33, pp. 5936–5939.
- [245] J. Ito, S. Hosokawa, H. B. Khalid, H. Nishiyama, *Organometallics*, **2015**, vol. 34, pp. 1377–1383.
- [246] T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, **1956**, vol. 43, pp. 129–129.
- [247] G. Schmid, E. Welz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, vol. 16, pp. 785–786.
- [248] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.*, **1999**, vol. 99, pp. 175–292.
- [249] H. Ogino, *Chem. Record*, **2002**, vol. 2, pp. 291–306.
- [250] M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.*, **2003**, pp. 493–506.
- [251] T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, vol. 636, pp. 17–25.
- [252] B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, vol. 1, pp. 134–148.
- [253] S. Raoufmoghaddam, Y.-P. Zhou, Y. Wang, M. Driess, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, vol. 829, pp. 2–10.
- [254] M. Knorr, U. Schubert, *Transition Met. Chem.*, **1986**, vol. 11, pp. 268–271.
- [255] M. Knorr, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, vol. 365, pp. 151–161.
- [256] U. Schubert, M. Knorr, *Inorg. Chem.*, **1989**, vol. 28, pp. 1765–1766.
- [257] R. S. Simons, C. A. Tessier, *Organometallics*, **1996**, vol. 15, pp. 2604–2610.
- [258] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.*, **2006**, vol. 45, pp. 7252–7260.
- [259] Y. Ohki, T. Kojima, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics*, **2001**, vol. 20, pp. 2654–2656.
- [260] V. S. Asirvatham, Z. Yao, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, vol. 116, pp. 5493–5494.

## Références

- [261] Z. Yao, K. J. Klabunde, A. S. Asirvatham, *Inorg. Chem.*, **1995**, vol. 34, pp. 5289–5294.
- [262] Z. Yao, K. J. Klabunde, *Organometallics*, **1995**, vol. 14, pp. 5013–5014.
- [263] S. Gilbert, M. Knorr, S. Mock, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, vol. 480, pp. 241–254.
- [264] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, vol. 126, pp. 13794–13807.
- [265] C. M. Thomas, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, vol. 45, pp. 776–780.
- [266] D. V. Gutsulyak, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, vol. 130, pp. 3732–3733.
- [267] S. Sinhababu, M. R. Radzhabov, J. Telser, N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, vol. 144, pp. 3210–3221.
- [268] N. Gorgas, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, vol. 144, pp. 8770–8777.
- [269] P. M. Jurd, H. L. Li, M. Bhadbhade, J. D. Watson, L. D. Field, *J. Organomet. Chem.*, **2022**, vol. 961, 122252.
- [270] A. Rodger, B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.*, **1988**, vol. 27, pp. 3061–3062.
- [271] J. S. Price, D. J. H. Emslie, J. F. Britten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, vol. 56, pp. 6223–6227.
- [272] J. S. Price, D. J. H. Emslie, I. Vargas-Baca, J. F. Britten, *Organometallics*, **2018**, vol. 37, pp. 3010–3023.
- [273] J. S. Price, D. J. H. Emslie, B. Berno, *Organometallics*, **2019**, vol. 38, pp. 2347–2362.
- [274] J. S. Price, D. J. H. Emslie, *Organometallics*, **2020**, vol. 39, pp. 4618–4628.
- [275] J. S. Price, D. J. H. Emslie, *Polyhedron*, **2021**, vol. 206, 115326.
- [276] A. F. Holleman, N. Wiberg, "Anorganische Chemie – Band 1: Grundlagen Und Hauptgruppenelemente", De Gruyter, Berlin, Boston, **2016**.
- [277] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, vol. 21, pp. 120–128.
- [278] R. A. Henderson, *Transition Met. Chem.*, **1988**, vol. 13, pp. 474–480.
- [279] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, vol. 23, pp. 95–101.
- [280] P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, vol. 121, pp. 155–284.
- [281] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.*, **1993**, vol. 93, pp. 913–926.
- [282] H. Tobita, A. Matsuda, H. Hashimoto, K. Ueno, H. Ogino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, vol. 43, pp. 221–224.

- [283] Q. Fan, Q. Li, X. Qi, X. Du, S. Ren, X. Li, O. Fuhr, H. Sun, *Zeitschr. Anorg. Allg. Chem.*, **2022**, vol. 648.
- [284] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.*, **2002**, pp. 856–857.
- [285] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, pp. 3851–3858.
- [286] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, vol. 125, pp. 6356–6357.
- [287] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics*, **2004**, vol. 23, pp. 2911–2926.
- [288] D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, vol. 44, pp. 7457–7460.
- [289] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics*, **2009**, vol. 28, pp. 2947–2960.
- [290] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, vol. 51, pp. 7839–7842.
- [291] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.*, **2012**, vol. 48, pp. 2701–2703.
- [292] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, vol. 42, pp. 3197–3208.
- [293] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, F. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, vol. 136, pp. 9560–9563.
- [294] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, B. Wennemann, Q. Ye, *Chem. Commun.*, **2015**, vol. 51, pp. 15465–15468.
- [295] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2013**.
- [296] M. Swart, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Mol. Phys.*, **2004**, vol. 102, pp. 2467–2474.
- [297] M. Swart, A. R. Groenhof, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, vol. 108, pp. 5479–5483.
- [298] M. Swart, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, vol. 4, pp. 2057–2066.
- [299] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **1981**, vol. 55, pp. 117–129.
- [300] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **2006**, vol. 124, No. 094107.
- [301] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, vol. 42, pp. 339–341.



- [302] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A Found. Adv.*, **2015**, vol. 71, pp. 3–8.
- [303] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.*, **2015**, vol. 71, pp. 3–8.
- [304] C.-T. Yang, Z.-Q. Zhang, Y.-C. Liu, L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, vol. 50, pp. 3904–3907.
- [305] K. Chen, W. Chen, X. Yi, W. Chen, M. Liu, H. Wu, *Chem. Commun.*, **2019**, vol. 55, pp. 9287–9290.
- [306] T. Scherpf, H. Steinert, A. Großjohann, K. Dilchert, J. Tappen, I. Rodstein, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, vol. 59, pp. 20596–20603.
- [307] D. M. Ottmers, H. F. Rase, *Carbon*, **1966**, vol. 4, pp. 125–127.
- [308] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams\_Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma,, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, **2016**.

## RÉSUMÉ

---

Au cours des vingt-cinq dernières années, le fer s'est imposé comme un métal pertinent en catalyse, de par sa faible toxicité et son prix attractif par rapport aux autres métaux. Si sa large gamme de degrés d'oxydation et d'états de spin lui confère une réactivité et un potentiel inégalé pour les réactions de couplage, c'est cette même réactivité impressionnante qui paradoxalement rend son exploitation difficile et parfois complexe en tant que catalyseur.

Les travaux de cette thèse de doctorat s'intéressent à l'identification et l'implication des degrés d'oxydation actifs du fer en catalyse via une étude expérimentale et théorique impliquant le couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  pour la première fois lors du couplage croisé ferrocatalysé aryle-(hétéro)aryle. La deuxième partie vise à questionner le devenir et le rôle bénéfique des contre-cations métalliques bien trop souvent mis de côté au cours des transformations catalysées par le fer. Elle décrit en détails la mise en évidence du rôle des cations alcalins comme additifs lors des réactions d'activation C-H ferrocatalysées avec un focus sur le couplage déshydrogénant et l'échange isotopique de l'hydrogène. La dernière partie de ce manuscrit expose la réactivité d'un complexe de  $\text{Fe}^0$  vis-à-vis de substrats organiques pour la synthèse de nouveaux complexes associant le fer et des éléments des groupes 13 et 14 (B et Si). Ces travaux impliquent l'utilisation de techniques d'analyses variées (spectroscopies RMN et Mössbauer, DRX...) ainsi que des modélisations théoriques par calculs DFT pour permettre de proposer ces hypothèses sur les mécanismes réactionnels impliqués.

## MOTS CLÉS

---

Fer – Catalyse – Couplages croisés – Contre-cations – Activation C-H – Mécanismes

## ABSTRACT

---

Over the last twenty-five years, iron has established itself as a relevant metal in catalysis, due to its low toxicity and its attractive price compared to other metals. If its wide range of oxidation and spin states leads to an and unequaled potential for coupling reactions, it is this same impressive reactivity which paradoxically makes its exploitation difficult and rather obscure as a catalyst.

The work of this doctoral thesis focuses on the identification and implication of the active oxidation states of iron in catalysis via an experimental and theoretical study involving the  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$  couple for the first time in iron-catalyzed aryl-(hetero)aryl cross-coupling reaction. The second part aims to question the fate and beneficial role of metallic counteranions that are all too often put aside during iron-catalysed reactions. It describes in detail the demonstration of the role of alkaline cations as an additive in iron-catalyzed C-H activation reactions with a focus on reductive dehydrocoupling and hydrogen isotope exchange. The last part of this manuscript exposes the reactivity of a  $\text{Fe}^0$  complex towards organic substrates for the synthesis of new complexes associating iron and elements of groups 13 and 14 (B and Si). This work involves the use of various analysis techniques (NMR and Mössbauer spectroscopies, XRD...) as well as theoretical modeling using DFT calculations to sustain these hypotheses on the reaction mechanisms involved.

## KEYWORDS

---

Iron – Catalysis – Cross-coupling – Counteranions – C-H activation – Mechanisms

