



**HAL**  
open science

# Synthèse de nouveaux ligands tripodes et de leurs complexes de coordination pour l'activation de petites molécules

Alicia Aloisi

► **To cite this version:**

Alicia Aloisi. Synthèse de nouveaux ligands tripodes et de leurs complexes de coordination pour l'activation de petites molécules. Chimie de coordination. Université Paris-Saclay, 2018. Français. NNT : 2018SACLS360 . tel-01945762

**HAL Id: tel-01945762**

**<https://theses.hal.science/tel-01945762>**

Submitted on 5 Dec 2018

**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.

# Synthèse de nouveaux ligands tripodes et de leurs complexes de coordination pour l'activation de petites molécules

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à Université Paris-Sud

Ecole doctorale n°571 Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et  
Biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 01/10/2018, par

**ALICIA ALOISI**

Composition du Jury :

**Corinne Gosmini**

Directrice de Recherche CNRS, Ecole Polytechnique

Présidente

**Jean-Luc Renaud**

Professeur des Universités, ENSICAEN-Université de Caen

Rapporteur

**Abderrahmane Amgoune**

Professeur des Universités, Université Claude Bernard, Lyon 1

Rapporteur

**Alessandra Quadrelli**

Directrice de Recherche CNRS, CPE Lyon

Examineur

**Aicha El Khamlichi**

Ingénieure de Recherche, ADEME, Angers

Examineur

**Thibault Cantat**

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette

Directeur de thèse

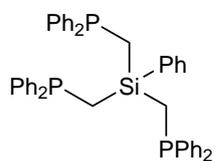
**Jean-Claude Berthet**

Ingénieur de Recherche, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette

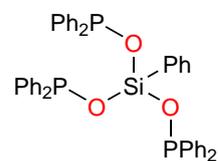
Co-directeur de thèse



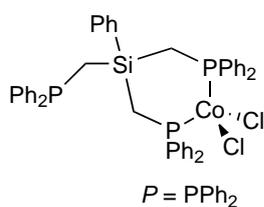
## Imagier des composés récurrents



**II-6a**

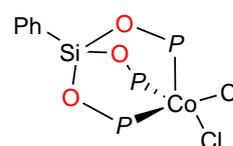


**II-6a**



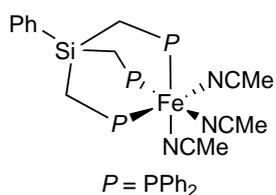
$P = PPh_2$

**II-7a**



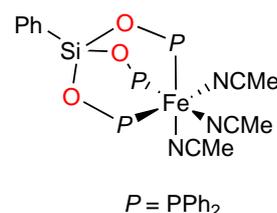
$P = PPh_2$

**II-7b**



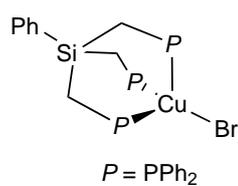
$P = PPh_2$

**II-8b**



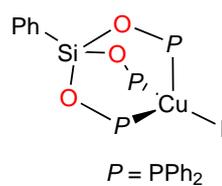
$P = PPh_2$

**II-8b**



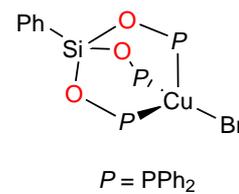
$P = PPh_2$

**II-9a**



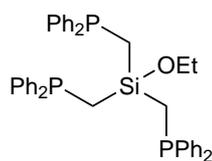
$P = PPh_2$

**II-9b**

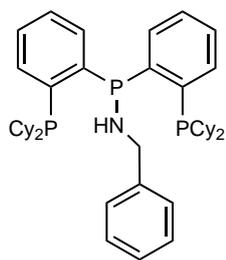


$P = PPh_2$

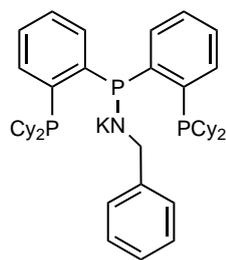
**II-9c**



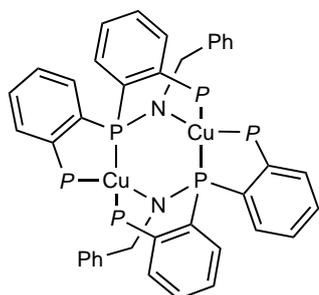
**III-1**



IV-1H

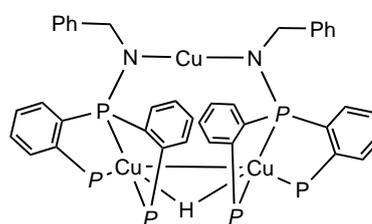


IV-1K



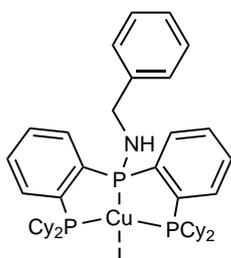
$P = \text{PCy}_2$

IV-11

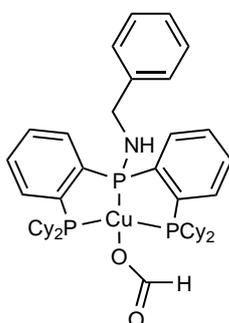


$P = \text{PCy}_2$

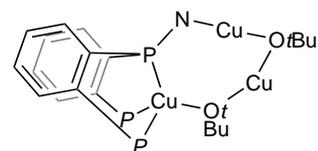
IV-12



IV-9

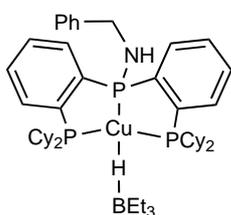


IV-16

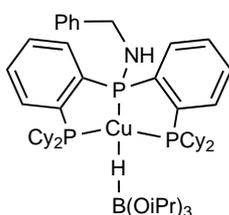


$P = \text{PCy}_2$

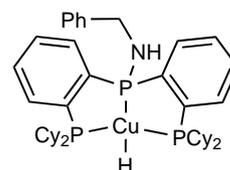
IV-14



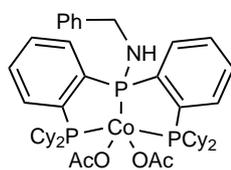
IV-15



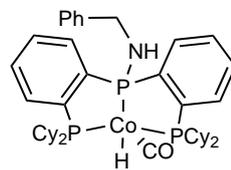
IV-17



IV-18



V-3



V-4

## Avant-propos

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Energie (LCMCE) sous la direction du Dr. Thibault Cantat et du Dr. Jean-Claude Berthet. Elle a été co-financée par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives). Les deux parties de ce manuscrit peuvent être lues séparément. Les références bibliographiques sont numérotées par chapitre.

## Liste des travaux publiés

A. Aloisi, J.-C. Berthet, C. Genre, P. Thuéry, T. Cantat, Complexes of the tripodal phosphine ligands  $\text{PhSi}(\text{XPPH}_2)_3$  ( $\text{X} = \text{CH}_2, \text{O}$ ) : synthesis, structure and catalytic activity in the hydroboration of  $\text{CO}_2$ , *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 14774

A. Aloisi, E. Nicolas, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat,  $\text{H}_2$  Activation at Copper for the Synthesis of Hydride Complexes, Manuscrit en préparation



## Remerciements

Je voudrais tout d'abord exprimer ma gratitude à M. Jean-Luc Renaud et à M. Abderrahmane Amgoune pour avoir accepté d'être rapporteurs du manuscrit de cette thèse, ainsi que Mme Corinne Gosmini et Mme Alessandra Quadrelli pour avoir été examinatrices de mon jury. Je vous remercie également pour la discussion très intéressante que nous avons eue lors de ma soutenance.

Je tiens aussi à remercier Aïcha El Khamlichi, mon encadrante à l'ADEME, pour m'avoir permis d'élargir mes horizons et aidée à remettre ma thèse dans un contexte plus large.

On sait à quel point notre environnement nous touche et à ce titre le LCMCE n'échappe pas à la règle. Je remercie mes deux directeurs de thèse : Thibault Cantat et Jean-Claude Berthet. Thibault, tu as su exercer mon regard critique et tu m'as indiqué la voie du journalisme quand je manquais de repère. Je t'en remercie. Jean-Claude tu m'as appris comment manipuler dans un laboratoire. Ton travail et ta détermination ont été admirables pendant ces trois ans. Caroline et Guillaume, on pouvait toujours compter sur vous pour discuter de science, de féminisme, de jeux vidéo ou de *Friends*. Votre ouverture et votre gentillesse ont été précieuses. Pierre Thuéry, le célèbre cristallographe du labo, merci pour la résolution de toutes mes structures même si mes cristaux n'étaient pas toujours très beaux ! Emmanuel je t'ai rencontré tu étais post-doc, je pars tu es permanent. Tu m'as appris énormément de choses, de la chimie du phosphore, de l'organométallique et des calculs pour ne citer que ça ! Même si "on ne devient pas ami avec ses collègues de travail" j'ai adoré travailler avec toi. Ta pédagogie et ton écoute ont beaucoup compté pour moi.

Evidemment le LCMCE n'est pas composé que de permanents, que serait un labo sans ses étudiants ! Merci à tous ceux que j'ai pu croisé : Enguerrand, Xavier, Elias, Guillaume, Solène, Niklas, Alessandro, Joëlle, Clément, Lucile, Alexia, Tawfiq, Louis, Arnaud, Timothé, Lidie, Louise et Aurélien.

Alexia, nos discussions pendant le midi ont égayé ces pauses. Les triplés vous avez rythmé ma troisième avec vos blagues et vos soirées. Plus particulièrement, Lidie ta bonne humeur et ton optimisme ont permis d'adoucir mon quotidien. Je souhaite aussi remercier Tawfiq avec qui on discutait de tout et surtout pas de chimie ! Merci Arnaud pour nos analyses rugbystiques et les autres papotages... Mon envie de voyage s'est renforcé grâce à nos discussions, Timothé, et n'oublions pas nos investissements pour financer tout ça !

Joëlle, je crois que ces pages ne suffiraient pas pour te remercier. Tu as relu mes posters, mes présentations, tu m'as conseillée, soutenue, épaulée. Les rires, les pleurs, les

discussions plus ou moins sérieuses. Ma thèse n'aurait pas été la même sans toi.

Il est temps de remercier le labo d'à côté! Le LIONS... Merci à Elodie et Valérie pour l'ICP-MS. Pierre, Noémie, Rémy nos sorties étaient inoubliables et pouvoir parler de nos labos respectifs était particulièrement agréable. Alexy, de la même année que moi tu m'as toujours compris et soutenue. Je me rappelle d'une de tes phrases qui résume tout. "On a fait deux thèses chacun en trois ans, c'était pas facile." Merci pour tout. Je te souhaite tout le courage possible pour la suite.

Je veux aussi remercier ma famille. Je me contente de quelques qualités par personne sinon j'ai aussi de quoi écrire une autre thèse. Papi Pierre, merci de m'avoir donné le goût de la science, tu es mon premier modèle scientifique. Mamie, tu m'as inculqué la valeur du travail, sans ça cette thèse n'aurait pas pu être réalisée. Papi Jean tu me rappelles d'où je viens et les racines ont une importance capitale quand on s'enfonce profondément en science. Boudoush, Anthoch, vous ne compreniez pas de quoi je parlais mais vous m'écoutez toujours. Les moments ensemble étaient une bouffée d'air frais au milieu de ces trois ans. Maman et Papa je suis incapable d'écrire ici tout ce que vous m'avez apporté mais je vous remercie d'avoir été là pour moi quand j'en avais besoin. Merci aussi de me soutenir dans mes nouveaux choix de carrière.

Steph (et Iscaly, le chaton de la douceur) merci pour tout. Tu m'as supportée pendant trois ans, tu m'as aidée au quotidien, tu n'as jamais douté de moi et cette confiance dans tes yeux était une source d'inspiration. Tu as toute ma gratitude. Si l'aventure te tente j'aimerais continuer encore longtemps avec toi.



## Abréviations et sigles utilisés

<b>DFT</b>	Density Functional Theory, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
<b>HOMO</b>	High Occupied Molecular Orbital, Orbitale moléculaire la plus haute occupée
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Orbitale moléculaire la plus basse vacante
<b>ORTEP</b>	Oak-Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>TMS</b>	Triméthylsilyle
<b>TOF</b>	TurnOver Frequency
<b>TON</b>	TurnOver Number
<b>TMM</b>	Triméthylèneméthane
<b>triphos</b>	1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyl)éthane
<b>9-BBN</b>	9-Borabicyclo[3.3.1]nonane
<b>dmpe</b>	1,2-bis(diméthylphosphino)éthane
<b>dppe</b>	1,2-(diphénylphosphino)éthane
<b>ppm/ppb</b>	partie par million/milliard
<b>PC</b>	Carbonate de Propylène
<b>DMOA</b>	N,N-diméthyl-octylamine
<b>TMM</b>	Triméthylèneméthane
<b>PEHA</b>	Pentaéthylènehexamine
<b>PPN</b>	ligand coordonné par deux atomes de phosphore et un atome d'azote
<b>ICP-MS</b>	spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif
<b>BCP</b>	Bond Critical Point, point critique de liaison
<b>CP</b>	Point Critique
<b>GP</b>	Gradient Path, chemin de gradient
<b>Cp*</b>	$C_5Me_5^-$
<b>PP3</b>	tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine
<b>iPr</b>	isopropyl
<b>OTf</b>	triflate = $CF_3SO_3^-$

<b>DMF</b>	N,N-diméthylformamide
<b>DMSO</b>	diméthylsulfoxyde
<b>DBU</b>	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
<b>Base de Verkade</b>	2,8,9-triisopropyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-bicyclo[3.3.3]undecane
<b>IMes</b>	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium
<b>RWGS</b>	Reverse Water Gas Shift, réaction inverse du gaz à l'eau
<b>HNTf<sub>2</sub></b>	acide trifluorométhanesulfonique, F <sub>3</sub> CSO <sub>3</sub> H
<b>LCMCE</b>	Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Energie
<b>ADEME</b>	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
<b>GES</b>	Gaz à Effet de Serre
<b>DoE</b>	Department of Energy, Département de l'énergie américain
<b>syngas</b>	gaz de synthèse
<b>macho</b>	bis(2-di-isopropylphosphinoéthyl)amine
<b>dme</b>	diméthyl éther
<b>NMP</b>	N-Méthylpyrrolidine
<b>MSA</b>	acide méthylsulfonique
<b>Ph</b>	Phényl
<b>TMEDA</b>	Tétraméthyléthylènediamine
<b>NHC</b>	N-Heterocyclic Carbene
<b>TBD</b>	triazabicyclodécène
<b>Bpin</b>	pinacolborane
<b>COD</b>	Cyclooctadiène
<b>tBu</b>	tertiobutyl
<b>PMHS</b>	Poly(méthylhydrosiloxane)
<b>CSD</b>	Cambridge Structural Database
<b>DRX</b>	Diffraction aux Rayons X



---

# Table des matières

---

Avant-propos . . . . .	i
Liste des travaux publiés . . . . .	i
Remerciements . . . . .	iii
Abréviations et sigles utilisés . . . . .	v
<b>Table des matières</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Activation des petites molécules CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, acide formique et méthanol dans un contexte énergétique</b>	<b>3</b>
1.1 Contexte . . . . .	5
1.2 Description des molécules mises en jeu dans les problématiques énergétiques et de la thermodynamique des réactions associées . . . . .	10
1.3 Descriptions de catalyseurs de réaction permettant le stockage de H <sub>2</sub> et la production de syngas . . . . .	13
1.4 Présentation des travaux effectués au cours de la thèse . . . . .	25
1.5 Bibliographie . . . . .	28
<b>Synthèse et complexation de ligands triphos silylés</b>	<b>33</b>
<b>2 Synthèse de ligands triphos silylés et activités catalytiques des complexes associés en hydroboration du CO<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
2.1 Introduction . . . . .	37

2.2	Synthèse des ligands triphos silylés et leur coordination sur du Fer(II), du Cobalt(II) et du Cuivre(I) . . . . .	50
2.3	Activité catalytique des complexes synthétisés en hydroboration du CO <sub>2</sub>	58
2.4	Conclusion . . . . .	61
2.5	Bibliographie . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Greffage d'un complexe de ruthénium sur silice grâce à un ligand triphos silylé</b>	<b>67</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Synthèse du ligand (EtO)Si(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	72
3.3	Greffage du ligand et du complexe sur silice . . . . .	74
3.4	Tests préliminaires du complexe greffé en catalyse de dismutation de l'acide formique . . . . .	75
3.5	Conclusion et perspectives . . . . .	76
3.6	Bibliographie . . . . .	78
	<b>Synthèse et complexation d'un ligand participatif</b>	<b>81</b>
<b>4</b>	<b>Activation de H<sub>2</sub> avec un complexe de cuivre coordiné par un ligand participatif</b>	<b>83</b>
4.1	Introduction . . . . .	85
4.2	Synthèse du ligand tripode participatif . . . . .	100
4.3	Coordination du ligand participatif sur du cuivre . . . . .	102
4.4	Détermination de la nature des hydrures monomériques par la méthode QTAIM . . . . .	114
4.5	Conclusion . . . . .	117
4.6	Bibliographie . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Déshydrogénation de l'acide formique en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à l'aide d'un complexe de cobalt</b>	<b>125</b>
5.1	Introduction . . . . .	127
5.2	Synthèse d'un complexe de cobalt acétate . . . . .	130
5.3	Catalyse de déshydrogénation de l'acide formique . . . . .	130
5.4	Identification de l'espèce active . . . . .	132
5.5	Mécanisme de la déshydrogénation de l'acide formique calculé par DFT	137
5.6	Conclusion . . . . .	143
5.7	Bibliographie . . . . .	144

<b>Conclusion</b>	<b>147</b>
<b>6 Conclusion générale</b>	<b>149</b>
6.1 Conclusion générale . . . . .	151
6.2 Perspectives . . . . .	153
6.3 Bibliographie . . . . .	156
<b>Annexes</b>	<b>159</b>
<b>7 Synthèse et analyses des composés décrits</b>	<b>161</b>
7.1 Généralités . . . . .	163
7.2 Synthèse des composés du chapitre 2 . . . . .	164
7.3 Synthèse des composés du chapitre 3 . . . . .	168
7.4 Synthèse des composés du chapitre 4 . . . . .	169
7.5 Synthèse des composés du chapitre 5 . . . . .	177
<b>8 Données cristallographiques</b>	<b>179</b>
8.1 Généralités . . . . .	181
8.2 Paramètres structuraux des composés cristallisés . . . . .	182
<b>9 Etudes théoriques</b>	<b>189</b>
9.1 Généralités sur la méthode QTAIM . . . . .	191
9.2 Calculs QTAIM . . . . .	194
9.3 Calculs DFT . . . . .	194
9.4 Bibliographie . . . . .	195



# Première partie

## Introduction



---

## Chapitre 1

Activation des petites molécules  $\text{CO}_2$ ,  
 $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , acide formique et méthanol  
dans un contexte énergétique

---



## 1.1 Contexte

L'Europe s'est engagée à diminuer de 40 % ses émissions de gaz à effet de serre (GES) d'ici 2030 (par rapport au niveau de 1990) afin de lutter contre le réchauffement climatique. Ces émissions de GES sont dues à l'utilisation massive de ressources fossiles carbonées (pétrole, gaz naturel et charbon). Ces ressources servent majoritairement à produire de l'énergie mais sont aussi utilisées comme source de carbone dans l'industrie chimique. En Europe 81 % des émissions de GES sont des émissions de CO<sub>2</sub>.

### Le CO<sub>2</sub> comme ressource pour l'industrie chimique

L'industrie chimique essaie actuellement de remplacer le pétrole par des ressources renouvelables comme source de carbone pour la fabrication de produits manufacturés. Ainsi, utiliser directement le CO<sub>2</sub> comme source de carbone permettrait d'équilibrer le bilan carbone d'un produit brûlé en fin de vie. Certains procédés utilisent déjà le CO<sub>2</sub> et d'autres sont en cours de développement. Certains polycarbonates, comme le carbonate de polypropylène par exemple, sont partiellement synthétisés à partir du CO<sub>2</sub>. L'urée ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) est aujourd'hui quasiment entièrement synthétisée à partir du CO<sub>2</sub>. En 2015, 6 Mt d'urée ont été produites en Europe ce qui représente 4.4 Mt de CO<sub>2</sub> consommées.<sup>1</sup>

Le CO<sub>2</sub> n'est pas la seule ressource renouvelable qui peut être utilisée par l'industrie chimique. La biomasse incorpore le CO<sub>2</sub> lors de la photosynthèse, et son utilisation à la place du pétrole peut donc éviter des rejets de GES dans l'atmosphère. On peut citer l'acide polylactique ([ (CH<sub>3</sub>)CHCOO ]<sub>n</sub>) comme un polymère biosourcé.

Cependant ces efforts, bien que nécessaires pour économiser nos ressources, ne peuvent résoudre le problème du réchauffement climatique car les quantités de produits fabriqués par l'industrie ne permettent d'incorporer que très peu de CO<sub>2</sub>. En effet, l'urée est le produit qui permet de consommer le plus de CO<sub>2</sub> avec 4.4 Mt mais en 2015, les émissions anthropiques européennes de gaz à effet de serre s'élevaient à 6.2 Gt.<sup>2</sup>

Utiliser le CO<sub>2</sub> et la biomasse comme sources de carbone pour l'industrie chimique permet de développer des connaissances liées à l'activation de ces molécules. Pour former les produits de la vie quotidienne à partir du pétrole, l'industrie chimique a dû apprendre à oxyder des hydrocarbures. Pour se servir de la biomasse et du CO<sub>2</sub> qui sont des molécules très oxygénées il faut développer des méthodes de réduction efficaces. La maîtrise de la réduction du CO<sub>2</sub> et de la biomasse pourrait permettre un fonctionnement

---

1. A. Bazzanella, F. Ausfelder, Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry, **2017**.

2. M. Baude, F.-X. Dussud, J. Duvernoy, M. Ecoiffier, V. Charlotte, Chiffres clés du climat France, Europe et Monde 2018, **2018**.

en cycle fermé pour des applications énergétiques : le CO<sub>2</sub> ne serait plus rejeté dans l'atmosphère mais réinjecté pour produire de nouveaux des carburants grâce à la réduction. Les applications énergétiques sont la source principale d'utilisation des ressources fossiles carbonées aujourd'hui.

## Le CO<sub>2</sub> issu de l'utilisation énergétique des ressources fossiles et des solutions envisagées

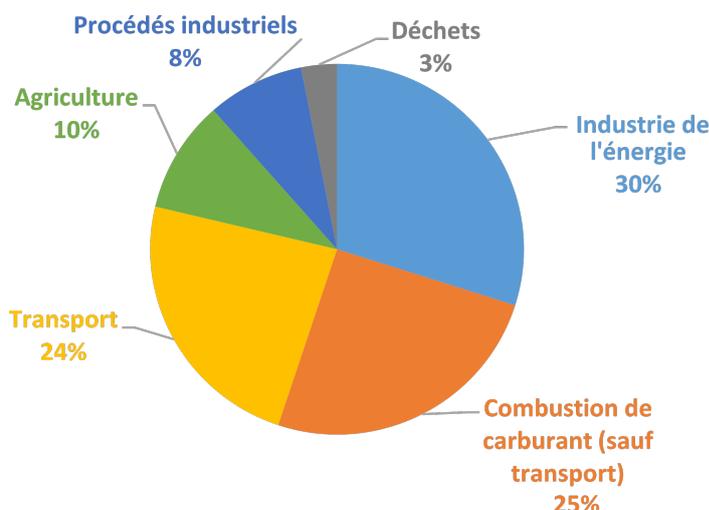


Figure 1.1 – Répartition des émissions de GES par secteur en Europe

**Industrie de l'énergie** : combustion de carburants pour la production d'électricité, la production de chaleur et le réformage du pétrole

**Combustion de carburant** : combustion de carburant pour la production industrielle, la construction et combustions de carburant à petites échelles (chauffage de l'eau des habitations, bureaux)

**Transport** : combustion de carburants pour les véhicules particuliers, l'aviation et le transport de marchandises

**Agriculture** : émissions de GES par les ruminants, la gestion du fumier, les sols

**Procédés industriels** : émissions de GES lors des réactions chimiques

**Déchets** : émissions provenant notamment des décharges, du traitement de l'eau et du compostage

**Source** : Agence Européenne de l'Environnement, données de 2015<sup>3</sup>

En 2015, en Europe l'énergie représente 79 % des émissions des GES. Dans ces 79 %, 29.9 % proviennent de l'industrie de l'énergie et 23.6 % du transport (Figure 1.1). Ce sont donc deux domaines qu'il faut décarboner.<sup>3</sup>

Les énergies renouvelables sont de plus en plus utilisées pour produire de l'électricité. En 2004 les énergies renouvelables représentaient 8.5 % de la consommation énergétique alors qu'en 2016 cette part est montée à 17 %, l'objectif pour 2030 est d'atteindre 27 %. Le problème des énergies renouvelables est qu'elles sont intermittentes : l'éolien et le

solaire dépendent des conditions météorologiques et des saisons. En effet, l'énergie solaire est disponible en plus grande quantité en été mais la consommation d'énergie est, elle, maximale en hiver. Le stockage de l'énergie devient donc une nécessité, notamment sur des périodes longues (pendant plusieurs saisons par exemple). L'hydrogène est de plus en plus envisagé comme vecteur d'énergie. Il pourrait être produit par électrolyse de l'eau lors des pics de production d'énergie et réutilisé pour fournir de l'énergie lorsqu'elle vient à manquer (Schéma 1.1). Trois technologies sont en cours de développement actuellement. La première consiste en une électrolyse d'une solution alcaline de 20-40 % de KOH dans l'eau avec des électrodes recouvertes d'un catalyseur de nickel. Cette électrolyse fonctionne à des pressions comprises entre 1 bar et 30 bar. La deuxième technologie est appelée électrolyse à membrane échangeuse de protons et utilise, elle, de l'eau pure. Cette électrolyse peut fonctionner jusqu'à des pressions de 100 bar mais elle est presque deux fois plus chère que l'électrolyse alcaline. La troisième fonctionne à plus haute température : entre 700-1000°C. Cette méthode pourrait tirer partie d'industries avec de fortes pertes de chaleur. La diminution du coût de production de H<sub>2</sub> est aujourd'hui le défi principal pour une utilisation énergétique à grande échelle. En effet, actuellement, l'hydrogène formé par vaporéformage est environ deux fois plus rentable que l'électrolyse alcaline.

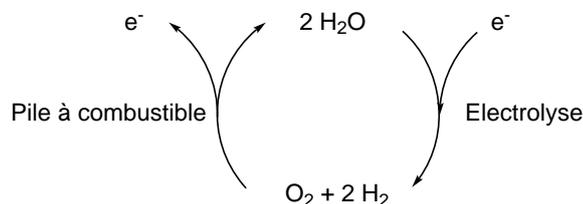


Schéma 1.1 – Utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique

## Les émissions de CO<sub>2</sub> liées au transport

Les émissions de CO<sub>2</sub> dans le secteur du transport sont plus problématiques pour le futur. En effet, les énergies renouvelables ne peuvent pas être utilisées directement. Les voitures électriques semblent apporter une solution en stockant les énergies renouvelables dans des batteries. Cependant celles-ci utilisent des métaux (le lithium et le cobalt par exemple) dont l'extraction est très polluante.<sup>4</sup> Plus la charge à transporter ou la vitesse voulue est grande plus la batterie est puissante et donc plus la quantité de

4. Amnesty International, "This Is What We Die for" <https://www.amnesty.org/fr/documents/afr62/3183/2016/en/>, 2016.

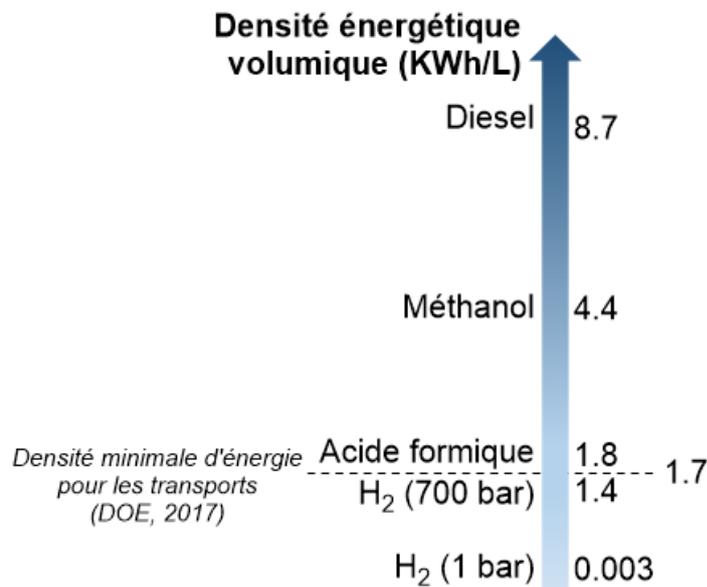


Figure 1.2 – Densité énergétique volumique par carburant

métaux nécessaire est importante. Les métaux nécessaires pour contruire les batteries étant en quantité limité sur terre, cette technologie devrait être réservée au transport de charges légères à faibles vitesses dans une optique de durabilité. L'utilisation d'une pile à combustible fonctionnant avec de l'hydrogène pourrait être une alternative aux batteries. Le problème est que l'hydrogène est un gaz en conditions standards dont la densité énergétique volumique est assez faible :  $0.003 \text{ kW h L}^{-1}$  à pression atmosphérique et  $1.4 \text{ kW h L}^{-1}$  sous 700 bar (qui est la pression de stockage maximale atteinte actuellement). En 2017, le Department of Energy des Etat-unis (DoE) a fixé à  $1.7 \text{ kW h L}^{-1}$  la densité minimale d'énergie pour les transports.<sup>5</sup> En dessous de cette valeur le volume occupé par le carburant est trop important par rapport au volume nécessaire pour transporter des personnes ou des marchandises. A titre de comparaison, la densité énergétique du Diesel est de  $8.7 \text{ kW h L}^{-1}$  (Figure 1.2).

De plus, toutes les infrastructures utilisées aujourd'hui servent à transporter des carburants liquides. Est-il alors possible de stocker H<sub>2</sub> sous forme liquide? L'idée est d'utiliser un déchet pour stocker H<sub>2</sub> : le CO<sub>2</sub>. L'hydrogénation du CO<sub>2</sub> peut conduire à de l'acide formique par réduction à deux électrons. La réduction peut être plus poussée (avec un transfert de six électrons) et donner du méthanol. L'acide formique a une densité énergétique de  $1.8 \text{ kW h L}^{-1}$  juste à la limite de l'acceptable selon le DoE alors

5. Department of Energy, Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles, Objectifs techniques pour le stockage d'hydrogène à bord des véhicules légers, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>, 2018.

que le méthanol ferait un meilleur candidat car ayant un densité énergétique plus élevée ( $4.4 \text{ kWh L}^{-1}$ ). Les transports pourraient ainsi fonctionner avec un carburant liquide en cycle du carbone fermé : le  $\text{CO}_2$  serait valorisé par la production de méthanol ou d'acide formique et rejeté lors de la déshydrogénation de ces molécules (Schéma 1.2).

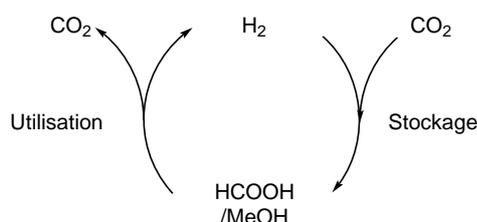


Schéma 1.2 – Utilisation du  $\text{CO}_2$  comme vecteur énergétique pour le stockage de  $\text{H}_2$

## Le syngas

Le  $\text{CO}_2$  peut aussi être réduit en  $\text{CO}$  qui est une molécule beaucoup plus réactive. Contrairement au  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  est très polaire. De plus, la HOMO du  $\text{CO}$  est localisée sur le carbone alors que celle du  $\text{CO}_2$  est centrée sur les atomes d'oxygène (Schéma 1.3). La LUMO du  $\text{CO}$  est aussi plus basse en énergie que celle du  $\text{CO}_2$ , ce qui rend le  $\text{CO}$  plus électrophile que le  $\text{CO}_2$ . Enfin, le fait que la HOMO et la LUMO soient développées sur le carbone confère au  $\text{CO}$  un caractère carbénique.

Le mélange de  $\text{CO}$  et de  $\text{H}_2$ , appelé gaz de synthèse (syngas) trouve une utilisation massive et courante en pétrochimie pour la production de méthanol et d'hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch. Aujourd'hui, différentes méthodes sont utilisées pour obtenir le syngas à partir des ressources fossiles : le réformage vapeur du gaz naturel (composé majoritaire de  $\text{CH}_4$ ), le réformage d'hydrocarbures ainsi que la gazéification du charbon. La réaction du gaz à l'eau ("water gas shift", WGS) permet de former du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{H}_2$  à partir de  $\text{CO}$  et d'eau. Elle est employée aujourd'hui pour ajuster les quantités de  $\text{CO}$  et de  $\text{H}_2$  dans le syngas. La réaction inverse ("reverse water gas shift", RWGS) est particulièrement intéressante pour former du  $\text{CO}$  à partir de  $\text{CO}_2$ .

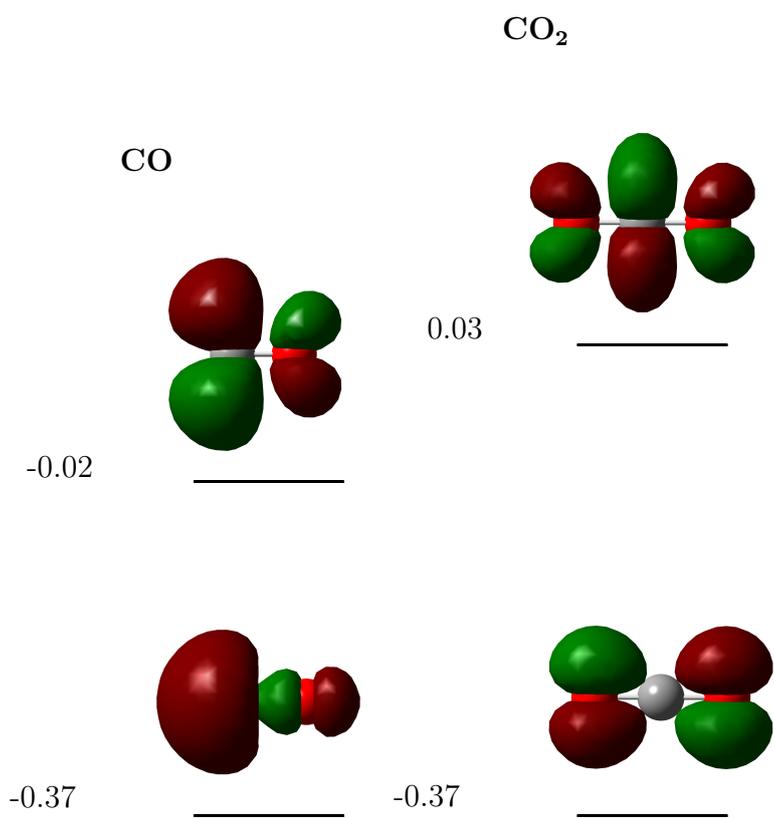


Schéma 1.3 – HOMO et LUMO du CO et du CO<sub>2</sub> calculés avec une fonctionnelle B3LYP et une base 6-31G\*

## 1.2 Description des molécules mises en jeu dans les problématiques énergétiques et de la thermodynamique des réactions associées

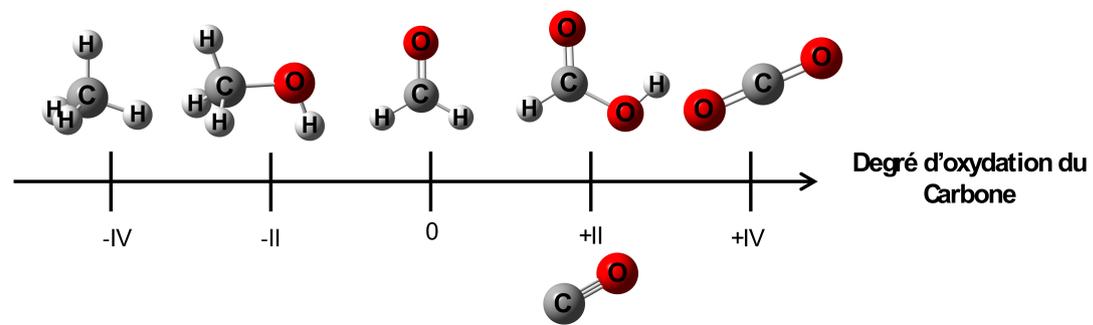


Figure 1.3 – Degré d'oxydation de quelques molécules C1

L'utilisation du  $\text{CO}_2$  pour le stockage d'hydrogène ou comme source de syngas représente un défi puisqu'il faut maîtriser des réactions en sens direct et indirect (l'hydrogénation et la déshydrogénation, la WGS et la RWGS). De plus, le  $\text{CO}_2$  est une molécule peu énergétique avec un haut degré d'oxydation du carbone de IV (Figure 1.3). C'est donc un défi thermodynamique puisqu'il faut pouvoir ajouter au  $\text{CO}_2$  jusqu'à six électrons pour arriver au méthanol.

Mais le  $\text{CO}_2$  est une molécule apolaire du fait de sa symétrie et présente des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  fortes. Il est donc difficile de l'activer ce qui représente un défi cinétique. L'hydrogène est bien plus énergétique et peut permettre de réduire le  $\text{CO}_2$  mais est aussi apolaire en tant que molécule diatomique homonucléaire, ce qui le rend difficile à activer.

Le degré d'oxydation du carbone dans l'acide formique est de C (II). L'acide formique possède un proton acide (fonction acide carboxylique, OH) et un hydrogène réducteur : le CH. Lorsque l'acide formique est réduit avec deux électrons en C (0) on obtient le formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) qui est une molécule qui peut être réduite aisément. En effet, généralement, lorsque la réduction est suffisamment forte pour réduire le  $\text{CO}_2$  ou l'acide formique en formaldéhyde, celui-ci est réduit en méthanol. Le méthanol a une densité énergétique très intéressante comme on l'a vu précédemment. Le carbone a dans ce cas un degré d'oxydation de C (-II). Le CO est lui aussi issu d'une réduction du  $\text{CO}_2$ , il a un degré d'oxydation de C (II) (Figure 1.3).

Maîtriser des réactions inverses est thermodynamiquement difficile car si l'une est favorable son inverse ne l'est pas. Dans la suite on exposera les constantes  $\Delta G$  des réactions dans l'état standard lorsque ce n'est pas précisé.

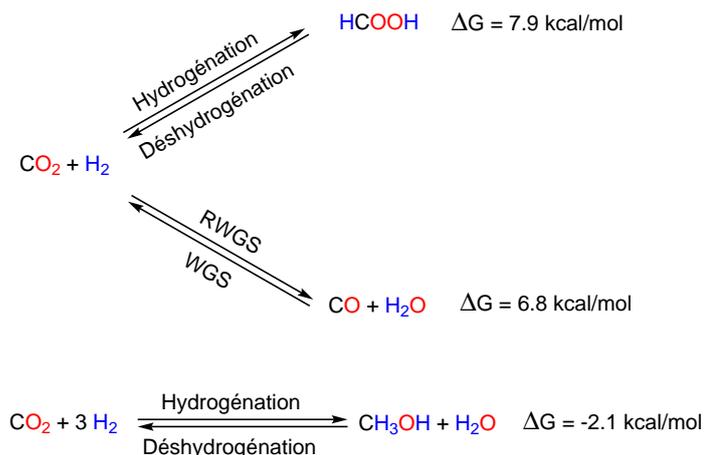


Schéma 1.4 – Enthalpies standards des réactions mettant en jeu le  $\text{CO}_2$

La déshydrogénation de l'acide formique en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$  est exothermique avec un  $\Delta G$

de  $-7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>6</sup> L'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en acide formique n'est donc pas favorable. Pour qu'elle se produise une solution consiste à rajouter une base afin d'obtenir un formate  $\text{HCOO}^-$ . Par exemple, l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en présence d'ammoniac permet de former le formate d'ammonium avec un  $\Delta G$  de  $-2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>6</sup> Une autre solution est aussi possible : hydrogéner le  $\text{CO}_2$  en milieux aqueux car le  $\Delta G$  est alors de  $-1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>7</sup>

Par contre l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthanol est, elle, favorable avec un  $\Delta G$  de  $-2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , si on considère le méthanol et l'eau à l'état liquide.<sup>6</sup> Lorsque le méthanol et l'eau sont en phase vapeur le  $\Delta G$  de l'hydrogénation est de  $-0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>6</sup> Pour que la déshydrogénation soit favorable il faut donc que le méthanol et l'eau soient gazeux et à haute température. Par exemple à  $100^\circ\text{C}$ , la déshydrogénation est exothermique avec un  $\Delta G$  de  $-3 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>6</sup> Le  $\text{CO}_2$  peut aussi être réduit par  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Si l'eau est considérée en phase vapeur, le  $\Delta G$  de  $6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  et de  $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  si l'eau est considérée comme liquide, dans le sens de la RWGS, celle-ci n'est donc pas favorable (Schéma 1.4).<sup>6</sup> Pour que l'équilibre soit tiré vers la RWGS il faut augmenter la température et la pression par exemple. Il est aussi possible d'utiliser  $\text{CO}$  dans une autre réaction afin de le consommer et de tirer l'équilibre.

Ces différentes réactions chimiques sont proches les unes des autres et peuvent faire intervenir des intermédiaires similaires. Il peut être ainsi difficile d'obtenir une espèce chimique pure et non un mélange. La sélectivité est donc primordiale lors des réactions impliquant le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CO}$ , le  $\text{H}_2$ , l'acide formique et le méthanol. De plus, si un catalyseur promeut une réaction seulement à haute température (parce que l'énergie d'activation d'une étape du mécanisme est haute en énergie, par exemple) le bilan thermodynamique ne sera pas le même qu'à température ambiante. Par exemple, hydrogéner le  $\text{CO}_2$  en méthanol devient de moins en moins favorable thermodynamiquement au fur et à mesure que la température augmente alors que les complexes catalysent cette réaction surtout à haute température. Une augmentation des pressions de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  peut, cependant, compenser cet effet.

---

6. K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurency, *Chem. Rev.* **2017**, 372-433.

7. S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurency, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4017.

## 1.3 Descriptions de catalyseurs de réaction permettant le stockage de H<sub>2</sub> et la production de syngas

On se concentrera ici sur la description de catalyseurs homogènes. Les cycles catalytiques et les espèces actives sont mieux connus avec les catalyseurs moléculaires. De plus la connaissance du site actif permet d'effectuer des modifications plus aisément avec un catalyseur homogène. Cependant, pour certaines réactions, peu de catalyseurs moléculaires sont décrits dans la littérature. De plus, il est intéressant de noter que certains catalyseurs hétérogènes sont déjà utilisés industriellement pour ces réactions.

### Déshydrogénation de l'acide formique

De nombreux complexes moléculaires ont été décrits dans la littérature pour catalyser la déshydrogénation de l'acide formique en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. En 1967 Coffey et al. ont reporté pour la première fois un complexe d'iridium(III) [Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>] capable de promouvoir la déshydrogénation de l'acide formique dans l'acide acétique à reflux avec un TOF de 8900 h<sup>-1</sup> (ligne 1, Tableau 1.1).<sup>8</sup> Plusieurs complexes d'iridium ont ensuite été décrits avec de très bonnes activités et essentiellement dans l'eau ou dans l'acide formique pur sans additif ou avec de la triéthylamine ou du formate de sodium pour augmenter le pH du milieu. On peut citer ici deux complexes particulièrement actifs coordonnés par des ligands N,N'-diimine : [Cp\*Ir(L)Cl] (L = 2,2'-bi-2-imidazoline) **I-1** reporté par Li et al. qui présente un TOF de 487 500 h<sup>-1</sup> et un TON de 47 000 dans l'eau à 90 °C et [Cp\*Ir(L)Cl] (L = 2,2'-bi-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine) **I-2** dans des conditions similaires qui a TOF de 171 400 h<sup>-1</sup> et un TON de 2 400 000 (lignes 2 et 3, Tableau 1.1).<sup>9</sup> D'autres complexes de métaux nobles (ruthénium et rhodium) ont été décrits avec de très bonnes activités. On peut citer notamment deux complexes de ruthénium complexés par des ligands pinces de type PNP : Ru(PNP)(H)(CO) (**I-3**) reporté par le groupe de Lai qui a un TON de 1 100 000 et Ru(PNP)(H)(CO)Cl (**I-4**) avec un TOF de 256 000 h<sup>-1</sup> respectivement dans le DMSO et dans le DMF avec une amine comme additif dans les deux cas (lignes 4 et 5, Tableau 1.1).<sup>10,11</sup> Le complexe de rhodium **I-5** le plus actif en déshydrogénation de

---

8. R. S. Coffey, *Chem. Commun.* **1967**, 923b-924.

9. Z. Wang, S. M. Lu, J. Li, J. Wang, C. Li, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12592-12595.

10. Y. Pan, C. L. Pan, Y. Zhang, H. Li, S. Min, X. Guo, B. Zheng, H. Chen, A. Anders, Z. Lai, J. Zheng, K. W. Huang, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1357-1360.

11. G. A. Filonenko, R. Van Putten, E. N. Schulpen, E. J. Hensen, E. A. Pidko, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1526-1530.

l'acide formique est coordonné par un ligand carbène bis-N-hétérocyclique et a été décrit en 2016 par Kuhn et al (ligne 6, Tableau 1.1).<sup>12</sup>

Afin de diminuer le coût de la catalyse de déshydrogénation de l'acide formique, les chercheurs se sont, petit à petit, tournés vers des catalyseurs basés sur des métaux non nobles. En 2010, le premier catalyseur basé sur un métal non noble capable de déshydrogéner l'acide formique est un complexe de fer carbonyle avec de la benzylphosphine et de la terpyridine reporté par Beller et al. Le mélange d'acide formique et de triéthylamine a pu être déshydrogéné dans le DMF à 60 °C avec un TON de 1266 et un TOF de 25 h<sup>-1</sup> (ligne 7, Tableau 1.1).<sup>13</sup> Depuis, d'autres catalyseurs basés sur du fer ont été décrits, le plus actif étant coordonné par un ligand macho (bis(2-di-isopropylphosphinoéthyl)amine), **I-6**, qui dans le dioxane avec du LiBF<sub>4</sub> comme additif a pu déshydrogéner l'acide formique avec des excellents TON (985 000) et TOF(197 000 h<sup>-1</sup>) (ligne 8, Tableau 1.1).<sup>14</sup> D'autres complexes de métaux non nobles ont favorisé la déshydrogénation de l'acide formique mais avec des activités moins importantes (lignes 9 à 12, Tableau 1.1).<sup>15-18</sup> Enfin, dans une volonté de s'affranchir des catalyseurs métalliques, Cantat et al. ont décrit le premier organocatalyseur Cy<sub>2</sub>BI pouvant déshydrogéner l'acide formique (ligne 13, Tableau 1.1).<sup>19</sup>

Les additifs utilisés sont en général des bases pour augmenter le pH du milieu. En milieu basique l'acide formique est sous forme de formate, il est alors plus facile de créer une espèce formate métallique qui pourra se décarboxyler pour former un hydrure qui, lui, réagira avec le proton libre et ainsi compléter le mécanisme (Schéma 1.5). Cependant, on peut remarquer que les bases utilisées sont souvent des amines qui sont des bases faibles : NEt<sub>3</sub> qui est souvent utilisé a un pK<sub>a</sub> de 10,8. En effet, si le pH du milieu est trop élevée la déshydrogénation de l'acide formique est défavorisée au profit de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en formate.

---

12. D. Jantke, L. Pardatscher, M. Drees, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2849-2854.

13. A. Boddien, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8993-8996.

14. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.

15. N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61514-61517.

16. T. W. Myers, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771-2777.

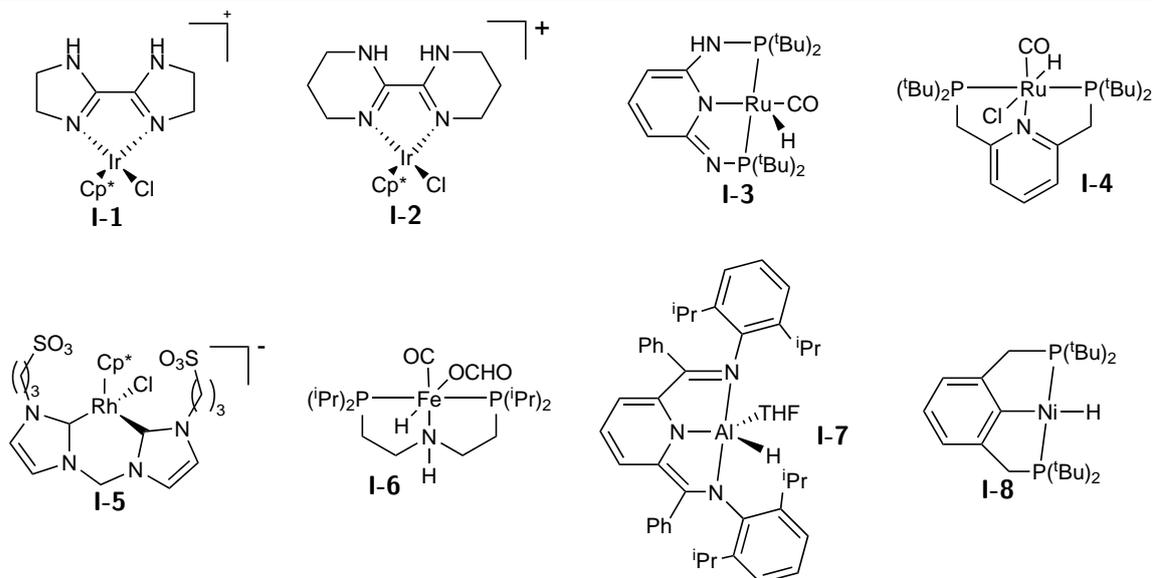
17. M. C. Neary, G. Parkin, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1859-1865.

18. S. Enthaler, A. Brück, A. Kammer, H. Junge, E. Irran, S. Gülak, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 65-69.

19. C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938-2942.

Tableau 1.1 – Exemples de systèmes catalytiques permettant de déshydrogéner l'acide formique en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

Catalyseur	Solvant	Additif	T (°C)	Temps de réaction (h)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )	
[IrH <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	AcOH	-	118	-	>11 000	8 900	8
<b>I-1</b>	H <sub>2</sub> O	-	90	0.005	47 000	487 500	9
<b>I-2</b>	H <sub>2</sub> O	-	80	14	2 400 000	171 400	9
<b>I-3</b>	DMSO	NEt <sub>3</sub>	90	150	1 100 000	7 300	10
<b>I-4</b>	DMF	NHex <sub>3</sub>	90	3	706 500	256 000	11
<b>I-5</b>	H <sub>2</sub> O	-	100	50	449 000	9 000	12
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] benzylphosphine Terpyridine	DMF	NEt <sub>3</sub>	60	51	1 266	25	13
<b>I-6</b>	Dioxane	LiBF <sub>4</sub>	80	1	985 000	197 000	14
Cu(OAc) <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub>	-	95	22	20	1	15
<b>I-7</b>	THF	NEt <sub>3</sub>	65	-	2 200	5 200	16
[Cp*MoH(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	100	-	-	54	17
<b>I-8</b>	PC	DMOA	80	3	630	210	18
Cy <sub>2</sub> BI	CH <sub>3</sub> CN	NEt <sub>3</sub>	130	40	100	2.5	19



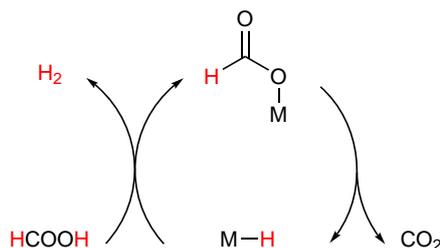


Schéma 1.5 – Voie de déshydrogénation de l'acide formique

## Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique

En 1970, Inoue et al. ont pour la première fois testé une série de complexes de métaux de transition pour catalyser l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en sel de formate. Le complexe montrant la plus forte activité est [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (un TON de 87 et un TOF de 4 h<sup>-1</sup>) dans un mélange benzène/eau, avec de la triéthylamine comme base et sous une pression de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 50 bar à la température ambiante (ligne 1, Tableau 1.2).<sup>20</sup> Depuis, de nombreux travaux avec des complexes de ruthénium et d'iridium ont été publiés. Parmi les catalyseurs présentant les activités les plus impressionnantes on peut citer [RuH(L)(CO)Cl] (L = ligand de type macho) **I-4** qui a un TOF de 1 100 000 h<sup>-1</sup> dans le DMF avec la DBU comme base sous une pression de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 30 bar/10 bar (ligne 2, Tableau 1.2).<sup>11</sup> Avec le même ligand pince, le complexe trihydrure d'iridium [Ir(L)H<sub>3</sub>] **I-9** a une bonne activité (TOF 73 000 h<sup>-1</sup>) mais surtout une très grande stabilité (TON de 3 500 000) dans un mélange eau/THF avec KOH comme base et sous une pression de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 30 bar chacun (ligne 3, Tableau 1.2).<sup>21</sup> Les complexes de rhodium décrits présentent souvent de moins bonnes activités, le catalyseur le plus performant étant [Rh(dcpb)(hfacac)] (dcpb = (cyclohexyl)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P(cyclohexyl)<sub>2</sub> et hfacac = hexafluoroacetylacetonate) qui a un TOF 1300 h<sup>-1</sup> dans le DMSO sous 40 bar d'un mélange 1/1 de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (ligne 4, Tableau 1.2).<sup>22</sup>

Dans sa publication sur l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en sel de formate, le groupe d'Inoue a reporté de faibles activités avec le complexe [Ni(dppe)<sub>2</sub>] (dppe = 1,2-(diphénylphosphino)éthane) (ligne 5, Tableau 1.2).<sup>20</sup> En 2010, le groupe de Beller publie le premier catalyseur au fer (Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O/PP<sub>3</sub> où PP<sub>3</sub> est la tris[2-(diphénylphosphino)ethyl]phosphine) permettant l'hydrogénation du bicarbonate de sodium sans ajout de CO<sub>2</sub> gazeux avec un TON de 610 (ligne 6, Tableau 1.2).<sup>23</sup> D'autres complexes de fer

20. Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 5, 863-864.

21. R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168-14169.

22. R. Fornika, H. Görls, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **1995**, 1479-1481.

23. C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9777-9780.

favorisent l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en formate comme [Fe(L)(CO)H] (L = ligand de type macho) **I-10** qui dans le THF avec DBU et LiOTf comme additifs et une pression de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 35 bar/35 bar montre un TON de 46 100 et un TOF 23 200 h<sup>-1</sup> (ligne 7, Tableau 1.2).<sup>24</sup> En présence des mêmes additifs, un complexe de cobalt avec le même ligand ([Co(L)(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) **I-11** est le complexe de cobalt qui possède la meilleure stabilité lors de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en formate (TON de 29 000 et TOF de 5700 h<sup>-1</sup>),<sup>25</sup> le complexe [Co(dmpe)<sub>2</sub>H] (dmpe = 1,2-bis(diméthylphosphino)ethane) présente lui une meilleure activité mais une moins bonne stabilité (TON de 9400 et TOF de 74 000 h<sup>-1</sup>) (lignes 8 et 9, Tableau 1.2).<sup>26</sup> Seulement deux complexes de cuivre capables de promouvoir cette réaction ont été décrits : Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O et [Cu(triphos)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> avec des activités assez faibles (respectivement un TON de 167 et TOF de 1.4 h<sup>-1</sup> et un TON de 96 et TOF de 48 h<sup>-1</sup>) (lignes 10 et 11, Tableau 1.2).<sup>27,28</sup>

Le mécanisme de cette hydrogénation a souvent été étudié et certaines étapes clés ont pu être identifiées. Le CO<sub>2</sub> s'insère dans une liaison métal hydrure formant ainsi un formate métallique. Un échange entre le formate et la base présente dans le milieu réactionnel peut avoir lieu. Le ligand formate peut aussi directement être décoordiné pour être remplacé par H<sub>2</sub>. L'hydrogène est alors scindé hétérolytiquement en un proton capté par la base et un hydrure métallique (Schéma 1.6).<sup>6</sup>

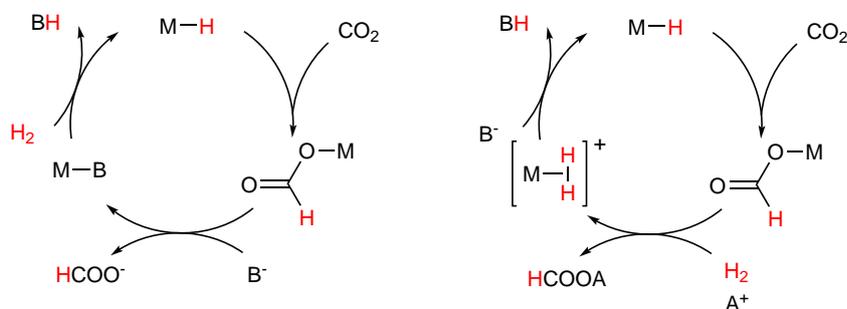


Schéma 1.6 – Voies d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique

24. Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291-4299.

25. A. Z. Spentzos, C. L. Barnes, W. H. Bernskoetter, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8225-8233.

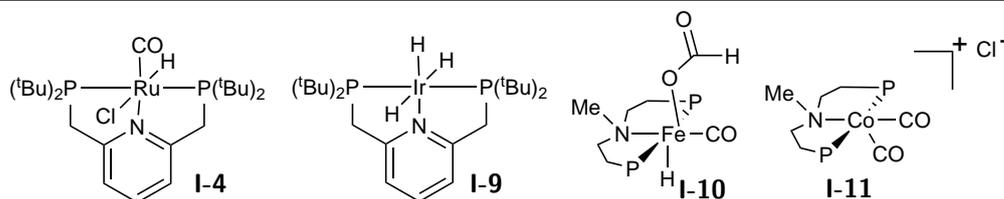
26. M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11533-11536.

27. R. Watari, Y. Kayaki, S.-i. Hirano, N. Matsumoto, T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 1369-1373.

28. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.

Tableau 1.2 – Exemples de systèmes catalytiques permettant d’hydrogéner le CO<sub>2</sub> en sel de formate

Catalyseur	Solvant	Additif	$P_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ T (°C) (bar/bar)	Temps de réaction (h)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )		
[RuH <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / H <sub>2</sub> O	NEt <sub>3</sub>	25/25	T.A.	20	87	4	20
<b>I-4</b>	DMF	DBU	30/10	120	0.1	200 000	1 100 000	11
<b>I-9</b>	H <sub>2</sub> O/ THF	KOH	30/30	120	48	3 500 000	73 000	21
[Rh(dcpb)(hfacac)]	DMSO	NEt <sub>3</sub>	20/20	T.A.	-	-	1 300	22
[Ni(dppe) <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	NEt <sub>3</sub>	25/25	T.A.	20	7	0.4	20
Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O / PP <sub>3</sub>	MeOH	NaHCO <sub>3</sub>	60/0	80	20	610	30	23
<b>I-10</b>	THF	DBU/ LiOTf	35/35	80	1	46 100	23 200	24
<b>I-11</b>	CH <sub>3</sub> CN	DBU/ LiOTf	35/35	45	1	29 000	5 700	25
[Co(dmpe) <sub>2</sub> H]	THF	Base de Verkade	10/10	21	-	9 400	74 000	26
Cu(OAc) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Dioxane	DBU	20/20	100	116	167	1.4	27
[Cu(triphos)(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CN	DBU	20/20	140	2	96	48	28



## Déshydrogénation du méthanol en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

Dès les années 1980 des complexes de déshydrogénation du méthanol ont été décrits, comme le complexe de ruthénium [RuH<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] reporté par Cole-Hamilton capable de déshydrogéner le méthanol, ainsi que plusieurs autres alcools, en aldéhyde. Cependant, c’est seulement en 2013 que des catalyseurs homogènes ont été pour la première fois capables de déshydrogéner complètement le méthanol en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Les groupes de Beller, de Trincado et Grützmacher ont reporté en même temps des complexes de ruthénium catalysant cette réaction (lignes 1 et 2, Tableau 1.3).<sup>29,30</sup> Le catalyseur **I-12**

29. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladioli, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.

30. R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342-347.

([RuH(L)(CO)Cl] avec L = ligand de type macho) peut déshydrogéner le méthanol dans l'eau en présence de KOH avec une bonne activité (TON de 14 200 et TOF de 4730 h<sup>-1</sup>) et **I-13** ([LRuK(dme)<sub>2</sub>] où L est un ligand diazadiène bis(oléfine)) n'utilise pas d'additif mais a une activité plus faible (TON de 475 et TOF de 47.5 h<sup>-1</sup>). D'autres catalyseurs basés sur du ruthénium ont été décrits par la suite mais aucun n'atteint l'activité de **I-12**. Un catalyseur à l'iridium [(IMes)<sub>2</sub>Ir(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> **I-14** avec une activité modeste mais une bonne stabilité (TON de 8000 et TOF de 200 h<sup>-1</sup>) et non sensible à l'air a été décrit pour la première fois par Crabtree et al. en 2015 (ligne 3, Tableau 1.3).<sup>31</sup>

Des recherches ont aussi été effectuées pour trouver des catalyseurs avec des métaux non nobles. Dès 2013, le groupe de Beller a reporté le premier exemple de complexe de fer pouvant déshydrogéner le méthanol en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (ligne 4, Tableau 1.3).<sup>32</sup> Ce complexe [(macho)Fe(H)(HBH<sub>3</sub>)(CO)] **I-15** a montré une bonne stabilité (TON de 9834) en effectuant la réaction dans l'eau en présence de KOH. Le meilleur catalyseur au fer reporté jusqu'à présent est [(macho)FeH(CO)(OCHO)] **I-6** (ligne 5, Tableau 1.3).<sup>14</sup> Il démontre, en présence de LiBF<sub>4</sub> dans l'acétate d'éthyle, un TON de 51 000 et un TOF de 540 h<sup>-1</sup>.

En 2017, un complexe d'un autre métal non noble : [(macho)MnBr(CO)<sub>2</sub>] **I-16** a été utilisé pour déshydrogéner le méthanol (ligne 6, Tableau 1.3). Même si son activité n'est pas très élevée (TOF de 22 h<sup>-1</sup>) il a montré une bonne stabilité sur un mois (TON de 20 000).<sup>33</sup>

Plusieurs catalyseurs hétérogènes fonctionnent aussi pour le réformage vapeur du méthanol. Les plus connus sont de catalyseurs au cuivre Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui montrent les meilleures activités entre 200 °C et 300 °C.<sup>6,34</sup>

---

31. J. Campos, L. S. Sharninghausen, M. G. Manas, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5079-5084.

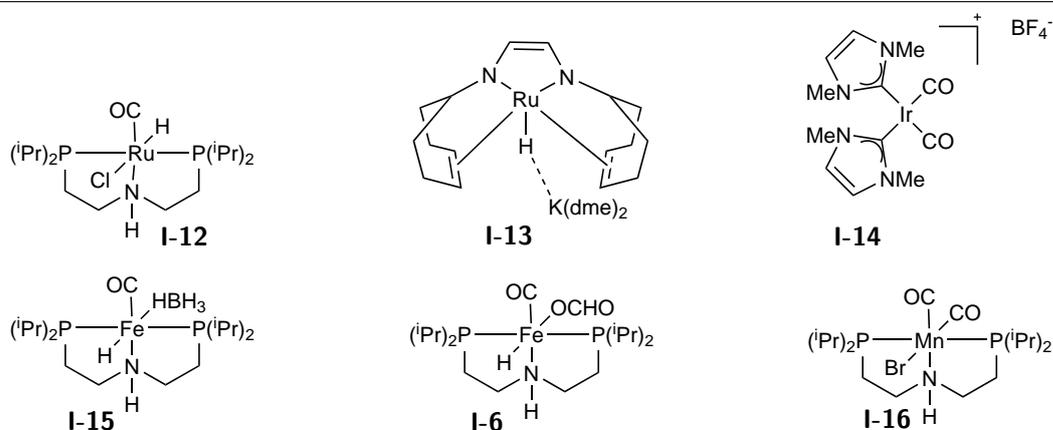
32. E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162-14166.

33. M. Anderez-Fernandez, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.

34. S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J. M. Sousa, A. Mendes, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 43-57.

Tableau 1.3 – Exemples de systèmes catalytiques permettant de déshydrogéner le méthanol en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

Catalyseur	Solvant	Additif	T (°C)	Temps de réaction (h)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )	
<b>I-12</b>	H <sub>2</sub> O	KOH	95	3	14 200	4 730	29
<b>I-13</b>	THF/H <sub>2</sub> O	-	90	10	475	47.5	30
<b>I-14</b>	H <sub>2</sub> O	NaOH	100	150	10 500	70	31
<b>I-15</b>	H <sub>2</sub> O	KOH	91	46	9834	210	32
<b>I-6</b>	EtOAc	LiBF <sub>4</sub>	77	94	51 000	540	14
<b>I-16</b>	H <sub>2</sub> O	KOH	92	900	20 000	22	33



## Hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol

En 1993, Saito et al. décrivent le premier exemple d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol. Le complexe [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] a démontré une activité assez faible (TON de 32 et TOF de 10 h<sup>-1</sup>) dans la NMP avec KI comme additif et sous une pression de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 60 bar/20 bar avec une température élevée de 240 °C (ligne 1, Tableau 1.4).<sup>35</sup> Le groupe de Sanford a ensuite reporté un système catalytique composé de trois complexes en cascade capable d'hydrogéner le CO<sub>2</sub> en méthanol dans des conditions plus douces mais avec de faibles activités (ligne 2, Tableau 1.4).<sup>36</sup> Le premier complexe, [RuCl(OAc)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], permet d'hydrogéner le CO<sub>2</sub> en acide formique; Sc(OTf)<sub>3</sub> estérifie l'acide formique en présence d'un alcool et enfin [(PNN)Ru(H)(CO)] (où PNN est un ligand de type pince) **I-17** favorise l'hydrogénation de l'ester formé en méthanol. Peu de temps après le groupe de Klankermayer et de Leitner démontre qu'un seul catalyseur de ruthénium [Ru(triphos)(TMM)] peut hydrogéner le CO<sub>2</sub> en méthanol en présence d'éthanol dans

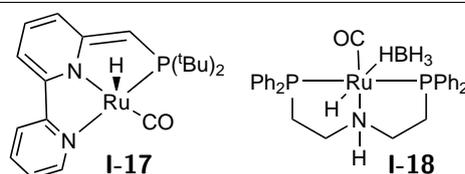
35. K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 629-631.

36. C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122-18125.

le THF avec un meilleur TON (221) et TOF ( $37 \text{ h}^{-1}$ ) (ligne 3, Tableau 1.4).<sup>37</sup> Plusieurs catalyseurs au ruthénium ont été ensuite décrits mais rares sont les complexes basés sur d'autres métaux qui ont montré une activité (lignes 4 et 5, Tableau 1.4).<sup>38,39</sup> Le seul système basé sur un métal non noble actif comme catalyseur d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthanol est  $[\text{Co}(\text{acac})_3]/\text{triphos}$  (ligne 6, Tableau 1.4).<sup>40</sup> Beller et al. ont reporté qu'il avait un TON de 550 et un TOF de  $2 \text{ h}^{-1}$  dans un mélange THF / éthanol avec l'acide fort  $\text{HNTf}_2$  comme additif.

Tableau 1.4 – Exemples de systèmes catalytiques permettant d'hydrogéner le  $\text{CO}_2$  en méthanol

Catalyseur	Solvant	Additif	$P_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ (bar/bar)	T (°C)	Temps de ré- action (h)	TON	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )	
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	NMP	KI	60/20	240	3	32	10	35
$[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4]/\text{Sc}(\text{OTf})_3/\mathbf{I-17}$	Dioxane	-	30/10	75-135	16	21	1.3	36
$[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{TMM})]$	THF	EtOH	60/20	140	24	221	37	37
<b>I-18</b>	THF	$\text{K}_3\text{PO}_4$	50/2.5	95-155	54	550	10	38
<b>I-18</b>	THF	PEHA $\text{K}_3\text{PO}_4$	67.5/7.5	200	1200	6		39
$[\text{Co}(\text{acac})_3]/\text{triphos}$	THF/EtOH	$\text{HNTf}_2$	70/20	100	24	50	2	40



Des pilotes industriels en Islande par l'entreprise Carbon Recycling International, au Japon par Mitsui Chemicals et en Suisse par Silicon fire sont déjà en place pour la production de méthanol à partir du  $\text{CO}_2$  avec des faibles tonnages allant de 3500 t par an à 50 t par an. Ces procédés utilisent des catalyseurs hétérogènes de type  $\text{Cu}/\text{ZnO}$ .<sup>6</sup>

37. S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502.

38. N. M. Rezayee, C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1028-1031.

39. J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778-781.

40. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.

## Transformation du CO<sub>2</sub> en CO par la RWGS

En catalyse homogène, la RWGS est peu étudiée seule. Elle est souvent associée à d'autres réactions afin de tirer l'équilibre de la RWGS vers la formation de CO, comme l'hydroformylation d'alcènes par exemples. On peut toutefois citer l'exemple de Tominaga et al. qui ont décrit un complexe de ruthénium mononucléaire [PPN][RuCl<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] où PPN est le bis(triphénylphosphine)iminium) capable de promouvoir la RWGS avec des TON et TOF modestes : 92 et 18 h<sup>-1</sup> à 160 °C.<sup>41</sup> Plusieurs complexes de ruthénium peuvent catalyser l'hydroformylation d'alcènes ou d'amines en présence de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.<sup>24,42</sup> Le CO, formé in situ grâce à la RWGS, est utilisé directement pour réagir avec un substrat. Dans une volonté de former des molécules plus complexes afin de valoriser le CO<sub>2</sub>, l'hydroaminométhylation d'oléfines catalysée par des complexes de ruthénium a été étudiée.<sup>43,44</sup> Cette réaction consiste en une hydroformylation d'alcène en présence de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> puis une condensation de l'aldéhyde sur l'amine et enfin une réduction de la double liaison (Schéma 1.7).

Peu de catalyseurs homogènes existent pour promouvoir la RWGS mais ce spectre est plus large quand on s'intéresse aux catalyseurs hétérogènes. On peut distinguer deux types principaux de catalyseurs : des métaux immobilisés sur des supports et des oxydes métalliques.

Les catalyseurs métalliques sont principalement à base de cuivre, de platine et de rhodium.<sup>45</sup> Les catalyseurs de cuivre sont actifs même à basse température (165 °C) et sont très sélectifs. Une interface Pt–CuO<sub>2</sub> permet de promouvoir la RWGS à de faibles températures (de 100 °C à 300 °C). Les catalyseurs de platine supportés sur La–ZrO<sub>2</sub> montrent de meilleures conversions de CO<sub>2</sub> que ceux basés sur du fer ou du cuivre mais une moins bonne sélectivité pour CO. A basse température (de 100 °C à 300 °C) le rhodium est souvent plus sélectif pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthane et en méthanol. Cependant en 2001, Kusama et al. ont prouvé qu'un système Rh/SiO<sub>2</sub> pouvait promouvoir la conversion de CO<sub>2</sub> à 52 % avec un sélectivité de 88 % pour le CO.

Le procédé CAMERE produit du méthanol à partir du CO<sub>2</sub> en passant par la RWGS : grâce à de l'hydrogène, le CO<sub>2</sub> est réduit en CO ; l'eau, co-produite dans la réaction, est éliminée pour donner un mélange CO/H<sub>2</sub> qui est transformé en méthanol. Ce procédé utilise des catalyseurs d'oxydes métalliques : ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>46</sup> Dans ce cas

---

41. K. Tsuchiya, J. D. Huang, K. I. Tominaga, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2865-2868.

42. K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2000**, *1*, 1-3.

43. V. K. Srivastava, P. Eilbracht, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1791-1795.

44. M. Ali, A. Gual, G. Ebeling, J. Dupont, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2129-2134.

45. Y. A. Daza, J. N. Kuhn, *RSC Adv.*, 49675-49691.

46. O.-S. Joo, K.-D. Jung, J. Yonsoo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *153*, 67-72.

la RWGS doit être effectuée à plus de 600 °C afin d’obtenir plus de 60 % de conversion de CO<sub>2</sub>. Le pilote implanté en Corée opérant avec ce procédé a pu produire 75 kg de méthanol à partir de 100 kg de CO<sub>2</sub> en une journée.

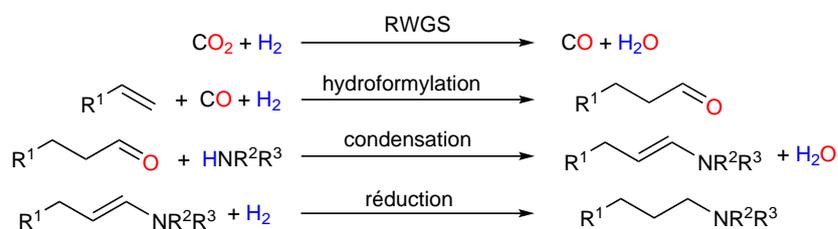


Schéma 1.7 – Hydroaminométhylation d’alcènes

Il est intéressant ici de noter que la RWGS n’est pas la seule façon d’obtenir du CO à partir du CO<sub>2</sub>. De plus en plus de travaux sont faits pour obtenir du syngas à partir de la biomasse qui consomme du CO<sub>2</sub> lors de la croissance. C’est en combinant la formation de syngas à partir de la biomasse et les réactions de Fischer-Tropsch que sont obtenus les biocarburants de deuxième génération.<sup>47</sup>

## Dismutation de l’acide formique

Il n’existe que peu de catalyseurs qui favorisent l’hydrogénation du CO<sub>2</sub> en méthanol. De plus, si l’électroréduction du CO<sub>2</sub> à deux électrons pour donner l’acide formique est aujourd’hui maîtrisée, il est plus difficile de transférer directement six électrons sur le CO<sub>2</sub>. L’acide formique est une molécule très intéressante puisqu’elle possède un hydrure qui peut permettre des réductions : l’hydrogène lié au carbone CH. L’idée est alors de dismuter l’acide formique en méthanol et en CO<sub>2</sub>. Comme on peut le voir dans le Schéma 1.8, une molécule de CO<sub>2</sub> est bien réduite en une molécule de méthanol avec l’enchaînement de ces deux réactions.

Quatre catalyseurs sont actuellement capables de dismuter l’acide formique. Le premier, décrit par Goldberg et al. en 2013, est un complexe d’iridium(III) qui permet d’obtenir un rendement faible en méthanol (1.9 %).<sup>48</sup> Le deuxième complexe, décrit par le groupe de Cantat, est [Ru(triphos)(OCHO)<sub>2</sub>] le rendement était cette fois plus élevé (50.2 %) en présence d’un additif acide fort, le MSA (acide méthylsulfonique).<sup>49</sup> En 2015, Parkin et al. décrivent un complexe de molybdène ([Mo(CO)<sub>3</sub>H]) capable de dismuter

47. A. van der Drift, H. Boerrigter in *IEA bioenergy task 33*, **2006**.

48. A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3981-3984.

49. S. Savourey, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466-10470.

l'acide formique avec un rendement en méthanol de 21 %.<sup>17</sup> Enfin en 2017, le groupe de Laurency obtient un rendement en méthanol de 75 % en utilisant un complexe similaire à celui de Goldberg, soluble dans l'eau.<sup>50</sup>

Les rendements en méthanol semblent assez faibles pour les trois premiers catalyseurs. En effet la réaction de dismutation de l'acide formique est en compétition avec sa déshydrogénéation qui est thermodynamiquement plus favorable. Un système fermé permet qu'au fur et à mesure de la déshydrogénéation la pression augmente et ainsi la libération de gaz soit défavorisée. Pour trois molécules d'acide formique la déshydrogénéation libère six molécules de gaz alors que la dismutation en libère deux. Ainsi, la dismutation va être favorisée par rapport à la déshydrogénéation par une augmentation de la pression dans le réacteur (loi de Le Chatelier).

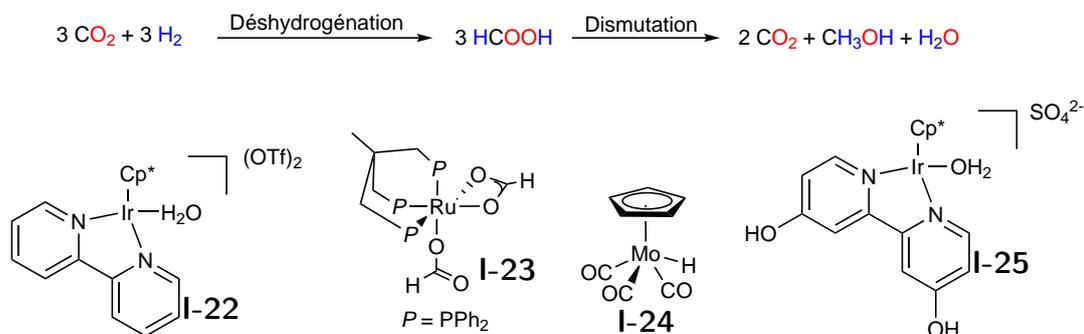


Schéma 1.8 – Catalyseurs capables de promouvoir la dismutation de l'acide formique<sup>17,48-50</sup>

Au laboratoire, le mécanisme avec le catalyseur [Ru(triphos)(OCHO)<sub>2</sub>] a été étudié pour mieux appréhender cette réaction peu connue (Schéma 1.9). D'après l'étude théorique effectuée, l'étapement cinétiquement déterminante est la décarboxylation du ligand formate pour générer un complexe hydrure de ruthénium. Elle est la même pour la dismutation et la déshydrogénéation la réaction est donc sous contrôle thermodynamique. On peut remarquer que pour les deux états de transition clés, deux molécules d'acide formique coordinent le ruthénium. Il est nécessaire que ces deux molécules soient proches pour réagir ensemble. La géométrie faciale du ligand triphos permet ce rapprochement : une seule face du ruthénium est disponible pour réagir. Le fait d'avoir un ligand phosphine tripode permet aussi de stabiliser le complexe de ruthénium.

50. K. Sordakis, A. Tsurusaki, M. Iguchi, H. Kawanami, Y. Himeda, G. Laurency, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2371-2378.

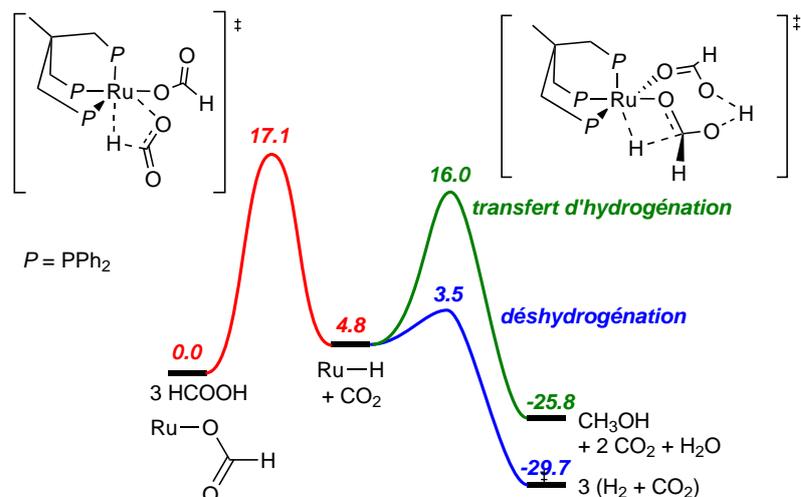


Schéma 1.9 – Mécanisme de la dismutation de l'acide formique avec le complexe  $[\text{Ru}(\text{triphos})]^{49}$

## 1.4 Présentation des travaux effectués au cours de la thèse

Le ligand phosphine tripode triphos complexé au ruthénium donne un catalyseur particulièrement efficace pour la dismutation de l'acide formique. De plus ce ligand triphos a été utilisé plusieurs fois notamment en coordination du ruthénium ou du cobalt pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthanol. Enfin, le mécanisme de la dismutation avec ce ligand a été étudié au laboratoire, montrant que la géométrie de ce ligand était particulièrement adaptée à la dismutation de l'acide formique. Nous avons donc décidé pour cette thèse de développer des complexes coordonnés par un ligand phosphine tripodal. Les mécanismes de réaction et d'activation des petites molécules par des complexes organométalliques nous ont particulièrement intéressés. Lors des études que nous avons effectuées, nous nous sommes attachés à diminuer les coûts des complexes synthétisés pour pouvoir diminuer le coût global de la catalyse. Pour cela, dans les chapitres chapitre 2, 4 et 5 des métaux non-nobles ont été utilisés.

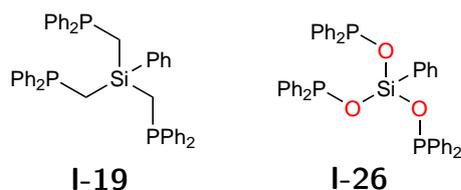


Schéma 1.10 – Ligands dérivés de la triphos :  $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  et  $\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3$

Dans le chapitre 2, nous avons développé la synthèse de deux ligands avec une géométrie très proche de la triphos :  $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  **I-19** et  $\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3$  **I-26** (Schéma 1.10). Nous avons voulu alors évaluer les différences de propriétés électroniques de ces deux ligands et les conséquences sur leur coordination de métaux de transition : Fe (II), Co (II) et Cu (I). L'activité catalytique des six complexes synthétisés a été testée en hydroboration du  $\text{CO}_2$  (Schéma 1.11). En effet, l'utilisation d'un réducteur plus réactif que  $\text{H}_2$  a permis d'évaluer la capacité des complexes obtenus à réduire le  $\text{CO}_2$  dans des conditions douces.

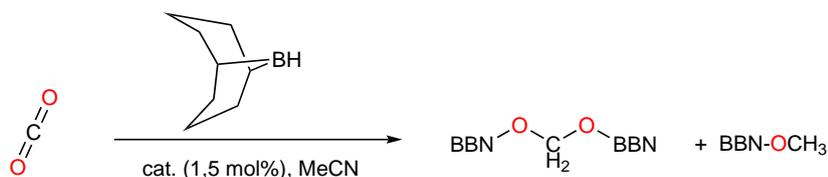


Schéma 1.11 – Hydroboration du  $\text{CO}_2$  par du 9-BBN

Le chapitre suivant a été consacré à l'étude d'une autre manière de diminuer le prix de la catalyse. Le ruthénium est un métal noble coûteux (8.04\$/g) en comparaison du cuivre (6.14\$/kg), du cobalt (67.25\$/kg) et du fer (0.07\$/kg).<sup>51</sup> mais si le catalyseur à base de ruthénium est recyclé et utilisé de nombreuses fois le prix final de la catalyse est moins grand. Nous avons donc décidé d'immobiliser un complexe similaire à  $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{TMM})_2]$  qui est très actif en catalyse. Nous avons donc choisi de synthétiser un triphosphine avec un atome de silicium comme point d'ancrage, comme dans le chapitre 2 mais avec un groupement éthoxyyle qui peut permettre un greffage sur silice. L'éthoxysilane réagit avec les groupements hydroxyle en surface de la silice pour donner des liaisons ligand–O–Si à la surface de la silice (Schéma 1.12).

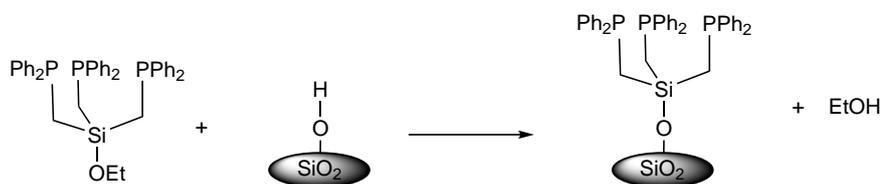


Schéma 1.12 – Greffage du ligand **I-20**

Ce ligand a ensuite été coordonné à du ruthénium pour donner un complexe similaire à  $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{TMM})]$  greffé sur silice. Son activité en dismutation de l'acide formique a été testée lors d'expériences préliminaires.

51. Prix des métaux, [www.infomine.com/Investment/metal-prices/](http://www.infomine.com/Investment/metal-prices/), <https://markets.businessinsider.com/commodities/iron-ore-price>, consultés en Août 2018,

La deuxième partie de cette thèse se consacre à l'étude d'un autre ligand. De nombreux complexes capables de promouvoir des réactions d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> ou de déshydrogénation de l'acide formique et du méthanol contiennent par des ligands participatifs, nous en avons présenté quelques uns dans ce chapitre : **I-3**, **I-6**, **I-12**, **I-15**, **I-16**. La coopération grâce à une amine est courante pour l'activation de H<sub>2</sub> : la liaison M–N permet de scinder la molécule d'hydrogène en un proton sur l'amine et un hydrure sur le métal. Nous avons donc décidé de combiner les avantages d'un ligand phosphine tripode et d'un ligand potentiellement participatif en synthétisant le ligand [Cy<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>PNHBz (**I-21**) (Schéma 1.13).

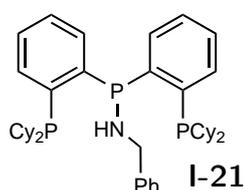


Schéma 1.13 – Ligand [Cy<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>PNHBz

Dans le chapitre 2 le cuivre s'est révélé un bon catalyseur d'hydroboration du CO<sub>2</sub>. De plus, peu d'hydrures de cuivre sont complètement caractérisés dans la littérature alors que le cuivre est un métal très utilisé notamment dans l'hydrogénation des cétones et des aldéhydes et que les hydrures de cuivre sont souvent postulés comme intermédiaires dans ces réactions.<sup>52</sup> Seulement cinq hydrures de cuivre ont pu être synthétisés à partir de H<sub>2</sub> et la présence d'une base est toujours nécessaire à leur obtention. Pour toutes ces raisons, nous avons décidé d'étudier l'activation de H<sub>2</sub> grâce à un complexe de cuivre coordonné par le ligand participatif **I-21** (Schéma 1.14).

Enfin, dans le dernier chapitre, ce même ligand a été coordonné à du cobalt. L'activité catalytique de ce complexe a été testée en catalyse de déshydrogénation de l'acide formique. En effet, de façon étonnante, aucun catalyseur basé sur du cobalt n'a été décrit pour promouvoir la déshydrogénation de l'acide formique. Nous avons optimisé les conditions opératoires pour cette catalyse. Nous avons aussi essayé de comprendre le mécanisme d'action de ce complexe de cobalt en isolant l'espèce active, mais aussi en menant une étude théorique grâce à des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité).

52. A. J. Jordan, G. Lalic, J. P. Sadighi, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8318-8372.

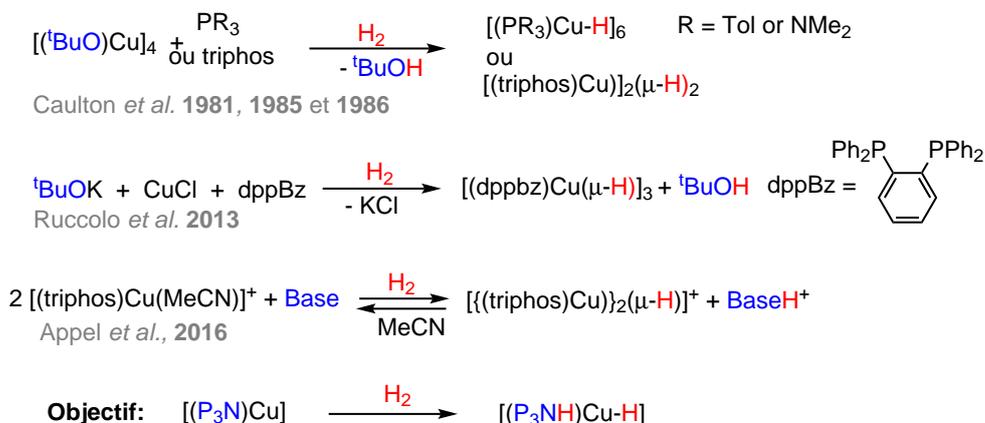


Schéma 1.14 – Activation de H<sub>2</sub> pour synthétiser des hydrures de cuivre

## 1.5 Bibliographie

1. A. Bazzanella, F. Ausfelder, Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry, DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., **2017**.
2. M. Baude, F.-X. Dussud, J. Duvernoy, M. Ecoiffier, V. Charlotte, Chiffres clés du climat France, Europe et Monde 2018, **2018**.
3. Agence Européenne de l'Environnement, Proportions des émissions de gaz à effet de serre par source en Europe, <http://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy/bloc-4a.html>, **2015**.
4. Amnesty International, "This Is What We Die for" <https://www.amnesty.org/fr/documents/afr62/3183/2016/en/>, **2016**.
5. Department of Energy, Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles, Objectifs techniques pour le stockage d'hydrogène à bord des véhicules légers, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>, **2018**.
6. K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurency, Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols, *Chem. Rev.* **2017**, 372-433.
7. S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurency, Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4017.
8. R. S. Coffey, The decomposition of formic acid catalysed by soluble metal complexes, *Chem. Commun.* **1967**, 923b-924.

9. Z. Wang, S. M. Lu, J. Li, J. Wang, C. Li, Unprecedentedly High Formic Acid Dehydrogenation Activity on an Iridium Complex with an N,N'-Diimine Ligand in Water, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12592-12595.
10. Y. Pan, C. L. Pan, Y. Zhang, H. Li, S. Min, X. Guo, B. Zheng, H. Chen, A. Anders, Z. Lai, J. Zheng, K. W. Huang, Selective hydrogen generation from formic acid with well-defined complexes of ruthenium and phosphorus-nitrogen PN<sub>3</sub>-pincer ligand, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1357-1360.
11. G. A. Filonenko, R. Van Putten, E. N. Schulpen, E. J. Hensen, E. A. Pidko, Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formates using a ruthenium PNP-pincer catalyst, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1526-1530.
12. D. Jantke, L. Pardatscher, M. Drees, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, Hydrogen Production and Storage on a Formic Acid/Bicarbonate Platform using Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Complexes of Late Transition Metals, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2849-2854.
13. A. Boddien, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, M. Beller, ortho-Metalation of Iron(0) Tribenzylphosphine Complexes: Homogeneous Catalysts for the Generation of Hydrogen from Formic Acid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8993-8996.
14. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.
15. N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, A new Cu-based system for formic acid dehydrogenation, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61514-61517.
16. T. W. Myers, L. A. Berben, Aluminium–ligand cooperation promotes selective dehydrogenation of formic acid to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771-2777.
17. M. C. Neary, G. Parkin, Dehydrogenation, disproportionation and transfer hydrogenation reactions of formic acid catalyzed by molybdenum hydride compounds, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1859-1865.
18. S. Enthaler, A. Brück, A. Kammer, H. Junge, E. Irran, S. Gülak, Exploring the reactivity of nickel pincer complexes in the decomposition of formic acid to CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and the hydrogenation of NaHCO<sub>3</sub> to HCOONa, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 65-69.
19. C. Chauvier, A. Tlili, C. Das Neves Gomes, P. Thuéry, T. Cantat, Metal-free dehydrogenation of formic acid to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> using boron-based catalysts, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938-2942.

20. Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, Catalytic Fixation of Carbon Dioxide To Formic Acid By Transition-Metal Complexes Under Mild Conditions, *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 863-864.
21. R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169.
22. R. Fornika, H. Görls, B. Seemann, W. Leitner, Complexes [(P2)Rh(hfacac)](P2 = bidentate chelating phosphane, hfacac = hexafluoroacetylacetonate) as catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: correlations between solid state structures, 103-Rh NMR shifts and catalytic activities, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **1995**, 1479-1481.
23. C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurency, M. Beller, A well-defined iron catalyst for the reduction of bicarbonates and carbon dioxide to formates, alkyl formates, and formamides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777-9780.
24. Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, Iron catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate enhanced by Lewis acid co-catalysts, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291-4299.
25. A. Z. Spentzos, C. L. Barnes, W. H. Bernskoetter, Effective Pincer Cobalt Pre-catalysts for Lewis Acid Assisted CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8225-8233.
26. M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> under ambient conditions, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11533-11536.
27. R. Watari, Y. Kayaki, S.-i. Hirano, N. Matsumoto, T. Ikariya, Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formate Catalyzed by a Copper/1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene System, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 1369-1373.
28. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, A Molecular Copper Catalyst for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formate, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.
29. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.
30. R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, A homogeneous transition metal complex for clean hydrogen production from methanol-water mixtures, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342-347.

31. J. Campos, L. S. Sharninghausen, M. G. Manas, R. H. Crabtree, Methanol Dehydrogenation by Iridium N-Heterocyclic Carbene Complexes, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5079-5084.
32. E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, Selective hydrogen production from methanol with a defined Iron pincer catalyst under mild conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162-14166.
33. M. Anderez-Fernandez, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, A Stable Manganese Pincer Catalyst for the Selective Dehydrogenation of Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.
34. S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J. M. Sousa, A. Mendes, Catalysts for methanol steam reforming—A review, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 43-57.
35. K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, Ruthenium complex catalysed hydrogenation of carbon dioxide to carbon monoxide, methanol and methane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 629-631.
36. C. A. Huff, M. S. Sanford, Cascade catalysis for the homogeneous hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122-18125.
37. S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502.
38. N. M. Rezayee, C. A. Huff, M. S. Sanford, Tandem amine and ruthenium-catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1028-1031.
39. J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Prakash, Conversion of CO<sub>2</sub> from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778-781.
40. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Homogeneous Cobalt Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.
41. K. Tsuchiya, J. D. Huang, K. I. Tominaga, Reverse water-gas shift reaction catalyzed by mononuclear Ru complexes, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2865-2868.
42. K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide, *Catal. Commun.* **2000**, *1*, 1-3.

43. V. K. Srivastava, P. Eilbracht, Ruthenium carbonyl-complex catalyzed hydroaminomethylation of olefins with carbon dioxide and amines, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1791-1795.
44. M. Ali, A. Gual, G. Ebeling, J. Dupont, Carbon dioxide transformation in imidazolium salts: Hydroaminomethylation catalyzed by Ru-complexes, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2129-2134.
45. Y. A. Daza, J. N. Kuhn, CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels, *RSC Adv.*, 49675-49691.
46. O.-S. Joo, K.-D. Jung, J. Yonsoo, CAMERE Process for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *153*, 67-72.
47. A. van der Drift, H. Boerrigter in *IEA bioenergy task 33*, **2006**.
48. A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, Catalytic disproportionation of formic acid to generate methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3981-3984.
49. S. Savourey, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, Efficient disproportionation of formic acid to methanol using molecular ruthenium catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466-10470.
50. K. Sordakis, A. Tsurusaki, M. Iguchi, H. Kawanami, Y. Himeda, G. Laurenczy, Aqueous phase homogeneous formic acid disproportionation into methanol, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2371-2378.
51. Prix des métaux, [www.infomine.com/Investment/metal-prices/](http://www.infomine.com/Investment/metal-prices/), <https://markets.businessinsider.com/commodities/iron-ore-price>, consultés en Août 2018,
52. A. J. Jordan, G. Lalic, J. P. Sadighi, Coinage Metal Hydrides: Synthesis, Characterization, and Reactivity, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8318-8372.

## Deuxième partie

### Synthèse et complexation de ligands triphos silylés



---

## Chapitre 2

Synthèse de ligands triphos silylés et  
activités catalytiques des complexes  
associés en hydroboration du CO<sub>2</sub>

---



## 2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1 les ligands tripodaux et en particulier le ligand 1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyl)éthane (triphos) ont joué un rôle important pour coordonner des complexes efficaces pour catalyser la réduction du  $\text{CO}_2$ .

De nombreux complexes coordonnés par le ligand triphos ont été rapportés dans la littérature (plus de 600 structures) depuis la description de sa synthèse en 1962.<sup>1</sup> Le 1,3-dichloro-2-(chlorométhyl)-2-méthylpropane réagit avec le diphénylphosphure de sodium dans le THF à 66 °C pour donner la triphos (Schéma 2.1).<sup>2</sup>

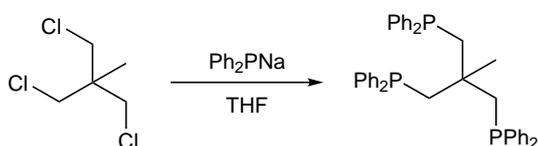


Schéma 2.1 – Synthèse du ligand triphos<sup>2</sup>

La triphos est un ligand capable de coordonner une large variété de métaux de transition : le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le molybdène, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, le tungstène, le rhénium, l'iridium, le platine et l'or.<sup>1</sup> C'est un ligand qui est le plus souvent tridentate mais il peut aussi avoir une denticité plus faible. En effet il arrive que les trois bras de la triphos ne soient pas attachés au métal mais que l'un d'entre eux soit libre ou ponte avec un autre centre métallique (Schéma 2.2).

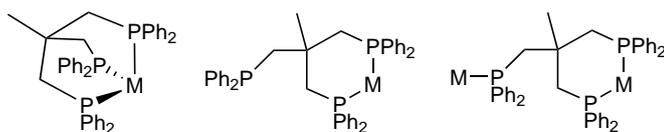


Schéma 2.2 – Modes de coordination du ligand triphos<sup>1</sup>

Ces complexes ont été abondamment utilisés dans des réactions catalytiques. En effet, lorsque le ligand triphos est coordonné selon un mode tridentate, il occupe une face du métal laissant seulement l'autre face accessible pour les réactions catalytiques ce qui peut permettre de rapprocher les réactifs sur le métal.

Dans l'introduction nous avons vu qu'il existait plusieurs catalyseurs métalliques contenant la triphos permettant d'hydrogéner le  $\text{CO}_2$ . Appel et al. ont montré que le

1. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *72*, 171-179.

2. W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.

complexe  $[\text{Cu}(\text{triphos})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  catalyse l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en acide formique.<sup>3</sup> Peu de catalyseurs homogènes peuvent promouvoir l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthanol et le ligand triphos associé à un complexe de cobalt forme le seul système catalytique basé sur un métal non-noble qui en est capable :  $[\text{Co}(\text{acac})_3]/\text{triphos}$ .<sup>4</sup> De plus  $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{TMM})]$  catalyse l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthanol<sup>5</sup> mais aussi l'hydrogénation de liaisons  $\text{C}=\text{O}$  présentes dans d'autres molécules organiques tels que des acides carboxyliques, des esters, des amides et des lactames.<sup>6-8</sup>

Le groupe de Klankermayer et Leitner a étudié les mécanismes d'hydrogénation de liaisons  $\text{C}=\text{O}$  grâce au complexe  $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{TMM})]$  et en particulier l'hydrogénation du benzoate de méthyle.<sup>7</sup> Ils ont prouvé que l'espèce active est un dihydrure de ruthénium  $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{H})_2\text{S}]$  où S est une molécule de solvant. Ce cycle catalytique commence par la décoordination de cette molécule de solvant qui est remplacée par le benzoate de méthyle sur le centre métallique (Schéma 2.3).

Un hydrure est ensuite transféré du ruthénium au carbone de l'ester. Un site de coordination est donc vacant,  $\text{H}_2$  peut se coordiner sur le ruthénium. La rupture hétérolytique de  $\text{H}_2$  permet de protoner l'atome d'oxygène coordonné au ruthénium et de reformer une espèce dihydrure. L'hémiacétal obtenu se décoordine et une molécule de solvant complète de nouveau la sphère de coordination du ruthénium. L'hémiacétal est en équilibre avec l'aldéhyde correspondant. Le benzaldéhyde coordine le ruthénium en éliminant une molécule de solvant. De la même manière que pour la réduction précédente, un hydrure est transféré sur l'atome de carbone du benzaldéhyde,  $\text{H}_2$  est coordonné puis clivé en un proton capté par l'atome d'oxygène de l'alcool et un hydrure complexé sur le ruthénium. L'alcool est alors éliminé et remplacé par une molécule de solvant.

Durant ces études mécanistiques Klankermayer et al. ont prouvé qu'une voie de désactivation possible du catalyseur résidait dans sa dimérisation (Schéma 2.4).

Afin de lutter contre cette dimérisation, Klankermayer et al. ont synthétisé des analogues de la triphos en changeant les groupements aryles attachés aux atomes de phosphore.<sup>8</sup> On peut concevoir que l'augmentation de l'encombrement stérique de ces

---

3. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.

4. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.

5. S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502.

6. J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11039-11050.

7. T. Vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217-13225.

8. M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner, J. Klankermayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1392-1395.

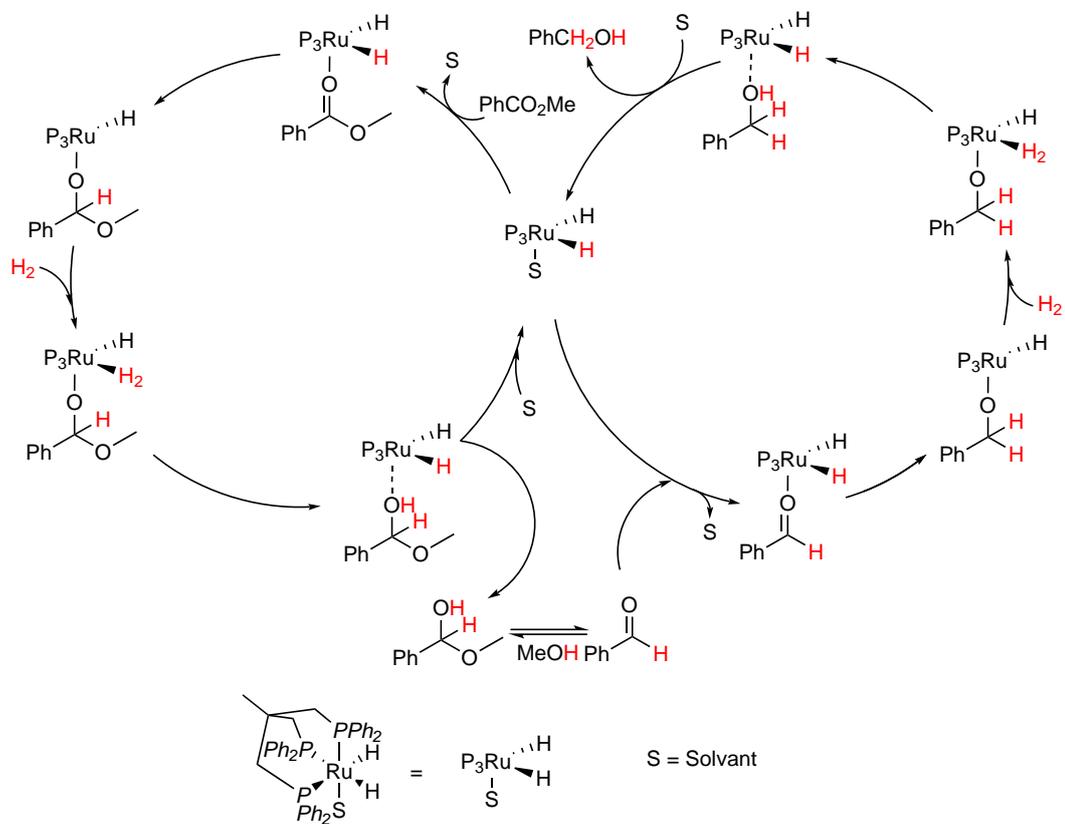


Schéma 2.3 – Mécanisme d'hydrogénation du benzoate de méthyle par Ru(triphos)(H)<sub>2</sub>S<sup>7</sup>

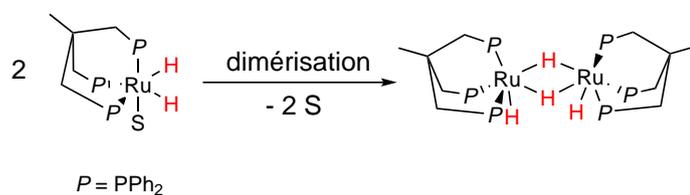


Schéma 2.4 – Dimérisation du ruthénium [Ru(triphos)(H)<sub>2</sub>], actif en hydrogénation de liaisons C=O<sup>7</sup>

groupements permet d'éviter la dimérisation. Les auteurs ont ainsi synthétisé deux analogues de la triphos en remplaçant les groupements phényles par des groupements *p*-tolyle et 3,5-diméthylphényle. L'activité des complexes de ruthénium, **II-1a**, **II-1b** et **II-1c** associés a été évaluée en catalyse d'hydrogénation des lactames et des esters (Schéma 2.5).

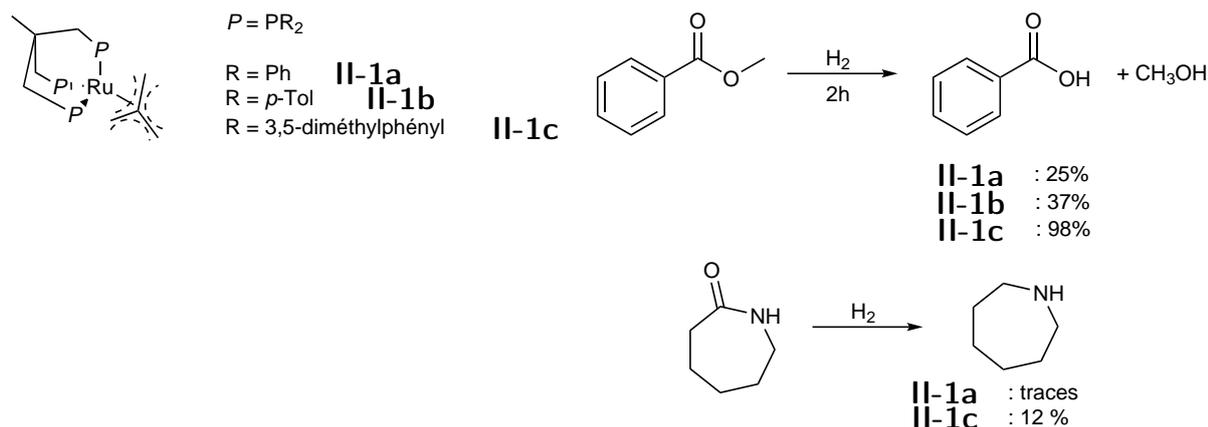


Schéma 2.5 – Hydrogénation du benzoate de méthyle et du caprolactame catalysée par un complexe de ruthénium<sup>8</sup>

Après 16 h de réaction, les trois complexes ont permis une conversion complète du benzoate de méthyle en méthanol et acide benzoïque. Cependant, si le temps de réaction est diminué (2 h) le complexe **II-1c** permet toujours une conversion complète alors que **II-1b** convertit 37 % d'ester et **II-1a** seulement 25 %. La même tendance est observée avec l'hydrogénation de la caprolactame. Sans additif, l'utilisation de **II-1a** pour hydrogéner la caprolactame ne permet que d'obtenir quelques traces d'amine correspondante. Au contraire, dans les mêmes conditions, **II-1c** convertit 12 % de lactame en amine.

Plusieurs études ont été menées afin de remplacer, totalement ou partiellement, les atomes de phosphore de la triphos par d'autres éléments, et ainsi étudier l'influence des différents modes de coordination des ligands obtenus.<sup>9,10</sup> En particulier, le groupe de Apfel a synthétisé la triphos et trois autres ligands similaires en remplaçant progressivement les fragments  $\text{PPh}_2$  par les groupes  $\text{SPh}$  : **II-2**, **II-3**, **II-4** et **II-5** (Schéma 2.6).<sup>10</sup>

Les auteurs ont, notamment, étudié la coordination de ces ligands sur  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ . L'analyse des spectres infrarouges a permis de rationaliser les propriétés électroniques de ces ligands. Trois bandes sont observées :  $1925\text{ cm}^{-1}$ , commune à tous les complexes,

9. N. Nakagawa, E. J. Derrah, M. Schelwies, F. Rominger, O. Trapp, T. Schaub, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6856-6865.

10. A. Petuker, P. Gerschel, S. Piontek, N. Ritterskamp, F. Wittkamp, L. Iffland, R. Miller, M. Van Gastel, U. P. Apfel, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 13251-13262.

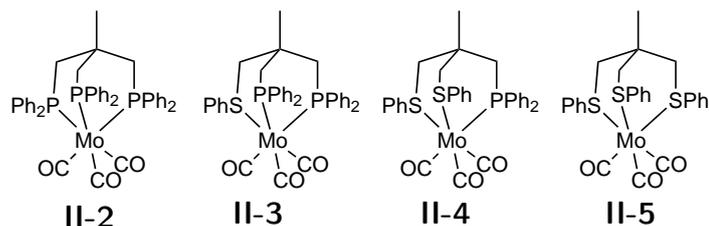


Schéma 2.6 – Complexes de molybdène avec différents ligands dérivés de la triphos<sup>10</sup>

1830  $\text{cm}^{-1}$  et 1790  $\text{cm}^{-1}$  dont les intensités varient en fonction des ligands. Pour les complexes coordonnés par la triphos et **II-3**, qui ont plus d'atomes de phosphore que de soufre, la bande à 1830  $\text{cm}^{-1}$  est dominante alors que l'effet inverse est observé pour **II-4** et **II-5**. Plus le nombre d'atomes de phosphore augmente, plus la liaison CO est forte et donc plus la rétrodonation dans le ligand carbonyle est faible, qui s'explique par une plus grande capacité  $\pi$ -acceptrice des phosphines par rapport aux thioéthers.

Plusieurs groupes ont aussi essayé de remplacer le point d'ancrage de la triphos par d'autres atomes que le carbone : silicium, bore, étain, azote et phosphore. Nous appellerons par la suite ces ligands Xtriphos où X peut être le silicium, le bore, l'étain, l'azote et le phosphore.<sup>11</sup> Si on excepte le carbone, l'atome le plus utilisé comme point d'ancrage des ligands de type triphos est le bore. Les Sntriphos sont, eux, très peu décrits. Lorsque le silicium, le bore, l'étain et le phosphore sont utilisés les synthèses de ces ligands sont similaires. Elles commencent par la déprotonation de  $\text{R}_2\text{PCH}_3$  grâce à du  $n\text{-BuLi}$  en présence de TMEDA pour synthétiser  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$ . Ce lithien substitue alors les atomes de chlore du chlorure de silicium, bore, étain ou phosphore pour former les dérivés de la triphos correspondants (Schéma 2.7).<sup>11</sup>

Les Btriphos sont obtenus comme sels de lithium et une métathèse avec un sel de thallium peut permettre d'isoler plus facilement ce produit. D'autres synthèses ont été proposées pour les Sitriphos et Ptriphos en remplaçant  $\text{RSiCl}_3$  par  $(\text{OEt})_2\text{SiCl}_2$  et  $\text{PCl}_3$  par  $\text{P}(\text{OPh})_3$ . Sitriphos peut aussi être synthétisé par substitution des atomes de chlore de  $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  par  $\text{Ph}_2\text{PLi}$ . La dernière méthode pour synthétiser Ptriphos consiste à faire réagir  $\text{R}_2\text{PCL}$  avec  $\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$  et d'éliminer  $\text{ClSiMe}_3$ .

La synthèse des Ntriphos est différente des autres. Ils sont obtenus par réaction de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  avec des hydroxyméthylphosphines  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{OH}$ .

Comme pour la triphos ces ligands ont plusieurs manières de coordonner les complexes : monodente, bidente et tridente. Les Btriphos ont permis de coordonner une large gamme de métaux : Sn, Ir, Ni, Co, Fe, Rh et Pt. Ils sont le plus souvent tridentes mais peuvent

11. A. Phanopoulos, P. W. Miller, N. J. Long, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *299*, 39-60.

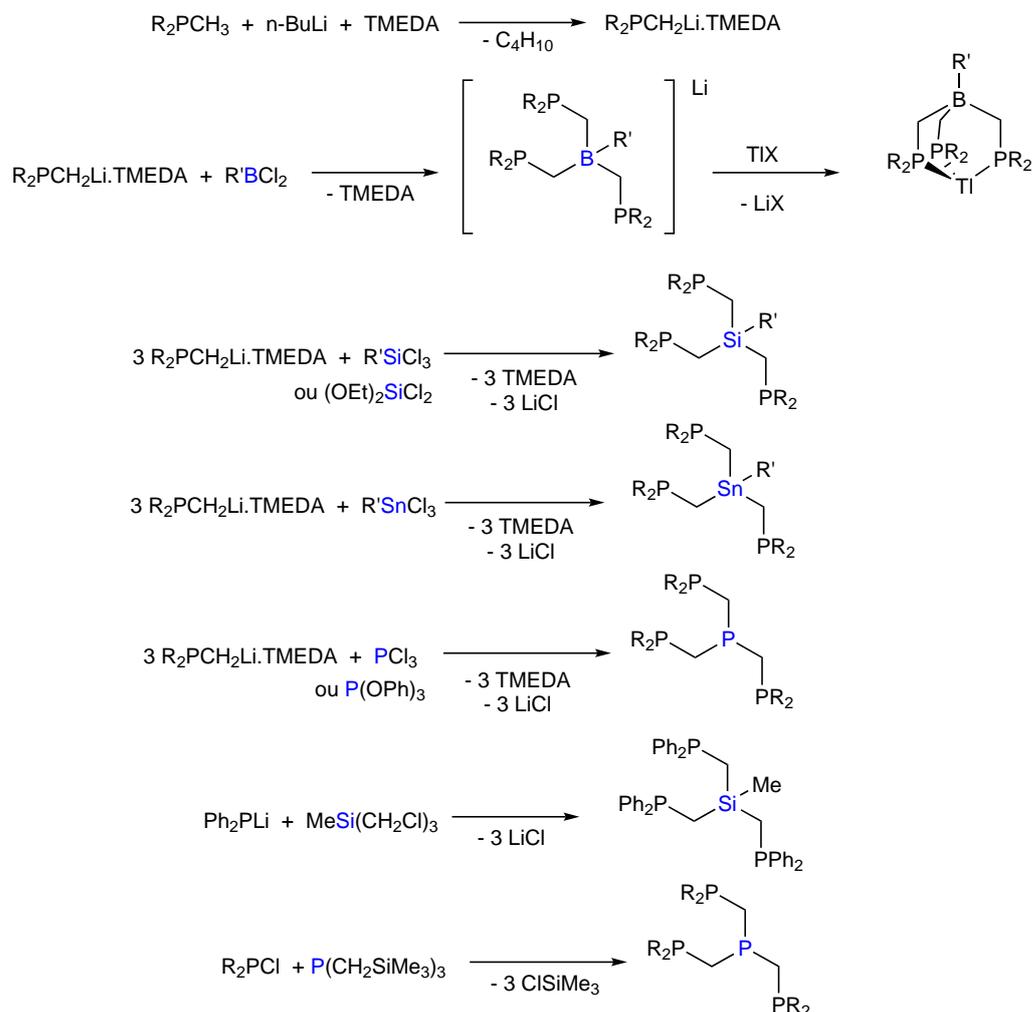


Schéma 2.7 – Synthèses des ligands Xtriphos<sup>11</sup>

être bidentes lorsqu'ils sont liés au nickel ou au platine.<sup>12,13</sup> Il existe seulement trois structures avec des Sntriphos et dans tous les cas ces ligands Sntriphos sont tridentes.<sup>14</sup> Les ligands Ntriphos peuvent être tridentes mais sont assez couramment bidentes et ils peuvent être pontant entre deux métaux (Schéma 2.8).<sup>11</sup>

Cette propension à avoir une denticité plus faible peut s'expliquer par une inversion facile de l'azote, ainsi lorsque Ntriphos est tridente la contrainte sur l'azote est peut-être trop importante.

Les ligands Ptriophos peuvent avoir deux modes de coordination suivant le degré

12. J. Thomas, J. C. Peters, *Polyhedron* **2004**, *23*, 489-497.

13. C. E. MacBeth, J. C. Thomas, T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4645-4662.

14. S. Herold, A. Mezzetti, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *235*, 215-231.

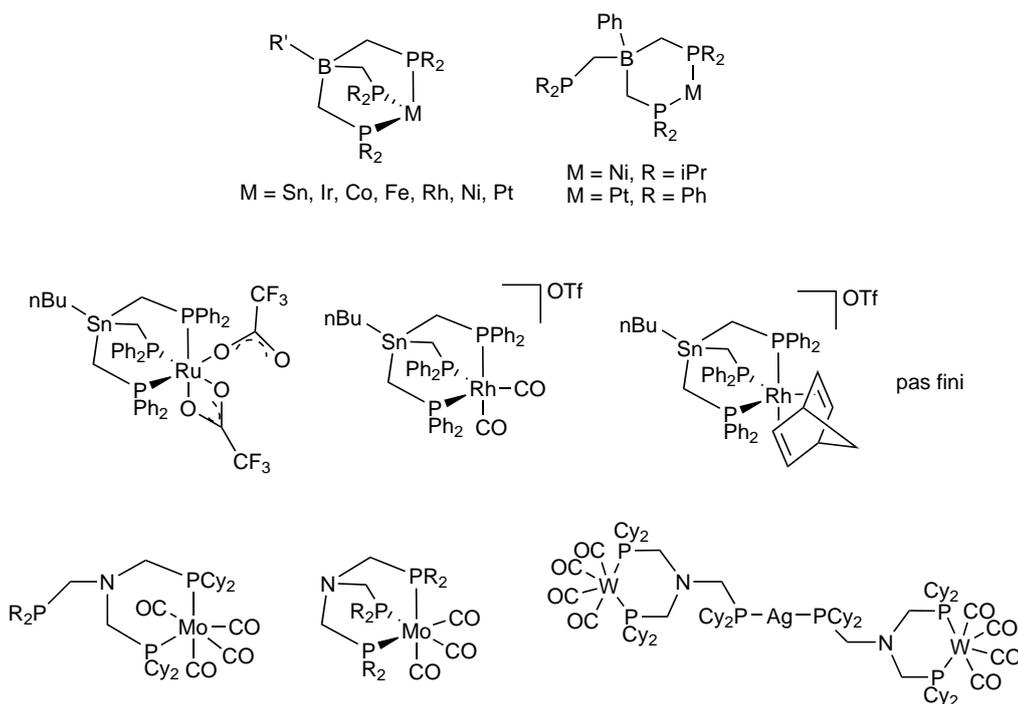


Schéma 2.8 – Modes de coordination de Btriphos, complexes de Sntriphos et exemples de coordination de Ntriphos<sup>11</sup>

d'oxydation de l'atome de phosphore du point d'ancrage. Si celui-ci est P(V), il n'est pas coordonné sur un métal et le ligand est tridentate, comme dans le cas de du complexe de rhodium du Schéma 2.9.<sup>15</sup> Au contraire, si l'atome de phosphore du point d'ancrage est P(III), il est lié à un métal (Schéma 2.9) car, à ce degré d'oxydation, les phosphines sont de bons ligands.<sup>16</sup>

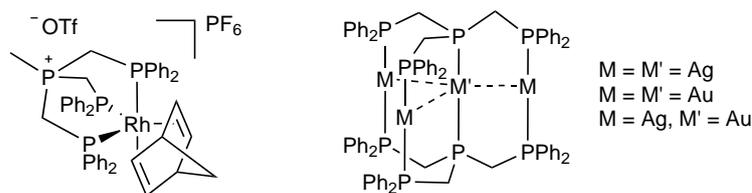


Schéma 2.9 – Exemples de coordination des ligands Ptriphos<sup>15,16</sup>

Dans ce chapitre, nous avons décidé d'étudier des ligands dérivés de la triphos possédant un atome de silicium comme point d'ancrage :  $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (**II-6a**),  $\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3$  (**II-6b**) ainsi que leur complexation sur des métaux non-nobles : Fe(II),

15. J. Guenther, J. Reibenspies, J. Blümel, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 443-460.

16. M. T. Dau, J. R. Shakirova, A. J. Karttunen, E. V. Grachova, S. P. Tunik, A. S. Melnikov, T. A. Pakkanen, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4705-4715.

Co(II) et Cu(I). Ces deux ligands ont une géométrie similaire mais des propriétés électroniques différentes. La phosphinite **II-6b** a un caractère  $\sigma$ -donneur moins important et un caractère  $\pi$ -accepteur plus prononcé que la phosphine correspondante **II-6a**.

Le ligand **II-6a** a déjà été décrit dans la littérature et complexé sur une large variété de métaux. Ti<sup>17-20</sup>, V<sup>17,21-23</sup>, Cr<sup>17</sup>, Fe<sup>24-26</sup>, Cu<sup>27</sup>, Nb<sup>21,22,28-30</sup>, Mo<sup>31,32</sup>, Rh<sup>27</sup>, Pd<sup>27</sup>, Ta<sup>21,22,30</sup>, W<sup>33</sup>, Os<sup>25</sup>, Pt<sup>27</sup>, Ru<sup>25,27,34-36</sup>. Dans la majorité des cas, ces ligands Sitriphos ont des modes de coordination tridentes. Des propriétés différentes peuvent être observées entre la triphos et les ligands Sitriphos.

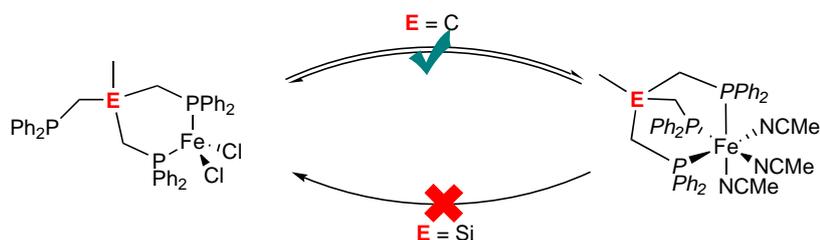


Schéma 2.10 – Différents modes de coordination de entre Sitriphos et triphos avec le fer(II)<sup>26</sup>

Le silicium contraint plus la géométrie du complexe que le carbone. Nous en aurons un exemple dans ce chapitre. Apfel et al. ont aussi observé que lorsque la triphos est coordonnée à du fer(II), il peut y avoir un échange entre une géométrie tétraédrique bas spin et octaédrique haut spin en fonction du solvant et de la température.<sup>26</sup> En revanche, le ligand Sitriphos ne permet d'accéder qu'à une géométrie tétraédrique (Schéma 2.10).

17. T. G. Gardner, G. S. Girolami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 3, 1758-1760.
18. T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1755-1757.
19. Y. You, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1994**, 13, 4655-4657.
20. Y. You, G. S. Girolami, *Organometallics* **2008**, 27, 3172-3180.
21. T. W. Hayton, P. Legzdins, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5388-5396.
22. T. W. Hayton, P. J. Daff, P. Legzdins, S. J. Rettig, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4114-4126.
23. T. W. Hayton, B. O. Patrick, P. Legzdins, *Organometallics* **2004**, 23, 657-664.
24. J. M. Boncella, M. L. H. Green, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **1986**, 618-619.
25. F. Neumeyer, M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3, 6075-6078.
26. A. Petuker, K. Merz, C. Merten, U. P. Apfel, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1183-1191.
27. M. F. Cain, D. S. Glueck, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2012**, 31, 775-778.
28. M. L. H. Green, D. O'Hare, J. G. Watkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 698-701.
29. M. L. Green, D. O'Hare, P. Mountford, J. G. Watkin, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1991**, 1705-1715.
30. P. J. Daff, P. Legzdins, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2688-2689.
31. H. Broda, J. Krahmer, F. Tuzcek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3564-3571.
32. H. Broda, S. Hinrichsen, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuzcek, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2007-2012.
33. M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3383-3389.
34. K. McNeill, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3625-3626.
35. K. McNeill, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11244-11254.
36. A. W. Holland, R. G. Bergman, *Organometallics* **2002**, 21, 2149-2152.

De façon surprenante, l'analogue oxygéné des Sitriphos **II-6b** n'a été que peu décrit. Le seul complexe de transition rapporté avec un ligand similaire est :  $[\text{Mo}(\text{MeSi}(\text{OPOMe}_2)_3)(\text{CO})_3]$  (Schéma 2.11).<sup>37</sup>

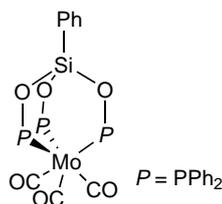


Schéma 2.11 – Complexe de molybdène(0) coordiné par un ligand Sitriphos oxygéné<sup>37</sup>

L'utilisation de Sitriphos pourra aussi permettre de greffer le ligand sur silice comme l'a fait le groupe de Blumel avec un complexe de tungstène (Schéma 2.12).<sup>33</sup>

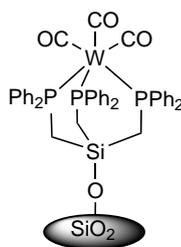


Schéma 2.12 – Greffage de Sitriphos sur silice<sup>33</sup>

Contrairement à la triphos, les ligands Xtriphos sont peu utilisés en catalyse, notamment d'hydrogénation.<sup>11</sup> Toutefois, quelques exemples d'hydrogénation de cétones et d'ester sont rapportés dans la littérature. Des complexes de ruthénium et rhodium coordonnés par un ligand Btriphos s'avèrent capable d'hydrogéner sélectivement le cinnamaldéhyde en alcool correspondant sans réduire la double liaison C=C avec des TOF de  $527 \text{ h}^{-1}$  et  $488 \text{ h}^{-1}$  respectivement (Schéma 2.13).<sup>38</sup>

Le groupe de Miller a noté qu'un complexe de ruthénium coordiné par un ligand Ntriphos peut hydrogéner l'oxalate de diméthyle en glycolate de méthyle puis en éthane-1,2-diol. Les auteurs ont proposé un mécanisme pour la expliquer l'hydrogénation d'ester par ce complexe (Schéma 2.14).<sup>39</sup>

L'espèce active est un complexe de ruthénium(0) coordiné par le Ntriphos. Par addition oxydante de  $\text{H}_2$  une espèce dihydrure de ruthénium(II) est formée sur laquelle

37. N. Greene, H. Taylor, T. P. Kee, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1993**, 821-825.

38. S. Jimenez, J. A. Lopez, M. A. Ciriano, C. Tejel, A. Martinez, R. A. Sanchez-Delgado, *Organometallics* **2009**, *28*, 3193-3202.

39. M. J. Hanton, S. Tin, B. J. Boardman, P. Miller, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *346*, 70-78.

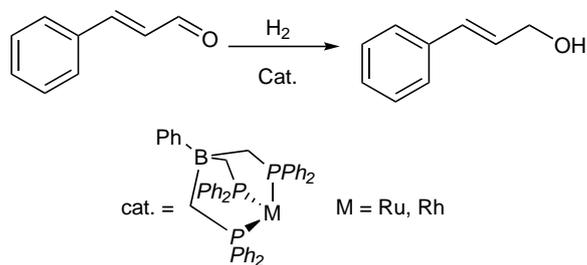


Schéma 2.13 – Hydrogénation du cinnamaldéhyde sélectivement en alcool correspondant par des complexes de ruthénium et rhodium coordonnés par un ligand Btriphos<sup>38</sup>

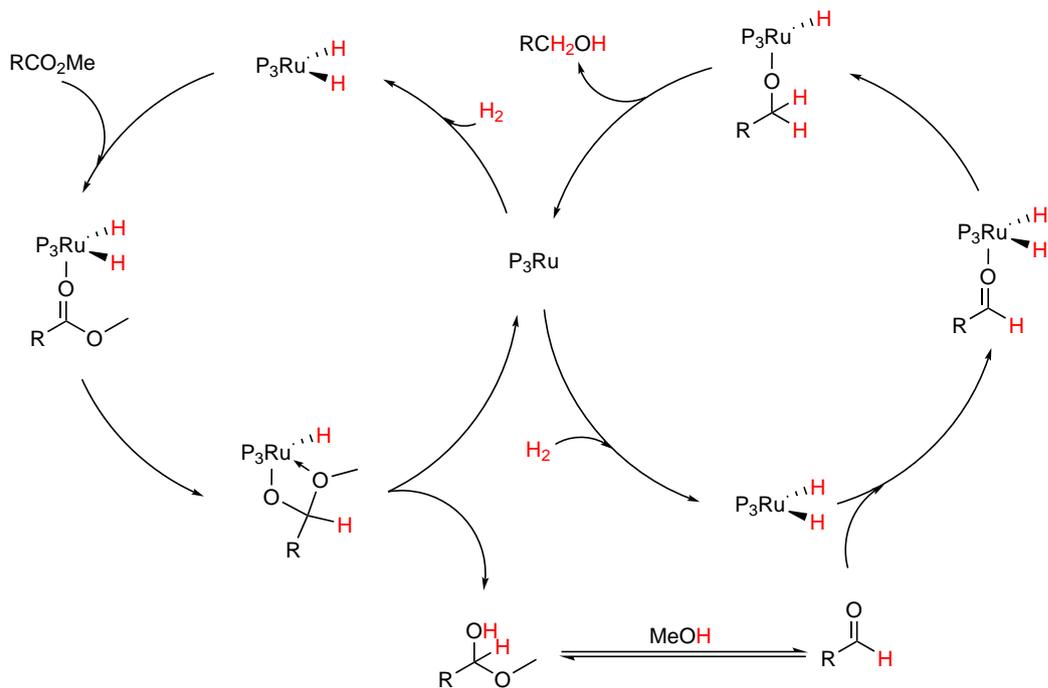
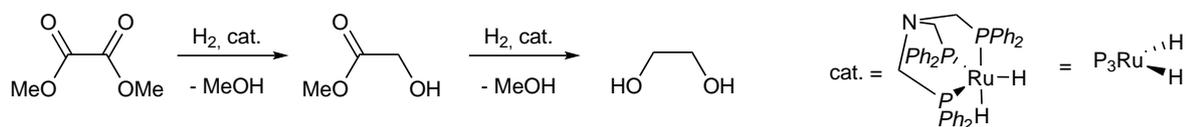


Schéma 2.14 – Hydrogénation de l'oxalate de diméthyle par un complexe de ruthénium coordonné par un ligand Ntriphos<sup>39</sup>

l'ester est d'abord coordonné. Le groupement carbonyle subit ensuite une insertion migratoire sur l'hydruure de ruthénium. Par élimination réductrice, l'hémiacétal est libéré et le ruthénium(0) est obtenu de nouveau. H<sub>2</sub> s'additionne menant à l'espèce dihydruure de ruthénium. Par élimination de méthanol l'hémiacétal est transformé en aldéhyde correspondant. Celui-ci se coordine sur le dihydruure de ruthénium. Un hydruure est transféré sur le carbone de l'aldéhyde pour donner une espèce alcoolate qui par élimination réductrice génère l'alcool et le ruthénium(0) actif en catalyse.

Les différences de propriétés électroniques des ligands **II-6a** et **II-6b** seront ici évaluées en hydroboration du CO<sub>2</sub>. L'utilisation de réducteurs plus activés, comme des hydroboranes (R<sub>2</sub>BH) ou des hydrosilanes (R<sub>3</sub>SiH), à la place de H<sub>2</sub> permet des conditions plus douces pour la réduction du CO<sub>2</sub>. En effet, des températures supérieures à 120 °C et des pressions en CO<sub>2</sub> supérieures à 60 bar sont utilisées avec H<sub>2</sub> alors que les hydroboranes et les hydrosilanes réagissent à température ambiante et sous des pressions en CO<sub>2</sub> de 1 bar.

La première hydroboration du CO<sub>2</sub> en méthanol avec un catalyseur homogène a été décrite par le groupe de Guan.<sup>40</sup> Le catécholborane (catBH) réduit le CO<sub>2</sub> en méthoxyborane grâce à un catalyseur de nickel complexé par un ligand pince (Schéma 2.15).

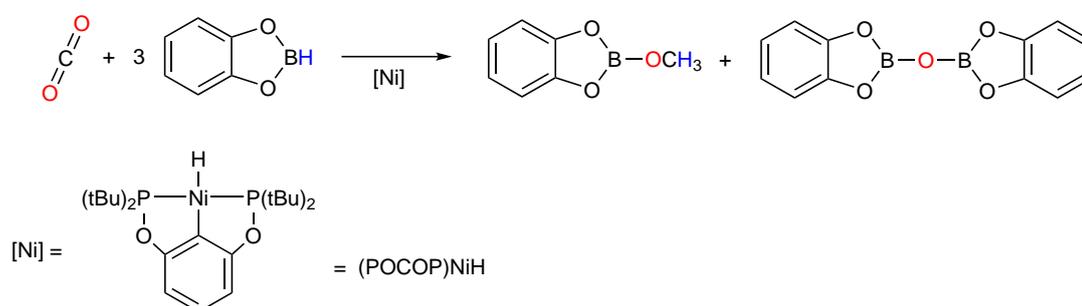


Schéma 2.15 – Premier exemple d'hydroboration du CO<sub>2</sub><sup>40</sup>

Trois équivalents de catBH sont nécessaires pour réduire le CO<sub>2</sub> en méthoxyborane car trois réductions successives à deux électrons ont lieu : le premier transfert d'hydruure permet la formation de formate boré, puis le deuxième d'un acétal boré et enfin le méthoxyborane est obtenu grâce au troisième transfert. Le CO<sub>2</sub> s'insère tout d'abord dans une liaison métal hydruure pour donner un formate de nickel (Schéma 2.16). catBH permet ensuite de reformer l'hydruure métallique par clivage de la liaison Ni–O et libération de catBOOCH. Ce formate boré réagit alors avec un deuxième équivalent de catécholborane afin de former du formaldéhyde et un boroxane. Ce formaldéhyde s'insère dans

40. S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873.

une liaison Ni–H, formant ainsi un méthoxyle de nickel. Un dernier équivalent de catBH permet de reformer l'hydruure de nickel et de libérer le méthoxyborane (Schéma 2.16).

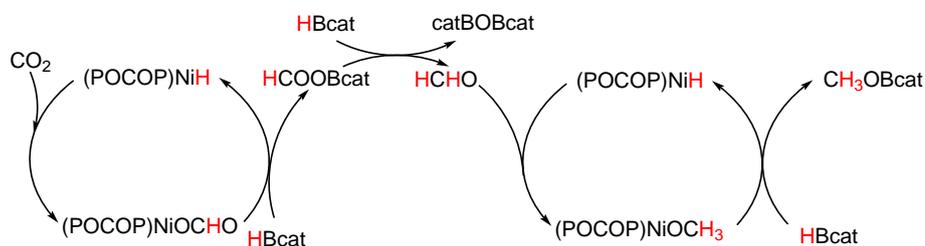


Schéma 2.16 – Mécanisme d'hydroboration du CO<sub>2</sub> catalysée par un complexe de nickel<sup>40</sup>

Par la suite, plusieurs groupes ont proposé des catalyseurs moléculaires pour l'hydroboration du CO<sub>2</sub>. La sélectivité de cette réaction est souvent dirigée vers le formate boré ou le méthoxyborane. Nozaki *et al.* ont, par exemple, révélé que [Cu(OtBu)(NHC)] pouvait réduire le CO<sub>2</sub> en acide formique grâce au pinacolborane (HBpin) dans des conditions douces (1 bar de CO<sub>2</sub> et 35 °C).<sup>41</sup> Au laboratoire, un organocatalyseur a été décrit pour réduire le CO<sub>2</sub> en méthanol grâce au 9-BBN : la triazabicyclodécène (TBD).<sup>42</sup> Cependant, bien que plus rare, une autre sélectivité pour l'acétal boré a aussi pu être observée. Le groupe de Sabo-Etienne a ainsi décrit un complexe de fer [Fe(H)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] (dmpe : 1,2-Bis(diméthylphosphino)éthane) qui permet de promouvoir la réduction du CO<sub>2</sub> en acétal boré grâce au 9-BBN à température ambiante.<sup>43</sup> Après 47 min, tout le 9-BBN est consommé et les auteurs observent 85 % d'acétal boré pour 8 % de méthoxyborane (Schéma 2.17).



Schéma 2.17 – Hydroboration du CO<sub>2</sub> par 9-BBN catalysée par [Fe(H)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>43</sup>

Les avantages des hydroboranes, mais aussi des hydrosilanes, ont été mis à profit avec le développement récent de l'approche diagonale permettant de réduire et de fonctionna-

41. R. Shintani, K. Nozaki, *Organometallics* **2013**, *32*, 2459-2462.

42. C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7098-7106.

43. G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9563-9566.

liser le  $\text{CO}_2$  en formamides, formamidines, méthylamines, etc.<sup>44,45</sup> Bien qu'actuellement, les hydroboranes et les hydrosilanes ne puissent être utilisés industriellement à cause de leur coût élevé et d'une mauvaise économie d'atome, ils permettent d'augmenter la chimiosélectivité en réduction du  $\text{CO}_2$ . En particulier, les dérivés où le carbone a un degré d'oxydation  $\text{C}^0$ , tels que les acétals et les amins, ont pu être obtenus par hydroboration ou hydrosilylation du  $\text{CO}_2$  alors que le formaldéhyde n'a encore jamais été synthétisé par hydrogénation avec des catalyseurs homogènes.<sup>43,46</sup> Le groupe de Sabo-Etienne, grâce à la sélectivité de leur catalyseur pour l'acétal boré, a synthétisé toute une gamme de produits où l'atome de carbone est au degré d'oxydation  $\text{C}^0$  : hémiaminal, amina et création de liaisons C–C (Schéma 2.18).<sup>43</sup>

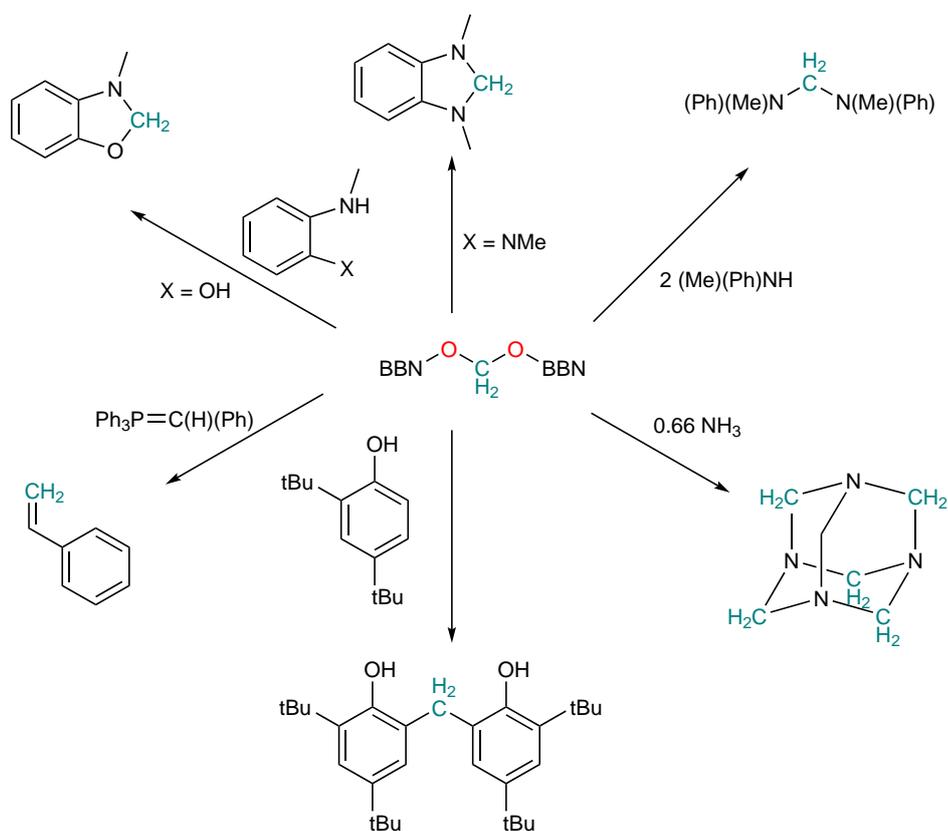


Schéma 2.18 – Réactions de l'acétal boré pour obtenir des produits organiques avec un carbone  $\text{C}^0$ <sup>43</sup>

Récemment, Tanksale et al. ont rapporté des catalyseurs hétérogènes capables de

44. C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187-190.

45. A. Tlili, E. Blondiaux, X. Frogneux, T. Cantat, *Green Chem.* **2015**, *17*, 157-168.

46. X. Frogneux, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3983-3987.

réduire le CO<sub>2</sub> en formaldéhyde.<sup>47</sup> Le plus efficace est un catalyseur de Pt–Ni pour la réduction directe du CO<sub>2</sub> ; l’hydrogénation de l’acide formique en formaldéhyde est plus efficace avec un catalyseur de Pt–Cu. Deux chemins réactionnels ont été proposés : soit le CO<sub>2</sub> est transformé initialement en acide formique par hydrogénation, soit en CO par RWGS (Schéma 2.19). Ces molécules sont par la suite hydrogénées en formaldéhyde.

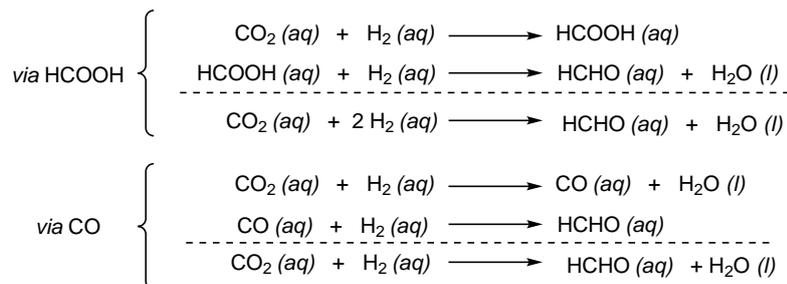


Schéma 2.19 – Chemins réactionnels pour l’hydrogénation du CO<sub>2</sub> en formaldéhyde<sup>47</sup>

L’hydroboration du CO<sub>2</sub> sera dans ce chapitre une plateforme pour évaluer l’activité catalytique des complexes synthétisés. Nous pourrons ainsi déterminer l’influence du centre métallique et des propriétés électroniques des ligands dans cette réaction modèle.

## 2.2 Synthèse des ligands triphos silylés et leur coordination sur du Fer(II), du Cobalt(II) et du Cuivre(I)

### Synthèse des ligands triphos silylés : PhSi(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et PhSi(OPPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

Le ligand **II-6a** est synthétisé selon une méthode décrite dans la littérature,<sup>25</sup> par déprotonation de la méthyldiphénylphosphine pour générer Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Li · TMEDA, lequel réagit par substitutions successives avec le trichlorophénylsilane PhSiCl<sub>3</sub> (Schéma 2.20). Le ligand **II-6b** est synthétisé de façon similaire au phosphite PhSi(OP(OMe)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.<sup>37</sup> Il est obtenu par réaction de l’oxyde de diphénylphosphine, en équilibre avec l’hydroxydiphénylphosphine, avec PhSiCl<sub>3</sub> en présence de triéthylamine NEt<sub>3</sub> qui sert de base. Après filtration de HNEt<sub>3</sub>Cl, **II-6b** est obtenu avec un très bon rendement (88 %, Schéma 2.20). Ces deux ligands sont caractérisés par un singulet en <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} à 20.2 ppm pour **II-6a** et 100.9 ppm pour **II-6b**. Dans les deux cas, la RMN du proton est peu révélatrice car un

47. F. L. Chan, G. Altinkaya, N. Fung, A. Tanksale, *Catal. Today* **2018**, *309*, 242-247.

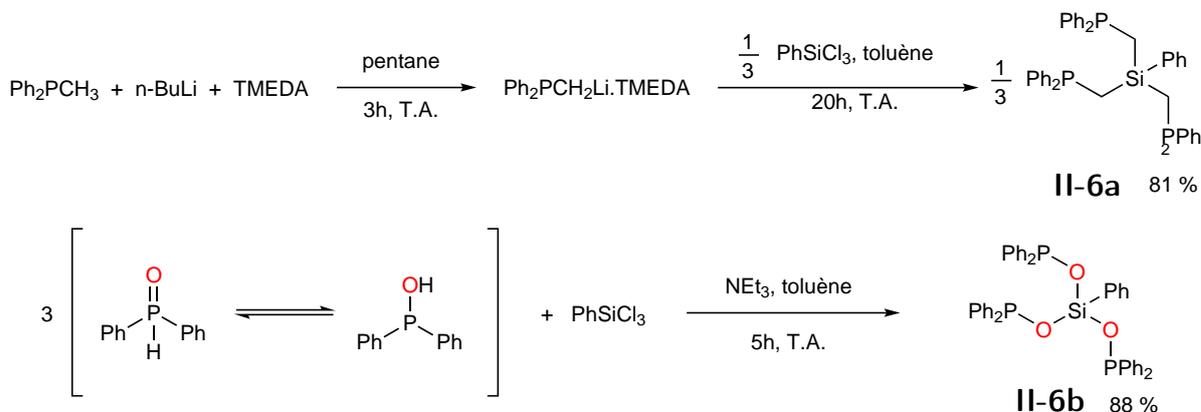


Schéma 2.20 – Synthèse des ligands **II-6a** et **II-6b**

massif est observé dans la zone des protons aromatiques. Cependant, pour la phosphine, **II-6a**, un signal à 1.6 ppm est caractéristique des CH<sub>2</sub>.

### Coordination des ligands triphos silylés sur du cobalt

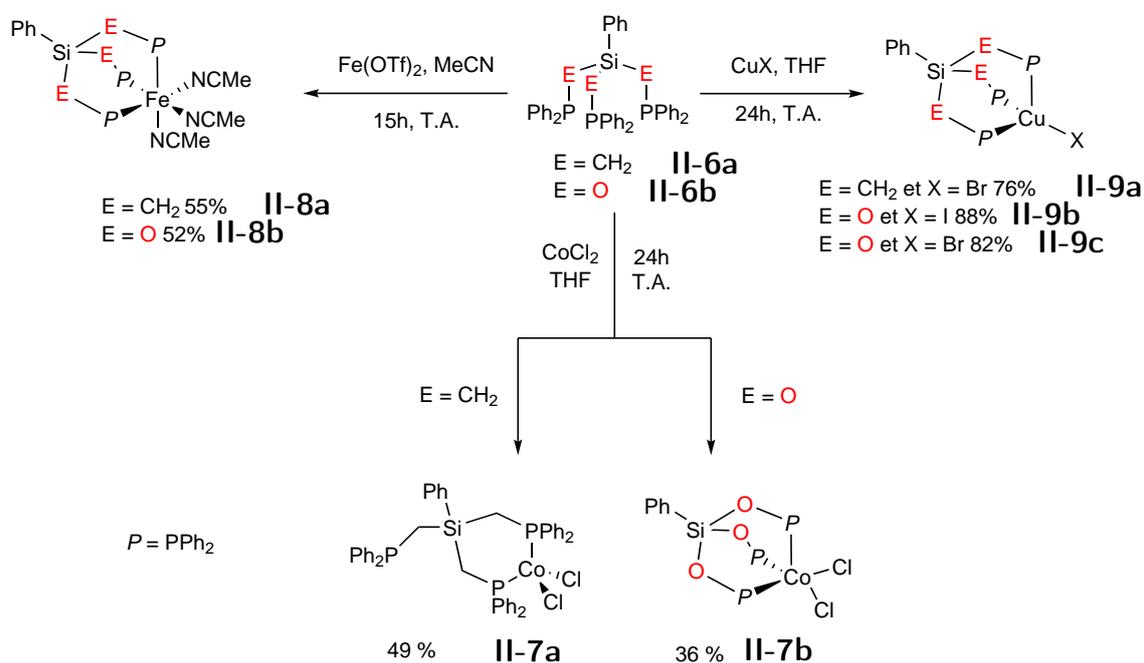


Schéma 2.21 – Synthèse des complexes de Fe (II), Co (II) et Cu (I) avec les ligands **II-6a** et **II-6b**

La réaction de **II-6a** avec du chlorure de cobalt dans le THF donne une solution bleue de [Co(PhSi(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] **II-7a**, lequel a pu être isolé avec un rendement moyen après

plusieurs lavages au pentane (49 %, Schéma 2.21). De la même manière, le complexe  $[\text{Co}(\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3)\text{Cl}_2]$  **II-7b** est formé par réaction de **II-6b** avec  $\text{CoCl}_2$  dans du THF avec un rendement moyen (36 %, Schéma 2.21). Les complexes **II-7a** et **II-7b** ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ , diffraction des rayons X et analyses élémentaires. La nature paramagnétique des complexes de  $\text{Co}(\text{II})$  ne permet pas d'identifier ces complexes par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ou  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Des cristaux bleus de **II-7a** et rouge sombre de **II-7b** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution saturée du complexe correspondant dans le THF et le dichlorométhane, respectivement. La différence de couleur entre ces complexes suggère une différence dans la sphère de coordination du métal, ce qui a pu être confirmé par diffraction des rayons X. En effet, **II-7a** présente un environnement tétraédrique autour du cobalt alors que **II-7b** présente une géométrie de pyramide à base carrée distordue (Figure 2.1). Pour **II-7b**, la base de la pyramide est formée par les atomes de chlore et de phosphore P2 et P3 tandis que le sommet est l'atome P1.

Le complexe  $[\text{Co}(\text{triphos})\text{Cl}_2]$  décrit auparavant a une couleur bleue en solution dans le THF mais à l'état solide il prend la forme d'une poudre ou de cristaux rouges. L'analyse par diffraction aux rayons X montre un complexe pentacoordiné  $[\text{Co}(\kappa^3\text{-triphos})\text{Cl}_2]$ .<sup>48</sup> Cette différence de couleur peut suggérer une différence de mode de coordination en solution et en phase solide. En solution, le complexe  $[\text{Co}(\text{triphos})\text{Cl}_2]$  est vraisemblablement tétraédrique :  $[\text{Co}(\kappa^2\text{-triphos})\text{Cl}_2]$  (Schéma 2.22). La différence de coordination entre **II-7a** et  $[\text{Co}(\text{triphos})\text{Cl}_2]$  à l'état solide peut être expliquée par la différence de contrainte stérique imposée par le carbone ou le silicium à l'angle C-E-C (E=Si, C). En revanche, la différence de géométrie entre **II-7a** et **II-7b** est cohérente avec les différences de propriétés électroniques entre les ligands **II-6a** et **II-6b**. Les ligands phosphines étant plus donneurs que les phosphinites, **II-6a** peut stabiliser le complexe **II-7a** à 15 électrons alors qu'une coordination  $\kappa^3$  est nécessaire pour **II-7b**.

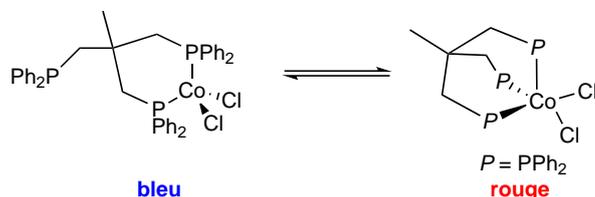


Schéma 2.22 – Isomères du complexe  $[(\text{triphos})\text{CoCl}_2]$ <sup>48</sup>

Les distances  $\text{Co}-\text{Cl}$  sont plus courtes dans **II-7a** que dans **II-7b** à cause d'une coordination au cobalt plus faible pour **II-7a**. Cet effet peut aussi se voir sur l'angle

48. K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5457-5469.

Cl–Co–Cl qui passe de 88.69(3)° pour le complexe pentacoordiné **II-7b** à 121.73(4)° pour l'espèce tétraédrique **II-7a**. Les distances Co–P sont plus longues de 0.12 Å pour **II-7a** que pour **II-7b** avec des valeurs moyennes de 2.3438(6) Å et 2.22(4) Å respectivement.

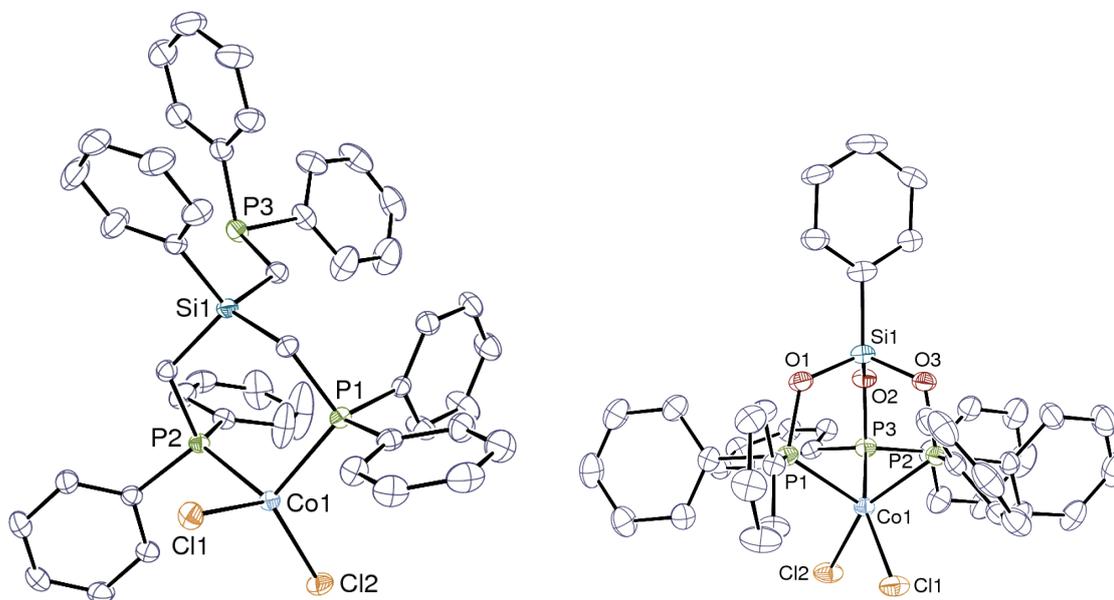


Figure 2.1 – ORTEP de **II-7a** et **II-7b**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30 % (**II-7a**) et 40 % (**II-7b**). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. Pour **II-7b** une seule position du cycle aromatique attaché à l'atome de silicium est représentée. Distances et angles choisis pour **II-7a** Co–Cl : 2.219(6) Å, Co–P : 2.3438(6) Å, Cl–Co–Cl : 88.69(3)°. Distances et angles choisis pour **II-7b** Co–Cl : 2.251(4) Å, Co–P : 2.22(4) Å, Cl–Co–Cl : 121.73(4)°.

## Coordination des ligands triphos silylés sur du fer

La réaction de **II-6a** et **II-6b** avec du fer triflate dans l'acétonitrile mène, après évaporation, à des solides rouge ([Fe(PhSi(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)(MeCN)<sub>3</sub>][OTf]<sub>2</sub>, **II-8a**) et orange ([Fe(PhSi(OPPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)(MeCN)<sub>3</sub>][OTf]<sub>2</sub>, **II-8b**) respectivement, avec des rendements moyens (55 % et 52 %, Schéma 2.21). Ces complexes ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} et <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, par analyses élémentaires et par diffraction aux rayons X. La RMN <sup>1</sup>H et les analyses élémentaires ont révélé une désolvatation partielle suggérant une coordination d'entre 2 et 3 molécules d'acétonitrile par atome de fer. En RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, **II-8a** et **II-8b** sont caractérisés par des pics respectivement à 30.2 ppm et 147.9 ppm plus déblindés que les ligands libres (–20.2 ppm et 101 ppm respectivement).

Des cristaux rouges de **II-8a** et orange de **II-8b** ont été obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution saturée du complexe correspondant dans

l'acétonitrile. Les complexes **II-8a** et **II-8b** sont isostructuraux : ils ont une géométrie octaédrique distordue (Figure 2.2). Les ligands **II-6a** et **II-6b** sont coordonnés selon un mode  $\kappa^3$  et les ligands acétonitrile viennent compléter la sphère de coordination. Ces structures ressemblent à  $[\text{Fe}(\kappa^3\text{-MeSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)(\text{NCMe})_3][\text{BF}_4]_2$  et  $[\text{Fe}(\kappa^3\text{-RC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)(\text{NCMe})_3][\text{BF}_4]_2$  (R=Me, PhCH<sub>2</sub>) déjà reportés.<sup>26</sup> Les longueurs moyennes des liaisons Fe–P et Fe–N dans **II-8a** [2.308(11) Å et 1.958(4) Å] sont comparables avec celles reportées pour  $[\text{Fe}(\kappa^3\text{-MeSiCH}_2\text{PPh}_2)_3)(\text{NCMe})_3][\text{BF}_4]_2$  [2.317(7) Å et 1.966(2) Å] et  $[\text{Fe}(\kappa^3\text{-triphos})(\text{NCMe})_3][\text{BF}_4]_2$  [2.27(1) Å et 1.953(6) Å].<sup>49</sup> Les liaisons Fe–N ont des longueurs similaires pour **II-8a** et **II-8b** [1.962(4) Å]. Cependant la longueur moyenne des liaisons Fe–P est sensiblement plus courte pour **II-8b** que pour **II-8a** [2.255(8) Å vs 2.308(11) Å]. Ceci peut s'expliquer par un caractère s plus important de la paire libre du phosphore dans le cas de la phosphinite que dans le cas de la phosphine. L'angle de morsure moyen P–Fe–P et N–Fe–N est de 92.7(8)° et 85.3(15)° pour **II-8a** et de 91.1(18)° et 86.2(14)° pour **II-8b**.

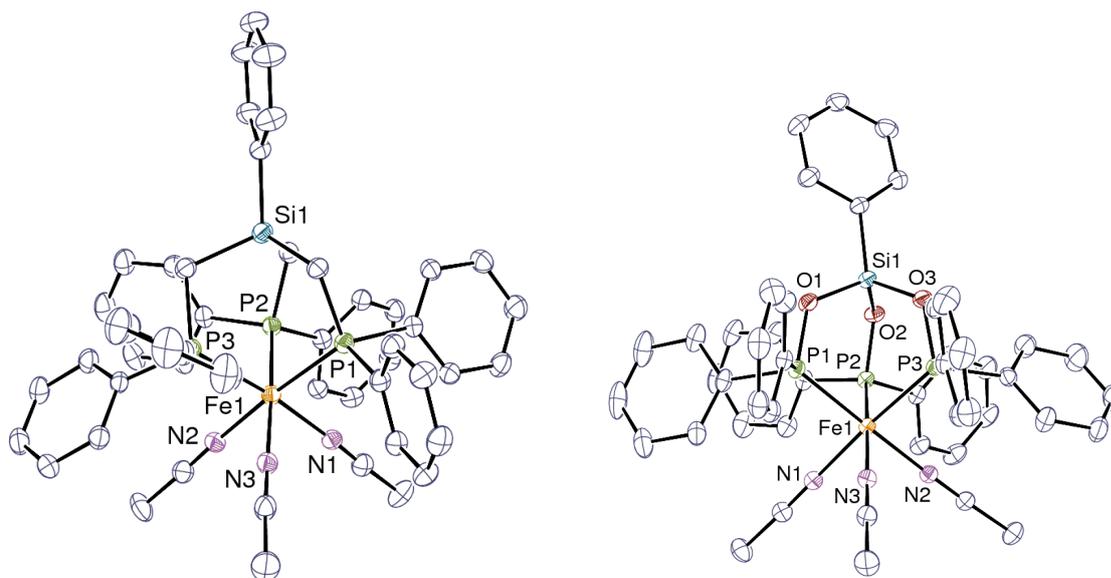


Figure 2.2 – ORTEP de **II-8a** et **II-8b**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène et les contre-ions ne sont pas représentés. Distances et angles choisis pour **II-8a** : Fe–N : 1.958(4) Å, Fe–P : 2.308(11) Å, N–Fe–N : 85.3(15)°, P–Fe–P : 92.7(8)°. Distances et angles choisis pour **II-8b** : Fe–N : 1.962(4) Å, Fe–P : 2.255(8) Å, N–Fe–N : 86.2(14)°, P–Fe–P : 91.1(18)°.

49. H. H. Karsch, A. Appelt, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **1983**, 1399.

## Coordination des ligands triphos silylés sur du cuivre

Les complexes **II-9a** ( $[\text{Cu}(\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Br}]$ ), **II-9b** ( $[\text{Cu}(\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3)\text{I}]$ ) et **II-9c** ( $[\text{Cu}(\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3)\text{Br}]$ ) ont été synthétisés par addition de CuBr ou CuI sur une solution des ligands **II-6a** ou **II-6b** dans le THF et sont isolés avec de très bons rendements (76 %, 88 % et 82 % respectivement, Schéma 2.21). Ces complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Les analyses élémentaires ont été effectuées sur les complexes bromés, cependant comme **II-9c** n'a pas pu être cristallisé et caractérisé par DRX la suite de nos études s'est focalisée sur son équivalent iodé **II-9b**.

Des cristaux incolores de **II-9a** et **II-9b** ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution du complexe correspondant dans le THF. Les complexes **II-9a** et **II-9b** ont une géométrie tétraédrique avec une base formée par les trois atomes de phosphore des ligands (Figure 2.3). Les longueurs moyennes de liaisons Cu–X (X= Br, I) et Cu–P (2.4137(12) Å et 2.285(4) Å pour **II-9a**; 2.5491(3) Å et 2.276(2) Å pour **II-9b**) sont classiques pour des complexes de Cu(I) tétraédrique. On peut citer  $[\text{Cu}(\kappa^3\text{-triphos})\text{Br}]$  (2.3983(15) Å et 2.286(6) Å),<sup>50</sup>  $[\text{Cu}(\kappa^3\text{-NCH}_2\text{PPH}_{23})\text{Br}]$  (2.4965(13) Å et 2.304(4) Å)<sup>51</sup> et  $[(\text{Cu}(\kappa^2\text{-dppe})\text{I})_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{-dppe})]$  (2.6233(7) Å et 2.30(2) Å)<sup>52</sup> comme exemple à titre de comparaison. Les moyennes des angles P–Cu–P et P–Cu–X (100.6(12)° et 117(2)° pour **II-9a**; 96.55(9)° et 120.5(18)° pour **II-9b**) sont assez différentes reflétant la distorsion du complexe par rapport à une géométrie tétraédrique idéale.

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **II-9a** et **II-9b** dans le dichlorométhane deutéré montrent chacun un quadruplet avec des intensités relatives 1 : 1 : 1 : 1 centré respectivement à –33 ppm et 80 ppm. La constante de couplage entre le phosphore et le cuivre vaut 860 Hz pour **II-9b**. Pour le complexe **II-9a** on peut observer deux quadruplets quasiment superposés démontrant un couplage de l'atome de phosphore avec chaque isotope du cuivre ( $^1J_{\text{P-63Cu}} \sim 840$  Hz,  $^1J_{\text{P-65Cu}} \sim 900$  Hz, Figure 2.4). Le quadruplet de **II-9b** est moins bien défini, et les pics sont plus larges, ce qui explique pourquoi on voit une moyenne des couplages entre l'atome de phosphore et les isotopes du cuivre.

Il est rare d'observer ces couplages en solution car les deux isotopes du cuivre présentent un spin de 3/2, ils ont donc un moment quadrupolaire. La largeur des signaux augmente avec le moment quadrupolaire et l'asymétrie de l'environnement.<sup>53</sup> La RMN

50. M. I. García-Seijo, P. Sevillano, R. O. Gould, D. Fernández-Anca, M. E. García-Fernández, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *353*, 206-216.

51. D. K. Srivastava, N. P. Rath, L. Barton, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1251-1259.

52. P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 777-783.

53. F. Asaro, A. Camus, R. Gobetto, A. Olivieri, G. Pellizer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *8*, 81-88.

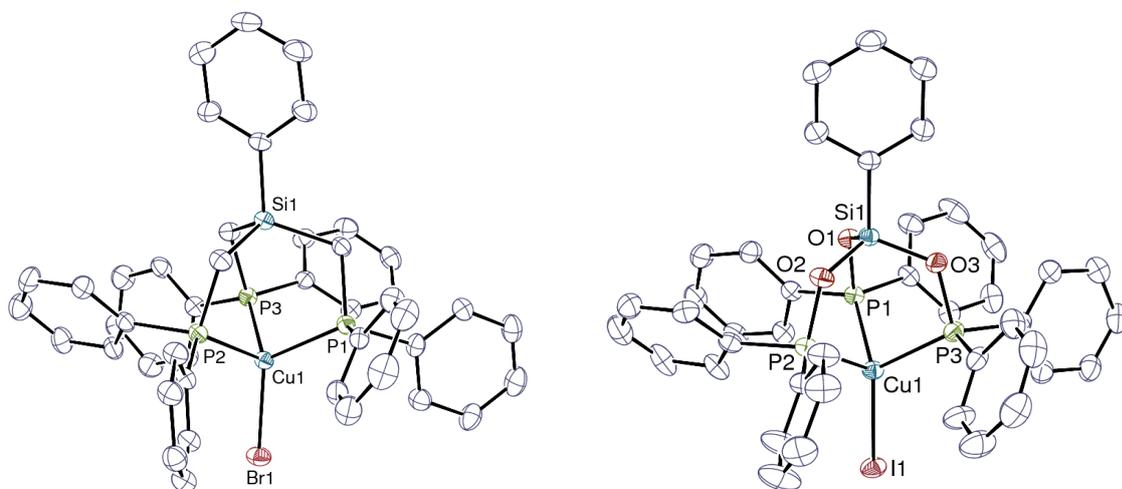


Figure 2.3 – ORTEP de **II-9a** et **II-9b**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ne sont pas représentés. Distances et angles choisis pour **II-9a** : Cu–Br : 2.4137(12) Å, Cu–P : 2.285(4) Å, P–Cu–P : 100.6(12)°, P–Cu–Br : 117(2)°. Distances et angles choisis pour **II-9b** : Cu–I : 2.5491(3) Å, Cu–P : 2.276(2) Å, P–Cu–P : 96.55(9)°, P–Cu–I : 120.5(18)°.

du cuivre présente des signaux très larges à cause des fortes interactions quadrupolaires, par exemple la largeur à mi-hauteur de  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{ClO}_4]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  est de 650 Hz.<sup>54</sup>

De manière générale, les RMN  $^{31}\text{P}$  en phase solide permettent toujours d'observer les couplages entre les atomes de phosphore et les atomes de cuivre.<sup>53</sup> En effet, le temps de relaxation du moment quadrupolaire du cuivre est alors assez faible pour que ces couplages puissent être observés. En solution, ce temps de relaxation est plus élevé, de plus, des échanges avec les solvants peuvent avoir lieu. C'est pourquoi, le plus souvent, les complexes de cuivre coordonnés par des phosphines présentent des pics élargis en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les constantes de couplage entre l'atome de phosphore et les isotopes 63 et 65 du cuivre sont très rarement observées en solution. Dans la littérature, le couplage  $^1J_{\text{P-Cu}}$  a déjà été observé mais seulement pour des complexes présentant une grande symétrie car dans ce cas le gradient du champ électrique est très faible.<sup>55</sup>

Le fait de pouvoir observer ces constantes pour **II-9a** et **II-9b** peut indiquer une forte coordination des ligands **II-6a** et **II-6b** sur l'atome de cuivre, ainsi qu'une grande symétrie structurale permettant de diminuer le gradient du champ électrique autour du centre tétraédrique réduisant alors le temps de relaxation quadrupolaire. A l'opposé, le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **II-9c** dans le THF montre un signal très large à 81 ppm, ce

54. O. Lutz, H. Oehler, P. Kroneck, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33A*, 1021-1024.

55. D. F. Dempsey, G. S. Girolami, *Organometallics* **1988**, *7*, 1208-1213.

qui indique un gradient de champ électrique plus grand produit par la combinaison du ligand phosphinite avec l'atome de brome.

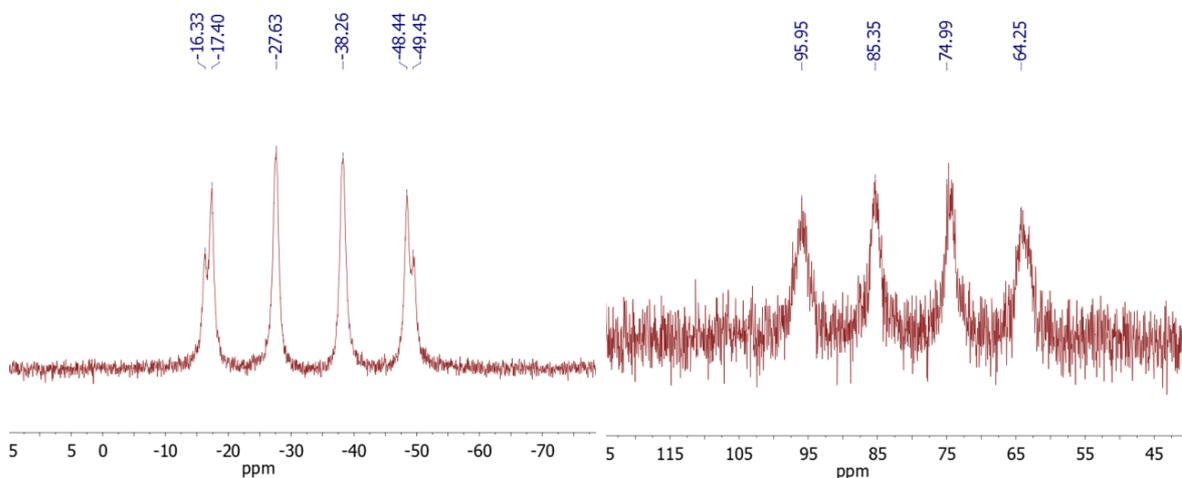


Figure 2.4 – spectres  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de **II-9a** (gauche) et **II-9b** (droite)

$$^1J_{\text{P-63Cu}} \sim 860 \text{ Hz pour } \mathbf{II-9b}; \quad ^1J_{\text{P-65Cu}} \sim 840 \text{ Hz}, \quad ^1J_{\text{P-65Cu}} \sim 900 \text{ Hz pour } \mathbf{II-9a}$$

Lors de ces études, le ligand **II-6b** s'est montré sensible à la température. En effet, sa décomposition a été observée lorsqu'une solution de **II-6b** dans le THF était chauffée à 60°C. Lors du chauffage de **II-6b** avec CuI ou CuCl<sub>2</sub> dans le THF ou l'acétonitrile, des espèces issues de la décomposition de **II-6b** complexées au centre métallique ont été observées par diffraction des rayons X des cristaux (Figure 2.5).

Il faut tout de même noter que, même si le ligand **II-6b** libre est sensible à la température, les complexes qu'il forme sont plus robustes. Des solutions de **II-7b**, **II-8b**, **II-9b** et **II-9c** dans le THF ont ainsi pu être chauffées à 60°C pendant 24h sans traces de décomposition.

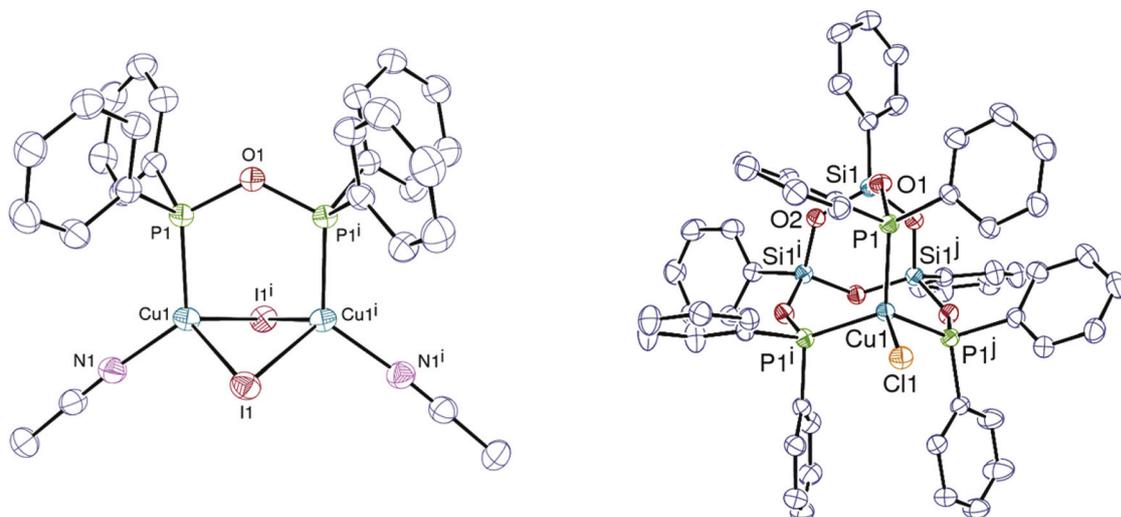


Figure 2.5 – Structure cristallographique des espèces de dégradation de **II-6b** complexé sur du cuivre

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50 % (gauche) et de 30 %. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

### 2.3 Activité catalytique des complexes synthétisés en hydroboration du CO<sub>2</sub>

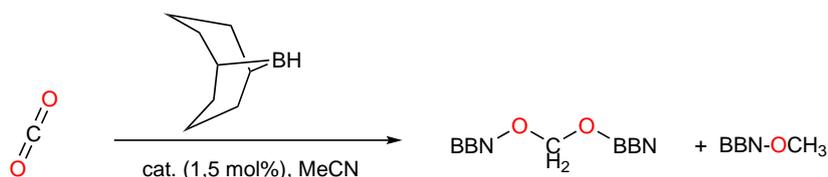


Schéma 2.23 – Hydroboration catalytique du CO<sub>2</sub> par le 9-BBN

L'activité catalytique des complexes **II-7a**, **II-7b**, **II-8a**, **II-8b**, **II-9a** et **II-9b** a été évaluée en hydroboration du CO<sub>2</sub> avec le 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonane).

Une solution de 9-BBN dans l'acétonitrile (0.18 mmol) avec 1.5 mol% de **II-9a** est exposée à 1 bar de CO<sub>2</sub> (environ 0.08 mmol). Les réactions ont été suivies par RMN <sup>1</sup>H, et les conversions ont été déterminées grâce à un étalon interne. Après 24 h à température ambiante, l'acétal boré H<sub>2</sub>C(OBBN)<sub>2</sub> et le méthoxyborane CH<sub>3</sub>OBBN correspondants ont été formés avec un rendement de 32 % et 13 % (entrée 3, Tableau 2.1). Ce résultat correspond à une conversion de 45 % des liaisons B–H et à un ratio H<sub>2</sub>C(OBBN)<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OBBN de 71 : 29. Il est intéressant de noter que le complexe de triphosphite **II-9b** montre la meilleure activité catalytique avec une conversion de 69 %

après seulement 4 h à température ambiante, et une conversion complète après 17 h (entrées 4 et 5, Tableau 2.1). **II-9b** est aussi plus sélectif que **II-9a** avec un ratio  $\text{H}_2\text{C(OBBN)}_2/\text{CH}_3\text{OBBN}$  de 80 : 20 lorsque la réaction est finie (92 : 8 après 4 h). Ces deux complexes constituent seulement le deuxième exemple de complexes de cuivre capables de promouvoir l'hydroboration du  $\text{CO}_2$ . De plus, la sélectivité qu'ils démontrent est inhabituelle et n'a été décrite, actuellement, qu'avec le complexe  $(\text{dmpe})_2\text{FeH}_2$ .

Au contraire des complexes de cuivre, les complexes de fer et de cobalt, **II-7a**, **II-7b**, **II-8a** et **II-8b** ne montrent aucune activité catalytique pour l'hydroboration du  $\text{CO}_2$  avec le 9-BBN à température ambiante. Il est nécessaire d'augmenter la température à 60 °C pour amorcer et observer la réduction du  $\text{CO}_2$ . En utilisant le complexe **II-8a**, 45 % du 9-BBN est consommé après 24 h à 60 °C et un mélange 19 : 81 de  $\text{H}_2\text{C(OBBN)}_2/\text{CH}_3\text{OBBN}$  est obtenu (entrée 10, Tableau 2.1). Le complexe analogue avec le ligand triphosphite **II-8b** présente une activité catalytique plus faible et une conversion de seulement 3 % dans les mêmes conditions (entrée 12, Tableau 2.1). Les complexes de cobalt **II-7a** et **II-7b** ont montré une meilleure activité avec des conversions de 63 % et 6 % respectivement, après 24 h à 60 °C (entrées 14 et 15, Tableau 2.1). Les complexes de fer et de cobalt diffèrent de ceux de cuivre par une activité catalytique inférieure avec les dérivés de la phosphinite (**II-7b** et **II-8b**) qu'avec ceux de la phosphine (**II-7a** et **II-8a**).

De plus, des sélectivités opposées ont été observées entre les deux groupes de catalyseurs. Les complexes de cobalt (**II-7a** et **II-7b**) et de fer (**II-8a** et **II-8b**) produisent préférentiellement du méthoxyborane comme produit majoritaire (le ratio  $\text{H}_2\text{C(OBBN)}_2/\text{CH}_3\text{OBBN}$  est en moyenne de 20 : 80) même avec des conversions faibles. Comme attendu, la sélectivité de **II-7a** et **II-8a** pour le méthoxyborane est plus prononcée lorsqu'un excès de 9-BBN est utilisé (entrées 19 à 22, Tableau 2.1), puisque  $\text{CH}_3\text{OBBN}$  est le produit thermodynamique de cette réaction. Les complexes de cuivre **II-9a** et **II-9b** favorisent la formation du produit  $\text{C}^0$  (le ratio  $\text{H}_2\text{C(OBBN)}_2/\text{CH}_3\text{OBBN}$  est en moyenne de 80 : 20). Ces tendances révèlent qu'un mécanisme différent est en jeu suivant les métaux pour l'hydroboration du  $\text{CO}_2$ . Les complexes de cuivre agissent probablement comme acides de Lewis dans cette réaction et leur activité catalytique est plus importante lorsqu'ils sont coordonnés par un ligand plus électro-attracteur comme **II-6b**. Cette différence de mécanisme se reflète aussi dans la différence de réactivité des catalyseurs en présence d'une forte concentration d'hydroborane. En effet, les catalyseurs **II-8a** et **II-7a** sont plus actifs en présence d'un excès de 9-BBN alors que doubler la quantité d'hydroborane désactive **II-9b** (entrées 19 à 22, Tableau 2.1).

Tableau 2.1 – Hydroboration du CO<sub>2</sub> avec les catalyseurs **II-7a**, **II-7b**, **II-8a**, **II-8b**, **II-9a** et **II-9b**

Entrée	Catalyseur (1.5 mol%)	Quantité de 9-BBN (mmol)	T (°C)	Temps de réaction (h)	Sélectivité (acétal : méthoxy)	Conversion (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	-	0.18	T.A.	>48	-	-	0	-
2	<b>II-9a</b>	0.18	T.A.	4	69 : 31	8	5	1.3
3	<b>II-9a</b>	0.18	T.A.	24	71 : 29	45	30	1.3
4	<b>II-9b</b>	0.18	T.A.	4	92 : 8	69	46	11.5
5	<b>II-9b</b>	0.18	T.A.	24	80 : 20	99	66	2.8
6	<b>II-9a</b>	0.18	60	4	41 : 59	57	38	9.5
7	<b>II-9a</b>	0.18	60	24	24 : 76	94	63	2.6
8	<b>II-9b</b>	0.18	60	4	30 : 70	88	59	14.8
9	<b>II-9b</b>	0.18	60	24	6 : 94	99	66	2.8
10	<b>II-8a</b>	0.18	60	24	19 : 81	45	30	1.3
11	<b>II-8a</b>	0.18	60	40	15 : 85	51	34	0.9
12	<b>II-8b</b>	0.18	60	24	0 : 100	3	2	0.1
13	<b>II-8b</b>	0.18	60	40	0 : 100	10	7	0.2
14	<b>II-7a</b>	0.18	60	24	61 : 39	63	42	1.8
15	<b>II-7a</b>	0.18	60	40	21 : 79	63	42	1
16	<b>II-7b</b>	0.18	60	24	0 : 100	6	4	0.2
17	<b>II-7b</b>	0.18	60	40	0 : 100	6	4	0.1
18	<b>II-9b</b>	0.4	T.A.	7	86 : 14	17	11	1.6
19	<b>II-8a</b>	0.4	60	24	5 : 95	75	50	2.1
20	<b>II-8a</b>	0.4	60	40	0 : 100	99	66	1.7
21	<b>II-7a</b>	0.4	60	24	8 : 92	99	66	2.8
22	<b>II-7a</b>	0.4	60	40	0 : 100	99	66	1.7

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé des complexes de Fe(II), Co(II) et Cu(I) avec les ligands  $\text{PhSi}(\text{EPh}_2)_3$  ( $\text{E} = \text{CH}_2, \text{O}$ ). Tous les complexes ont montré une activité catalytique en hydroboration du  $\text{CO}_2$  avec le 9-BBN. Le ligand **II-6a** améliore les activités du fer et du cobalt par rapport à **II-6b**, la tendance inverse est observée avec les complexes de cuivre. Ceux-ci sont les plus actifs puisqu'ils promeuvent l'hydroboration à température ambiante. De plus ils sont sélectifs vers la formation de l'acétal boré. Les complexes de fer et de cobalt sont moins actifs puisqu'il est nécessaire de chauffer à  $60^\circ\text{C}$  pour obtenir l'hydroboration du  $\text{CO}_2$  et cette fois de manière sélective pour le dérivé méthoxy. La faible activité observée avec les complexes liés par le ligand **II-6b** à haute température est probablement liée au manque de stabilité de **II-6b** dans des conditions trop dures. De plus, pour qu'une réaction avec le  $\text{CO}_2$  puisse se produire il est nécessaire d'extraire les ligands halogènes. Il serait donc intéressant d'étudier en catalyse l'activité de complexes similaires à **II-7a**, **II-7b**, **II-9a** et **II-9b** en remplaçant les ligands halogènes par des ligands alcoolate par exemple.

L'utilisation de ligands triphos silylés peut permettre d'immobiliser des complexes sur silice grâce à l'atome de silicium. Cependant, **II-6b** s'est révélé être sensible aux conditions opératoires, ce qui rendrait son greffage difficile. De plus, les complexes synthétisés dans ce chapitre se sont révélés peu actifs en hydroboration du  $\text{CO}_2$ . Nous avons donc choisi de synthétiser un complexe où un centre métallique ruthénium(II) est coordonné par un ligand triphos silylé et de le greffer sur silice.

## 2.5 Bibliographie

1. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Cryst.* **2016**, *72*, 171-179.
2. W. Hewertson, H. R. Watson, 283. The preparation of di- and tri-tertiary phosphines, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
3. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, A Molecular Copper Catalyst for Hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to Formate, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.
4. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Homogeneous Cobalt Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.

5. S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502.
6. J. Coetzee, D. L. Dodds, J. Klankermayer, S. Brosinski, W. Leitner, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, Homogeneous catalytic hydrogenation of amides to amines, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11039-11050.
7. T. Vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, Highly versatile catalytic hydrogenation of carboxylic and carbonic acid derivatives using a Ru-triphos complex: Molecular control over selectivity and substrate scope, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13217-13225.
8. M. Meuresch, S. Westhues, W. Leitner, J. Klankermayer, Tailor-Made Ruthenium-Triphos Catalysts for the Selective Homogeneous Hydrogenation of Lactams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1392-1395.
9. N. Nakagawa, E. J. Derrah, M. Schelwies, F. Rominger, O. Trapp, T. Schaub, Triphos derivatives and diphosphines as ligands in the ruthenium-catalysed alcohol amination with  $\text{NH}_3$ , *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6856-6865.
10. A. Petuker, P. Gerschel, S. Piontek, N. Ritterskamp, F. Wittkamp, L. Iffland, R. Miller, M. Van Gastel, U. P. Apfel, Spectroscopic and reactivity differences in metal complexes derived from sulfur containing Triphos homologs, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13251-13262.
11. A. Phanopoulos, P. W. Miller, N. J. Long, Beyond Triphos - New hinges for a classical chelating ligand, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *299*, 39-60.
12. J. Thomas, J. C. Peters, Platinum-alkyl and hydride complexes supported by a tris(phosphino)borate ligand: structural and spectroscopic studies, *Polyhedron* **2004**, *23*, 489-497.
13. C. E. MacBeth, J. C. Thomas, T. A. Betley, J. C. Peters, The Coordination Chemistry of “[BP<sub>3</sub>]NiX” Platforms: Targeting Low-Valent Nickel Sources as Promising Candidates to L<sub>3</sub>NiE and L<sub>3</sub>NiE Linkages, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4645-4662.
14. S. Herold, A. Mezzetti, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, Synthetic methodologies for tripodal phosphines. The preparation of  $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  and  $n\text{-BuSn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  and a comparison of their rhodium(I) and ruthenium(II) coordination chemistry. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *235*, 215-231.

15. J. Guenther, J. Reibenspies, J. Blümel, Synthesis, Immobilization, MAS and HR-MAS NMR of a New Chelate Phosphine Linker System, and Catalysis by Rhodium Adducts Thereof, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 443-460.
16. M. T. Dau, J. R. Shakirova, A. J. Karttunen, E. V. Grachova, S. P. Tunik, A. S. Melnikov, T. A. Pakkanen, I. O. Koshevoy, Coinage Metal Complexes Supported by the Tri- and Tetraphosphine Ligands, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4705-4715.
17. T. G. Gardner, G. S. Girolami, The first tris(n-butyl) transition metal complex. Synthesis and structures of the fifteen electron chromium(III) alkyls [ButSi(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]CrMe<sub>3</sub> and [ButSi(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]CrBun<sub>3</sub>, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *3*, 1758-1760.
18. T. G. Gardner, G. S. Girolami, Arentitan(0)-Komplexe: Synthese und Struktur von [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Ti(tBuSi(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)], *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1755-1757.
19. Y. You, S. R. Wilson, G. S. Girolami, Synthesis and Catalytic Activity of Mono(cyclopentadienyl)titanium(II) Complexes: X-ray Crystal Structures of CpTiX(Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl, Me, H) and Cp\*Ti(BH<sub>4</sub>)[(Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(t-Bu)], *Organometallics* **1994**, *13*, 4655-4657.
20. Y. You, G. S. Girolami, Mono(cyclopentadienyl)titanium(II) complexes with hydride, alkyl, and tetrahydroborate ligands: Synthesis, crystal structures, and ethylene dimerization and trimerization catalysis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3172-3180.
21. T. W. Hayton, P. Legzdins, B. O. Patrick, Differing Reactivities of (trimpsi)M(CO)<sub>2</sub>(NO) Complexes [M = V, Nb, Ta; trimpsi = tBuSi(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] with Halogens and Halogen Sources, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5388-5396.
22. T. W. Hayton, P. J. Daff, P. Legzdins, S. J. Rettig, B. O. Patrick, Synthesis, Characterization, and Solution Redox Properties of (trimpsi)M(CO)<sub>2</sub>(NO) Complexes [M = V, Nb, Ta; trimpsi = tBuSi(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4114-4126.
23. T. W. Hayton, B. O. Patrick, P. Legzdins, Reactivity of (trimpsi)V(NO)X<sub>2</sub> Complexes (X = Cl, Br, I; trimpsi = tBuSi(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). Synthesis of the First Group 5 Alkyl Nitrosyls, *Organometallics* **2004**, *23*, 657-664.
24. J. M. Boncella, M. L. H. Green, D. O'Hare, Formation of a di-iron-μ-vinylidene group from ethylene: synthesis and crystal structure of {MeSi(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}Fe(μ-CCH<sub>2</sub>)(μ-H<sub>2</sub>)Fe{(PMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiMe}, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **1986**, 618-619.
25. F. Neumeyer, M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, Group 8 transition metal complexes of the tripodal triphosphino ligands PhSi(CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (R = Ph, iPr), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *3*, 6075-6078.

26. A. Petuker, K. Merz, C. Merten, U. P. Apfel, Controlled Flexible Coordination in Tripodal Iron(II) Phosphane Complexes: Effects on Reactivity, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1183-1191.
27. M. F. Cain, D. S. Glueck, J. A. Golen, A. L. Rheingold, Asymmetric Synthesis and Metal Complexes of a C<sub>3</sub>-Symmetric P-Stereogenic Triphosphine, (R)-MeSi(CH<sub>2</sub>PMe(t-Bu))<sub>3</sub> (MT-Siliphos), *Organometallics* **2012**, *31*, 775-778.
28. M. L. H. Green, D. O'Hare, J. G. Watkin, Low-valent niobium chemistry: synthesis of bent bis-arene niobium alkyl and halide complexes, half-sandwich mono-arene niobium tertiary phosphine compounds, and related studies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 698-701.
29. M. L. Green, D. O'Hare, P. Mountford, J. G. Watkin, Synthesis, structure and reactivity of new low-valent mono( $\eta$ -arene)niobium compounds, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1705-1715.
30. P. J. Daff, P. Legzdins, S. J. Rettig, The First Nitrosyl Complexes of Niobium and Tantalum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2688-2689.
31. H. Broda, J. Krahmer, F. Tuzcek, (Dinitrogen)molybdenum Complexes Supported by Asymmetric Silicon-Centered Tripod Ligands: Steric and Electronic Influences on the Coordination of Mono- and Diphosphine Coligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3564-3571.
32. H. Broda, S. Hinrichsen, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuzcek, Molybdenum dinitrogen complexes supported by a silicon-centred tripod ligand and dppm or dmpm: Tuning the activation of N<sub>2</sub>, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2007-2012.
33. M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, Synthesis, structure, immobilization and solid-state NMR of new dppp- and tripod-type chelate linkers, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3383-3389.
34. K. McNeill, R. A. Andersen, R. G. Bergman, Interconversion of a 3,3-Dimethylruthenacyclobutane and a Methyl(2-methylallyl)ruthenium Complex: The First Direct Observation of Reversible Methyl Elimination/Migratory Insertion, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3625-3626.
35. K. McNeill, R. A. Andersen, R. G. Bergman, C-C and C-H bond activation at ruthenium(II): The stepwise degradation of a neopentyl ligand to a trimethylene-methane ligand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11244-11254.

36. A. W. Holland, R. G. Bergman, Regiocontrol of cyclometalation in a P<sub>4</sub>Ru(II) system. Unusual base-induced metalation within a chelate ring versus activation of a methyl group, *Organometallics* **2002**, *21*, 2149-2152.
37. N. Greene, H. Taylor, T. P. Kee, M. Thornton-Pett, Synthesis and reactivity of the silylated triphosphites [(R<sub>1</sub>O)<sub>2</sub>PO]<sub>3</sub>SiR<sub>2</sub> (R<sub>1</sub> = Me or Et; R<sub>2</sub> = Me, Ph or CHCH<sub>2</sub>). Crystal structure of fac-[Mo(CO)<sub>3</sub>{P,P,P-[P(OMe)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub>SiMe}], *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1993**, 821-825.
38. S. Jimenez, J. A. Lopez, M. A. Ciriano, C. Tejel, A. Martinez, R. A. Sanchez-Delgado, Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde and Other alpha,beta-Unsaturated Substrates Catalyzed by Rhodium and Ruthenium Complexes, *Organometallics* **2009**, *28*, 3193-3202.
39. M. J. Hanton, S. Tin, B. J. Boardman, P. Miller, Ruthenium-catalysed hydrogenation of esters using tripodal phosphine ligands, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *346*, 70-78.
40. S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, An Efficient Nickel Catalyst for the Reduction of Carbon Dioxide with a Borane, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873.
41. R. Shintani, K. Nozaki, Copper-catalyzed hydroboration of carbon dioxide, *Organometallics* **2013**, *32*, 2459-2462.
42. C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, Metal-free reduction of CO<sub>2</sub> with hydroboranes: Two efficient pathways at play for the reduction of CO<sub>2</sub> to methanol, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7098-7106.
43. G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, Iron-catalyzed reduction of CO<sub>2</sub> into methylene: Formation of C-N, C-O, and C-C bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9563-9566.
44. C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide: Organocatalytic transformation for the reductive functionalization of CO<sub>2</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187-190.
45. A. Tlili, E. Blondiaux, X. Frogneux, T. Cantat, Reductive functionalization of CO<sub>2</sub> with amines: An entry to formamide, formamidine and methylamine derivatives, *Green Chem.* **2015**, *17*, 157-168.
46. X. Frogneux, E. Blondiaux, P. Thuéry, T. Cantat, Bridging Amines with CO<sub>2</sub>: Organocatalyzed Reduction of CO<sub>2</sub> to Aminals, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3983-3987.

47. F. L. Chan, G. Altinkaya, N. Fung, A. Tanksale, Low temperature hydrogenation of carbon dioxide into formaldehyde in liquid media, *Catal. Today* **2018**, *309*, 242-247.
48. K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, Complexes of Cobalt(II) Chloride with the Tripodal Trisphosphane triphos: Solution Dynamics, Spin-Crossover, Reactivity, and Redox Activity. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5457-5469.
49. H. H. Karsch, A. Appelt, Funktionelle Trimethylphosphanderivate, XVIII Methyl(phosphinomethyl)silane und -stannane, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **1983**, 1399.
50. M. I. García-Seijo, P. Sevillano, R. O. Gould, D. Fernández-Anca, M. E. García-Fernández, Synthesis, reactivity and comparative structural studies on copper(I) and gold(I) halo complexes with tripodal polyphosphines in 1:1 metal to ligand ratio. The X-ray crystal structures of three mononuclear neutral compounds, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *353*, 206-216.
51. D. K. Srivastava, N. P. Rath, L. Barton, Stoichiometric removal of ligand from phosphine-ligated copper(I) reagents with  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ : a novel synthesis of di- $\mu$ -bromotetrakis(methyldiphenylphosphine)-dicopper(I) and the structures of  $\text{CuBr}[\text{PMePh}_2]_3$  and  $\{\text{CuBr}[\text{PMePh}_2]_2\}_2$ , *Polyhedron* **1992**, *11*, 1251-1259.
52. P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, Solid-State and Solution Structural Properties of Copper(I) Compounds with Bidentate Phosphane Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 777-783.
53. F. Asaro, A. Camus, R. Gobetto, A. Olivieri, G. Pellizer,  $^{63}\text{Cu}$ - $^{31}\text{P}$  coupling constants and  $^{63}\text{Cu}$  quadrupole couplings from  $^{31}\text{P}$  CP/MAS spectra of copper (I)—phosphine complexes with aryldithiocarboxylates or benzoate, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *8*, 81-88.
54. O. Lutz, H. Oehler, P. Kroneck, Chemical shifts and coupling constants in copper(I) compounds by copper-63 and -65 FT-NMR studies. *Z. Naturforsch.* **1978**, *33A*, 1021-1024.
55. D. F. Dempsey, G. S. Girolami, Copper(I) Alkyls. Synthesis and Characterization of Tertiary Phosphine Adducts and the Crystal Structure of the Dimethylcuprate Complex  $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4][\text{CuMe}_2]$ , *Organometallics* **1988**, *7*, 1208-1213.

---

## Chapitre 3

Greffage d'un complexe de ruthénium  
sur silice grâce à un ligand triphos  
silylé

---



## 3.1 Introduction

Le principal avantage des catalyseurs homogènes est de pouvoir comprendre et réguler l'environnement du centre métallique.<sup>1</sup> Il est donc relativement facile en catalyse homogène de pouvoir modifier les propriétés du catalyseur en modifiant ce site actif. Les catalyseurs homogènes permettent aussi l'utilisation de conditions plus douces : une température et une pression plus faibles par exemple. En revanche les catalyseurs hétérogènes sont souvent plus stables que les catalyseurs homogènes et surtout peuvent être récupérés aisément en fin de catalyse pour être réutilisés ensuite. Cette propriété et une moindre complexité font qu'ils sont souvent moins coûteux. De plus, ils sont très employés dans des procédés en flux continu car les réactifs peuvent alors passer à travers un lit fluidisé de catalyseur.

Afin de profiter des avantages des catalyseurs homogènes et hétérogènes nous avons décidé de fixer sur une surface un complexe de ruthénium avec un ligand triphos. En effet, [Ru(triphos)(TMM)] est un des seuls catalyseurs capables de promouvoir la dismutation de l'acide formique (voir chapitre 1). Cependant, le ruthénium est un métal noble avec un prix élevé (8.04\$/g).<sup>2</sup> Dans le chapitre précédent, nous avons synthétisé des complexes à base de métaux non-nobles, moins chers, coordonnés par des dérivés de la triphos. Malheureusement, la faible activité qu'ils ont présenté en hydroboration du CO<sub>2</sub> nous a encouragés à étudier une autre voie pour que la catalyse soit moins coûteuse. Le greffage du complexe [Ru(triphos)(TMM)] et la possibilité de recycler le catalyseur représente donc une autre façon de diminuer le prix de la catalyse.

On peut distinguer trois façons principales d'immobiliser une molécule sur un support : par l'encapsulation, grâce à des interactions ioniques et enfin en créant des liaisons covalentes (Figure 3.1).<sup>1</sup>

---

1. J. M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, *Modern Surface Organometallic Chemistry*, **2009**.

2. Prix des métaux, [www.infomine.com/Investment/metal-prices/](http://www.infomine.com/Investment/metal-prices/), <https://markets.businessinsider.com/commodities/iron-ore-price>, consultés en Août 2018,

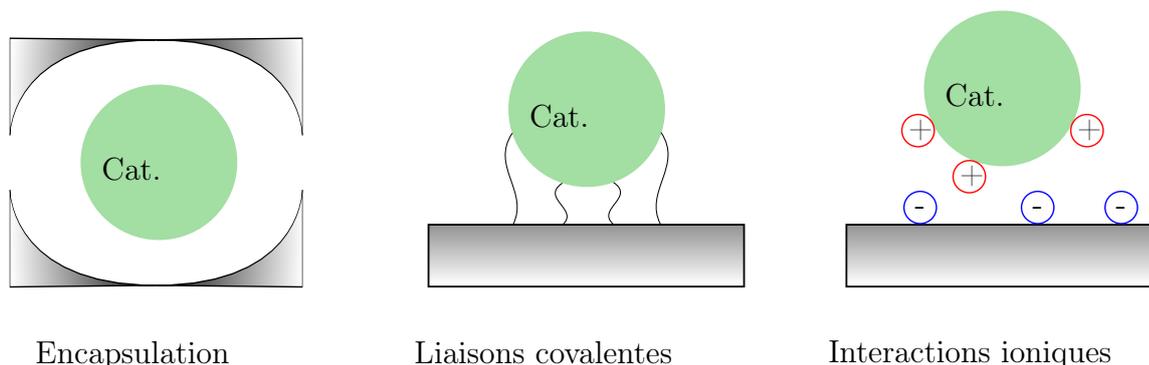


Figure 3.1 – Immobilisation d'un catalyseur sur un support

## Encapsulation et interactions ioniques

L'encapsulation ne modifie pas le complexe immobilisé ni par des interactions intra- ni inter-moléculaires.<sup>1</sup> Les propriétés du centre métallique sont alors très proches de celles observées en solution. Cependant, il peut s'avérer difficile d'immobiliser un catalyseur de cette manière. Les travaux sur l'encapsulation utilisent deux méthodes : le complexe peut être synthétisé directement dans les pores du matériau ou alors préparé au préalable et piégé lors de la formation du matériau par un procédé sol-gel.

La plupart des greffages avec des interactions ioniques utilisent des oxydes comme supports. La surface des oxydes est composée de groupements hydroxyles neutres ; plusieurs stratégies sont employées pour que la surface du support devienne chargée. Une paire d'ions peut être créée lorsque le complexe réagit avec la surface : Marks et al. ont montré qu'une série de complexes métallocènes  $[(Cp^*)M(CH_3)_2]$  ( $M = Zr, Ta, Th, U$ ) pouvaient être greffés par réaction avec des fonctions  $-OH$  menant à la paire d'ions  $[(Cp^*)M(CH_3)]^+$  et  $O^-$ .<sup>3</sup> Le groupe d'Augustine a choisi une autre méthode : dans un premier temps le support réagit avec des hétéropolyacides (l'acide phosphotungstique) puis lorsque l'acide est ancré sur le support il réagit avec un complexe ionique, comme  $[Rh(L)(COD)][BF_4]$  ( $L = 1,2\text{-Bis}[(2\text{-methoxyphenyl})(\text{phenylphosphino})]\text{ethane}$  ou  $1,2\text{-Bis}[2,5\text{-dimethylphospholano}]\text{benzene}$ ) libérant le contre-ion protoné (ici  $HBF_4$ ).<sup>4</sup> Il est aussi possible de traiter la surface en amont comme l'ont fait Okuda et al. qui ont créé une silice borée en surface composée d'ions  $-OB(C_6F_5)_3^-$ .<sup>5</sup> Enfin le groupe de Maschmeyer a pu greffer des complexes de type  $[Rh(COD)(L)_2]BF_4$  ( $L = 1,2\text{-Bis}[(2\text{-methoxyphenyl})(\text{phenylphosphino})]\text{ethane}$  ou  $1,2\text{-Bis}[2,5\text{-dimethylphospholano}]\text{benzene}$ ) directement sur

3. M. S. Eisen, T. J. Marks, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 23-50.

4. R. Augustine, S. Tanielyan, S. Anderson, H. Yang, *Chem. Commun.* **1999**, 1257-1258.

5. K. Musikabhumma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 115-121.

un support aluminosilicate en libérant  $\text{HBF}_4$ .<sup>6</sup>

Avec cette méthode d'immobilisation, souvent, il n'est pas nécessaire de changer le complexe utilisé lors de la catalyse homogène car il s'agit d'un simple échange entre le contre-ion et le support. Cependant, il arrive que ce contre-ion ne soit pas innocent lors des catalyses, dans ce cas cette méthode semble peu adaptée.

Nous avons choisi d'utiliser des liaisons covalentes pour greffer le ligand triphos et nous ne développerons donc pas plus ces deux méthodes.

## Greffage par liaisons covalentes

Cette approche est la plus répandue pour greffer un complexe. Le support le plus courant est la silice. Dans ce cas, le ligand est fonctionnalisé avec un groupement  $\text{Si}(\text{OR})$  (R est généralement un groupement éthyle ou méthyle) ; lorsqu'il est mélangé à la silice, les groupements alcoxyles réagissent avec les hydroxyles de la surface afin de former des liaisons  $\text{Si}-\text{O}$  entre la silice et le ligand, libérant ainsi une molécule d'alcool.<sup>1</sup> Il existe alors deux approches : soit le ligand est d'abord immobilisé sur la silice puis la formation du complexe s'effectue en surface, soit le complexe est préformé et il est ensuite greffé. Cette dernière solution permet de mieux contrôler le site actif en catalyse ; généralement, le groupement  $\text{Si}(\text{OR}_3)$  qui permet le greffage est choisi loin du site actif afin que la réaction avec la silice ne modifie pas le centre métallique. Une autre solution vise à piéger le complexe lors de la formation du matériau par le procédé sol-gel.

D'autres matériaux supports que la silice existent aussi. Certains ligands peuvent être par exemple copolymérisés avec un polymère organique afin d'être greffés. La silice n'est pas le seul support inorganique à être utilisé : les matériaux basés sur du carbone tels que les nanotubes de carbone ou l'oxyde de graphène peuvent aussi être employés. Les nanotubes de carbone sont généralement oxydés pour obtenir une fonctionnalisation en bout de tube avec des acides carboxyliques le plus souvent.<sup>7</sup>

L'utilisation de liaisons covalentes pour greffer un complexe permet de s'assurer d'une interaction forte entre le support et le complexe. Ainsi, l'immobilisation est assez forte grâce à cette méthode. En revanche, cette technique nécessite une modification structurale du ligand et donc des voies de synthèse. De plus cette modification peut avoir une influence sur le catalyseur et sur son activité.

---

6. C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, A. J. Minnaard, T. Maschmeyer, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2004**, 122, 2830.

7. W. Wang, L. Cui, P. Sun, L. Shi, C. Yue, F. Li, *Chem. Rev.* **2018**.

## Le cas des phosphines

Dans le cas particulier des phosphines, celles-ci sont souvent immobilisées sur silice en utilisant des groupement  $R_{(4-x)}Si(OEt)_x$  ( $x = 1, 2$  ou  $3$  et  $R$  étant la chaîne portant la phosphine).<sup>8</sup> Plus le nombre de groupements éthoxy est grand, meilleure sera l'immobilisation car l'attache se fera par plusieurs points. Deux autres variantes existent pour le greffage sur silice : un groupement alcoyle qui va former une liaison C–O–Si ou l'utilisation d'une interaction ionique entre un groupement phosphonium et silanolate à la surface de la silice.

Dans ce chapitre nous allons synthétiser d'un ligand triphos silylé similaire à **II-6a** ( $PhSi(CH_2PPh_2)_3$ ) synthétisé dans le chapitre précédent ; le groupement phényle est remplacé par un groupement éthoxy afin que le ligand  $(EtO)Si(CH_2PPh_2)_3$  **III-1** puisse être immobilisé sur silice. La synthèse de **III-1** a déjà été décrite par Blümel et al. en 2005.<sup>9</sup> Après greffage du ligand, celui-ci sera complexé à du ruthénium(II) et son activité sera évaluée en catalyse de dismutation de l'acide formique. Cette étude ayant été effectuée pendant les derniers mois de la thèse et nécessitant un équipement complexe et spécifique (tube RMN en saphir), les optimisations des conditions catalytiques sont toujours en cours.

### 3.2 Synthèse du ligand $(EtO)Si(CH_2PPh_2)_3$

Dans le chapitre précédent, nous avons synthétisé  $PhSi(CH_2PPh_2)_3$  **III-4** en substituant les trois atomes de chlore de  $PhSiCl_3$  grâce au lithien  $Ph_2PCH_2Li$ . La synthèse du ligand **III-1** est décrite par le groupe de Blumel,<sup>9</sup> la réaction est effectuée entre  $Ph_2PCH_2Li$  et  $(EtO)_2SiCl_2$  ; le lithien réagit ici avec un groupement éthoxy du silicium. Nous avons choisi, toutefois, de synthétiser **III-1** de façon similaire à **III-4**, en additionnant  $Ph_2PCH_2Li$  sur  $(EtO)SiCl_3$ .

La première étape consiste donc à préparer  $(EtO)SiCl_3$ . Ce composé a été obtenu à partir d'un équivalent d'éthanol et de  $SiCl_4$  à  $-20^\circ C$  (Schéma 3.1). Le mélange de silanes ( $(EtO)SiCl_3$ ,  $(EtO)_2SiCl_2$  et  $(EtO)_3SiCl$ ) ainsi obtenu a ensuite été distillé pour obtenir  $(EtO)SiCl_3$  caractérisé par un pic à  $-39$  ppm en RMN du silicium.

Le lithien  $Ph_2PCH_2Li$ , synthétisé de la même manière que dans le chapitre 2, est mis en suspension dans du toluène, et 1/3 d'équivalent de  $(EtO)SiCl_3$  est ajouté goutte à goutte à  $-78^\circ C$ . Après 2 h à température ambiante, la RMN  $^{31}P\{^1H\}$  montre plusieurs pics : l'un à  $-23.8$  ppm, caractéristique de **III-1**, l'autre à  $-27.3$  ppm qui montre

8. J. Blümel, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2410-2423.

9. M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3383-3389.

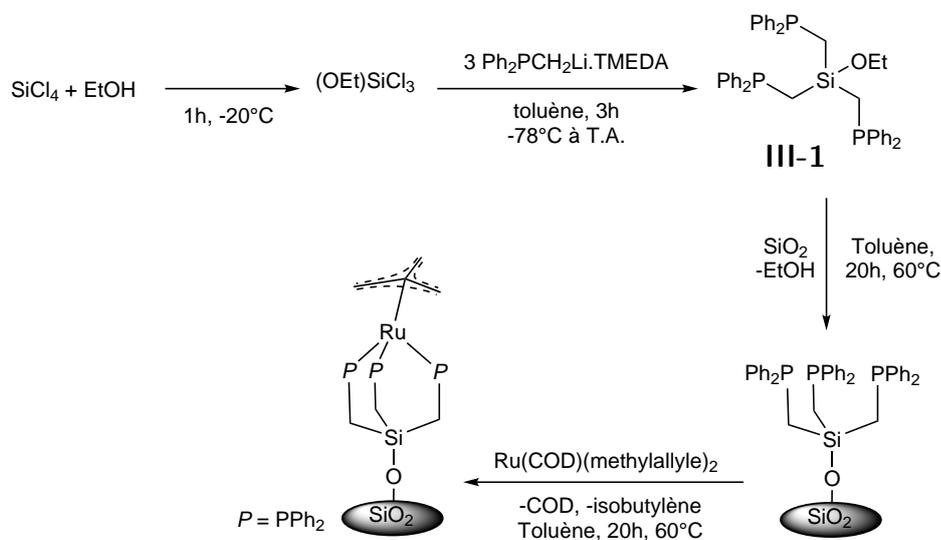


Schéma 3.1 – Synthèse et greffage sur silice de  $(\text{EtO})\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  **III-1**

la présence de diphénylméthylphosphine. Après filtration puis évaporation du toluène, une huile est obtenue, probablement à cause de la présence de  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  qui est liquide. Nous avons essayé d'éliminer  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  de plusieurs manières. Comme la diphénylméthylphosphine est un liquide, du pentane ou de l'hexaméthylidisiloxane ont été ajoutés sur l'huile, mais la présence de  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  permet la solubilisation de **III-1** rendant la séparation impossible. Nous avons aussi essayé d'évaporer la diphénylméthylphosphine, sans succès car son point d'ébullition est trop haut ( $120^\circ\text{C}$  sous 1 mbar). Enfin,  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{methylallyl})_2]$  a été ajouté sur le mélange de **III-1** et de  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  mais plusieurs complexes ont alors été obtenus : la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  présente un grand nombre de pics.

La synthèse de **III-1** a été refaite plusieurs fois en essayant d'éviter la formation de  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  résultant de la reprotonation de  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ , notamment en utilisant un excès de  $(\text{EtO})\text{SiCl}_3$  pour que tout le lithien soit consommé rapidement. Dans ce cas, de multiples espèces phosphorées sont obtenues dont  $\text{Ph}_2\text{PMe}$ . Aucune des autres tentatives n'a été efficace. Nous avons postulé que les protons viennent du réactif trichloroéthoxysilane que nous n'avons pas analysé en RMN du proton. Après plusieurs semaines à température ambiante, nous avons observé que  $(\text{EtO})\text{SiCl}_3$  était contaminé par  $(\text{EtO})_2\text{SiCl}_2$  (pic à  $-55$  ppm en RMN du silicium) impliquant la présence d'éthanol ou que  $(\text{EtO})\text{SiCl}_3$  n'est pas stable à température ambiante.

Comme la synthèse de **III-1** a été refaite de nombreuses fois, nous avons observé que cette synthèse n'est pas répétable : des pics non identifiés entre 0 ppm et  $-27.3$  ppm apparaissent parfois, sans que les conditions opératoires ne semblent différentes. Dans ces

cas, un lavage à l'eau permettait d'obtenir **III-1** avec Ph<sub>2</sub>PMe comme seule impureté.

La présence de Ph<sub>2</sub>PMe que nous n'avons pas réussi à séparer de **III-1** et dont la formation n'a pas pu être évitée, nous a incité à greffer le ligand en premier lieu et ensuite à complexer le ruthénium à la surface pour former  $[(\text{EtO})\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{Ru}(\text{TMM})$  **III-2** (Schéma 3.1). Nous avons déterminé par RMN du proton, à l'aide d'un étalon la proportion de Ph<sub>2</sub>PMe par rapport au ligand qui est de 5/95.

### 3.3 Greffage du ligand et du complexe sur silice

L'immobilisation du ligand sur silice s'est effectuée à 60 °C pendant 20 h dans le toluène avec une proportion massique de ligand sur silice de 9%. Nous avons suivi par RMN du proton la disparition des signaux caractéristiques de **III-1** à 1.41 ppm (SiCH<sub>2</sub>P), 3.43 ppm et 0.92 ppm ((EtO)Si). La suspension a été filtrée afin d'obtenir un solide beige qui a été rincé avec du toluène (solution 1). Le solide a été de nouveau suspendu dans le toluène et [Ru(COD)(methylallyle)<sub>2</sub>] a été ajouté. La suspension a été agitée pendant 20 h à 110 °C puis filtrée afin d'obtenir un solide marron. Celui-ci a été rincé avec du toluène (solution 2) puis du THF (solution 3). Toutes les solutions de lavage ont été conservées afin de pouvoir être analysées en ICP-MS (spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif). Cette technique permet de quantifier un élément chimique dans une matrice grâce à sa masse. L'échantillon est ionisé grâce à une torche à plasma puis est envoyé dans un spectromètre de masse où les ions sont séparés et quantifiés.

Les quantités de phosphore et de ruthénium contenues dans les solutions de lavage et dans la silice contenant le complexe ont été mesurées grâce à cette technique (Tableau 3.1). Pour effectuer l'analyse ICP-MS nous avons évaporé les solvants organiques puis dissous les solides obtenus dans de l'acide nitrique (70 %) ou de l'acide chlorhydrique (37 %) concentré. Le complexe greffé sur silice a été dissous directement dans ces acides forts (solution 4). Lors de l'analyse de la solution 4, aucune quantité de phosphore ou de ruthénium n'a tout d'abord été détectée. Après avoir soniqué cette solution, une petite quantité de phosphore a pu être observée en ICP-MS. Nous en avons conclu que des particules de silice empêchaient une analyse correcte de la poudre. Une petite quantité de HF a donc été ajoutée à la solution afin de dissoudre ces particules et obtenir une analyse fiable.

Les quantités de phosphore détectées par ICP-MS sont plus élevées que la masse totale de phosphore introduite lors des réactions. En ICP-MS, les éléments sont identifiés grâce à leur masse, une agrégation de plusieurs atomes dans le plasma qui ont la même masse que le phosphore peut augmenter artificiellement la quantité de phosphore

Tableau 3.1 – Données obtenues en ICP-MS

Solution	Description	Quantité de ruthénium (mg)
1	solution dans le toluène du lavage du ligand greffé	0
2	solution dans le toluène du lavage du complexe greffé	2,7
3	solution dans le THF du complexe du ligand greffé	0,4
4	5.8 mg de poudre dissoute de l'acide fort	0,068

détectée. Pour avoir une approximation de la quantité de phosphore greffé nous avons utilisé  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  comme étalon interne en RMN du proton : après 20 h de réaction, 98 % du ligand est greffé sur la silice car en RMN  $^1\text{H}$  2 % du ligand sont détectables. Le ruthénium étant plus lourd, l'analyse par ICP-MS est plus aisée. D'après les analyses, la poudre contient 24.4 mg de ruthénium, la solution 2 en contient 2.7 mg et la solution 3 seulement 0.4 mg. D'après la pesée lors de l'ajout du complexe  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{methyallyle})_2]$  la quantité totale de ruthénium est de 31.6 mg. Il y a un défaut de 4.1 mg que nous considérerons soit comme non solubilisé dans les solutions 2 et 3 (la présence de HF exclut cette possibilité pour la solution contenant la silice) soit comme perdue lors des différents lavages. Même avec ces deux possibilités, la mesure de la quantité de ruthénium dans la poudre est, elle, considérée comme exacte. Ainsi, il y a 1.2 % massique de ruthénium métallique dans la silice. Si tout le ruthénium est complexé à un ligand cela représente 9.3 % massique de complexe dans la silice.

### 3.4 Tests préliminaires du complexe greffé en catalyse de dismutation de l'acide formique

Quelques tests préliminaires de dismutation de l'acide formique ont été menés avec ce catalyseur. Les expériences ont été conduites dans un tube RMN en saphir pouvant supporter des hautes pressions de  $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}_2$  (jusqu'à 200 bar) et une haute température. Après une heure à 150 °C, dans le THF, avec 0.5 mol% de catalyseur, 1 % de méthanol est obtenu. Dans des conditions similaires,  $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{TMM})]$  permet d'obtenir 12 % de méthanol. En présence de MSA (acide méthylsulfonique), 50 % de l'acide formique était converti en méthanol grâce à ce complexe. Cependant, pour le complexe greffé **III-2**, le MSA a réduit l'activité catalytique car celui-ci semble décomposer le catalyseur. En effet, la poudre marron de **III-2** est devenu jaune pâle en fin de réaction. L'activité du catalyseur greffé est pour l'instant comparable à celle du catalyseur décrit par le groupe

de Goldberg a obtenu en 2013 mais plus faible que celles des complexes décrits depuis.<sup>10</sup>

Alors qu'avec le complexe [Ru(triphos)(TMM)], en catalyse homogène, la convection thermique suffit à approcher les réactifs ce n'est pas aussi facile avec un catalyseur hétérogène. De par la forme du tube RMN, toute la solution n'est pas en contact avec la poudre est celle-ci reste au fond. En plus, d'une optimisation des conditions réactionnelles afin d'obtenir de meilleures conversions en méthanol, il faut aussi améliorer le réacteur dans lequel la réaction a lieu.

### 3.5 Conclusion et perspectives

Finalement, un premier greffage de **III-3** a été effectué ici. Une RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  solide sera effectuée afin de connaître plus précisément l'environnement du phosphore à la surface de la silice.

Nous avons confirmé que ce complexe greffé est actif en catalyse de dismutation de l'acide formique. Une amélioration des conditions catalytiques doit être effectuée afin d'obtenir une meilleure conversion en méthanol. La recyclabilité de ce catalyseur greffé ainsi que le possible relargage du complexe dans la solution seront aussi étudiés. Les réactions catalytiques ont, pour l'instant, été effectuées en tube RMN afin d'observer aisément la formation de méthanol. Cependant, l'approche des réactifs n'est pas optimale avec ce système. En effet, si la réaction est suivie par RMN aucun agitateur magnétique ne peut être introduit dans le tube ; la diffusion des réactifs n'a lieu que par convection thermique. L'introduction d'un agitateur dans le tube RMN pourrait être une première solution pour améliorer la conversion en méthanol. Dans ce cas la quantification du méthanol grâce à la RMN  $^1\text{H}$  ne se ferait qu'en fin de réaction, après que l'agitateur ait été retiré du tube. De plus, dans le tube une faible proportion de la solution est en contact avec le catalyseur. Un réacteur avec un dimensionnement plus important pourrait permettre une meilleure surface de contact.

Nous avons aussi vu que la synthèse de **II-6** n'était pas complètement maîtrisée notamment à cause des impuretés présentes dans (EtO)SiCl<sub>3</sub>. Une autre voie pourrait être envisagée, plus proche de la synthèse de la triphos : une déprotonation de Ph<sub>2</sub>PH suivie par l'addition de (EtO)Si(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> (Schéma 3.2). La synthèse de celui-ci commence par l'insertion d'un groupement CH<sub>2</sub> entre les atomes de silicium et de chlore de PhSiCl<sub>3</sub> grâce au bromochlorométhane et à n-BuLi.<sup>11</sup> Le composé (EtO)Si(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub> est ensuite

---

10. A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3981-3984.

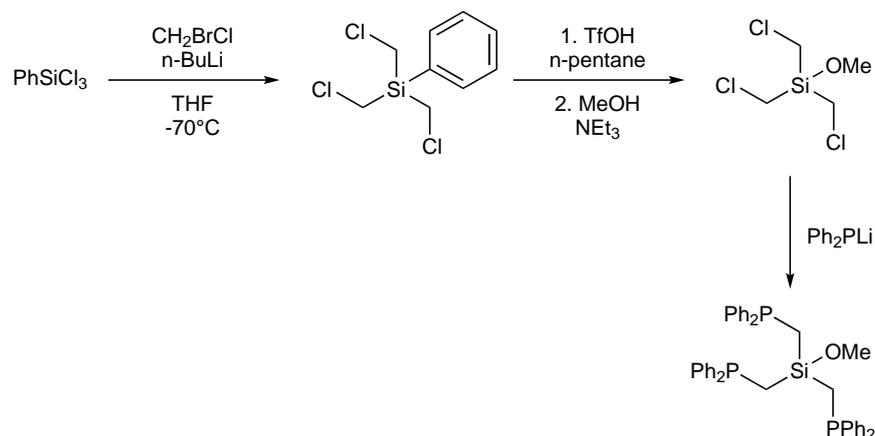


Schéma 3.2 – Proposition d’une nouvelle voie de synthèse pour l’obtention de  $(\text{MeO})\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ <sup>11</sup>

obtenu par rupture de la liaison entre l’atome de silicium et le groupement phényle par de l’acide triflique suivi par l’ajout de méthanol.

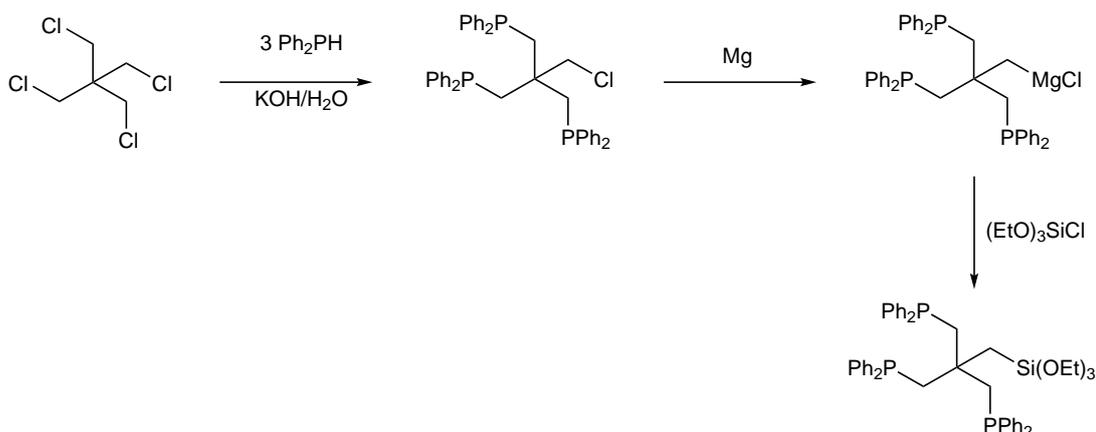


Schéma 3.3 – Proposition d’une voie de synthèse pour un nouveau ligand<sup>12</sup>

Enfin, si le relargage s’avère trop important, une modification structurale du ligand peut être envisagée. L’immobilisation serait plus efficace s’il y avait plusieurs points d’ancrage. Ainsi, un groupement  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  (avec  $\text{R} = \text{Me}$  ou  $\text{Et}$ ) semble approprié pour que l’accroche sur la silice soit meilleure. Une structure possible pour le ligand serait celle présentée dans le Schéma 3.3. Ce ligand  $((\text{OEt})_3\text{SiCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  pourrait être synthétisé en commençant par une substitution de trois atomes de chlore par  $\text{Ph}_2\text{P}$  décrite par Kabachnik et al.<sup>12</sup> Les auteurs reportent que la substitution des quatre atomes de chlore n’est pas possible, même en chauffant à  $75^\circ\text{C}$  pendant 8 h : la substitution de seulement trois atomes est donc favorisée. Grâce à la présence du dernier

atome de chlore un organomagnésien peut être formé. Celui-ci serait alors additionné sur  $(\text{EtO})_3\text{SiCl}$  (Schéma 3.3) pour former  $((\text{OEt})_3\text{SiCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ .

Dans la suite de cette thèse, toujours dans le but de synthétiser un ligand qui puisse améliorer l'activité des catalyseurs, nous nous sommes intéressés ensuite à un ligand participatif.

### 3.6 Bibliographie

1. J. M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2009**.
2. Prix des métaux, [www.infomine.com/Investment/metal-prices/](http://www.infomine.com/Investment/metal-prices/), <https://markets.businessinsider.com/commodities/iron-ore-price>, consultés en Août 2018,
3. M. S. Eisen, T. J. Marks, Recent developments in the surface and catalytic chemistry of supported organoactinides, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 23-50.
4. R. Augustine, S. Tanielyan, S. Anderson, H. Yang, A new technique for anchoring homogeneous catalysts, *Chem. Commun.* **1999**, 1257-1258.
5. K. Musikabhumma, T. P. Spaniol, J. Okuda, Ethylene polymerization with "constrained-geometry" titanium catalysts over borate-modified silica supports, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 115-121.
6. C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, A. J. Minnaard, T. Maschmeyer, R. A. Sheldon, Efficient immobilisation of Rh-MonoPhos on the aluminosilicate AITUD-1, *Chem. Commun.* **2004**, *122*, 2830.
7. W. Wang, L. Cui, P. Sun, L. Shi, C. Yue, F. Li, Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies, *Chem. Rev.* **2018**.
8. J. Blümel, Linkers and catalysts immobilized on oxide supports: New insights by solid-state NMR spectroscopy, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2410-2423.
9. M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, Synthesis, structure, immobilization and solid-state NMR of new dppp- and tripod-type chelate linkers, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3383-3389.
10. A. J. M. Miller, D. M. Heinekey, J. M. Mayer, K. I. Goldberg, Catalytic disproportionation of formic acid to generate methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3981-3984.

11. L. Ascherl, C. Evangelisti, T. M. Klapötke, B. Krumm, J. Nafe, A. Nieder, S. Rest, C. Schütz, M. Suceška, M. Trunk, Chemistry and Structures of Hexakis(halogenomethyl)-, Hexakis(azidomethyl)-, and Hexakis(nitratomethyl)disiloxanes, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9198-9210.
12. E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik, A Simple Synthesis and Some Synthetic Applications of Substituted Phosphide and Phosphinite Anions, *Synthesis* **1986**, *1986*, 198-208.



## Troisième partie

# Synthèse et complexation d'un ligand participatif



---

## Chapitre 4

# Activation de H<sub>2</sub> avec un complexe de cuivre coordonné par un ligand participatif

---



## 4.1 Introduction

Dans le chapitre 2 nous avons vu que le cuivre était le métal qui favorise le mieux l'hydroboration du CO<sub>2</sub> lorsqu'il est coordonné par des dérivés de la triphos. De plus, les catalyseurs hétérogènes contenant du cuivre sont connus pour promouvoir l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, des groupements carbonyles d'acides carboxyliques et d'esters.<sup>1</sup> Nous nous sommes donc intéressés à ce métal dans la suite de notre étude pour catalyser l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> avec un catalyseur homogène. Plusieurs complexes de cuivre permettant l'activation de la molécule d'hydrogène afin de réduire des substrats assez activés comme les cétones et les aldéhydes ont déjà été décrits.<sup>2-5</sup> Deux complexes de cuivre reportés récemment ont même pu promouvoir l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique.<sup>6,7</sup>

### Synthèses d'hydrure de cuivre

Les différentes études menées sur les cycles catalytiques d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> proposent des hydrures de cuivre comme espèces clés.<sup>2,7</sup> Cependant peu d'espèces hydrures de cuivre sont bien caractérisées dans la littérature. La première espèce hydrure de cuivre isolée est [Cu(Ph<sub>3</sub>P)H]<sub>6</sub> et a été rapportée par Wormald et al. en 1971<sup>8</sup>. Par la suite, ce complexe a été utilisé par le groupe de Stryker pour hydrogéner des cétones, ce qui lui a valu le nom de réactif de Stryker. De nombreux clusters polyhydrures et polymétalliques ont, ensuite, été décrits comme [Cu<sub>7</sub>(μ<sub>4</sub>-H)L<sub>6</sub>]<sup>9</sup>, [Cu<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-H)L<sub>6</sub>]<sup>9</sup>, [Cu<sub>20</sub>H<sub>11</sub>L<sub>9</sub>]<sup>10</sup>, [Cu<sub>28</sub>H<sub>15</sub>L<sub>12</sub>]<sup>11</sup> et [Cu<sub>32</sub>H<sub>20</sub>L<sub>12</sub>]<sup>12</sup>. Les complexes de nucléarité plus faible sont plus rarement observés à cause de leur manque de stabilité. Ces dernières années, seulement

---

1. J. Pritchard, G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3808-3833.

2. J. X. Chen, J. F. Daeuble, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2153-2166.

3. H. Shimizu, D. Igarashi, W. Kuriyama, Y. Yusa, N. Sayo, T. Saito, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1655-1657.

4. H. Shimizu, N. Sayo, T. Saito, *Synlett* **2009**, 1295-1298.

5. K. Junge, B. Wendt, D. Addis, S. Zhou, S. Das, S. Fleischer, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 101-105.

6. R. Watari, Y. Kayaki, S.-i. Hirano, N. Matsumoto, T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 1369-1373.

7. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.

8. S. A. Bezman, M. R. Churchill, J. A. Osborn, J. Wormald, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2063-2065.

9. P. K. Liao, C. S. Fang, A. J. Edwards, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6577-6591.

10. R. S. Dhayal, J. H. Liao, Y. R. Lin, P. K. Liao, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. W. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4704-4707.

11. A. J. Edwards, R. S. Dhayal, P. K. Liao, J. H. Liao, M. H. Chiang, R. O. Piltz, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. W. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7214-7218.

12. R. S. Dhayal, J. H. Liao, S. Kahlal, X. Wang, Y. C. Liu, M. H. Chiang, W. E. Van Zyl, J. Y. Saillard, C. W. Liu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8369-8374.

quelques complexes hydrures avec moins de quatre atomes de cuivre ont été isolés et caractérisés.<sup>13</sup>

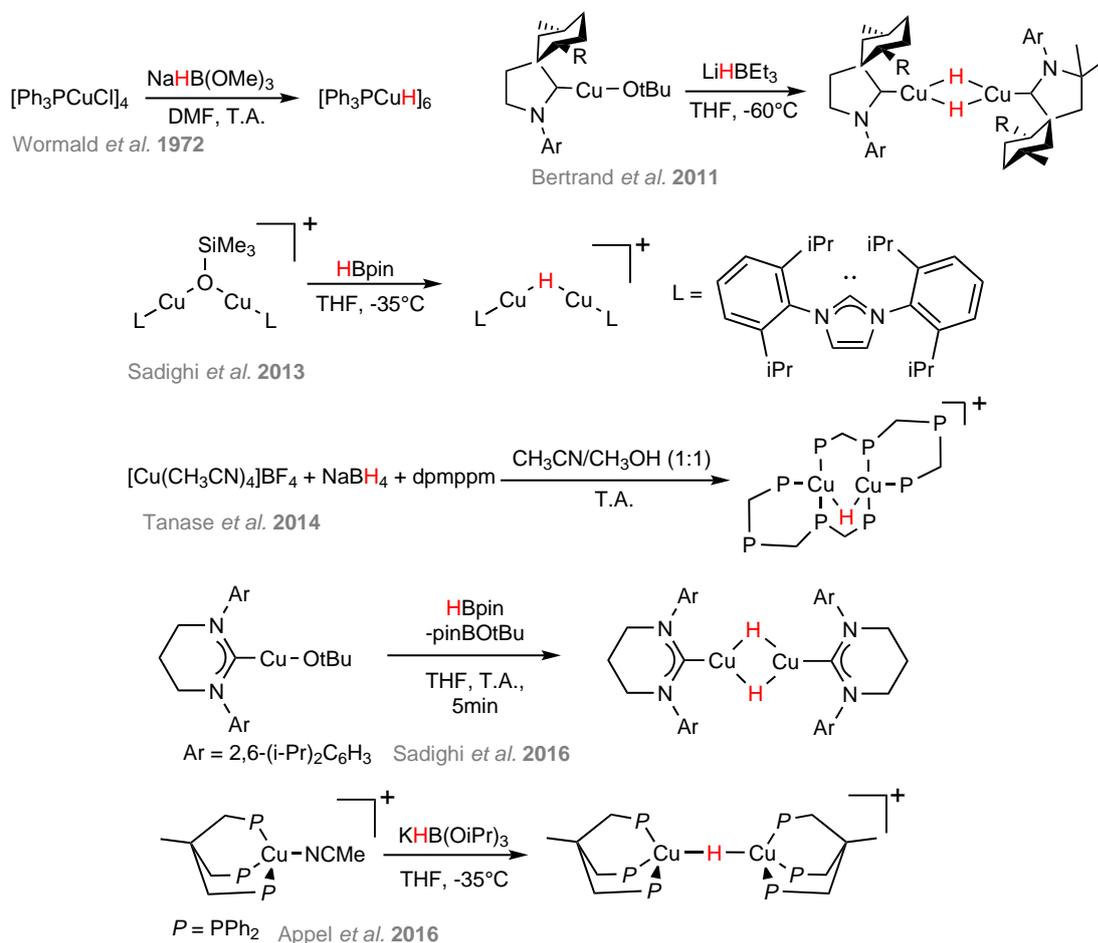


Schéma 4.1 – Synthèse d'hydrures de cuivre grâce à des boranes et des borohydrures<sup>8,14-18</sup>

Les synthèses de ces hydrures de cuivre reposent essentiellement sur l'utilisation de borohydrures (Schéma 4.1) ou de silanes (Schéma 4.2) afin d'obtenir des hydrures de cuivre polymétalliques ou des borohydrures de cuivre.<sup>8,14-22</sup> Le premier complexe d'hydrure de cuivre a été synthétisé à partir de  $[\text{PPh}_3\text{CuCl}]_4$  et d'un borohydrure,  $\text{NaHB}(\text{OMe})_3$ .<sup>8</sup> Dans les années 1980, le groupe de Caulton a pu synthétiser deux ana-

13. A. J. Jordan, G. Lalic, J. P. Sadighi, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8318-8372.

19. E. A. Romero, P. M. Olsen, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, M. Gembicky, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4024-4027.

20. N. Mankad, D. Laitar, J. Sadighi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3369-3371.

21. B. A. Baker, Ž. V. Bošković, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 289-292.

22. B. H. Lipshutz, B. A. Frieman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6345-6348.

logues de  $[(PPh_3)CuH]_6$  en utilisant d'autres phosphines :  $P(Tol)_3$  et  $P(NMe_2)_3$ .<sup>23</sup> Il a aussi effectué la synthèse du premier hydrure de cuivre dimérique grâce à la triphos.<sup>24</sup> Ces trois hydrures ont pu être obtenus par activation de  $H_2$ . Cependant,  $[Cu(OtBu)]_4$  a été employé et a permis de servir de base car chaque molécule de  $H_2$  est scindée en un proton et un hydrure, c'est pourquoi tBuOH est libéré pendant la synthèse.

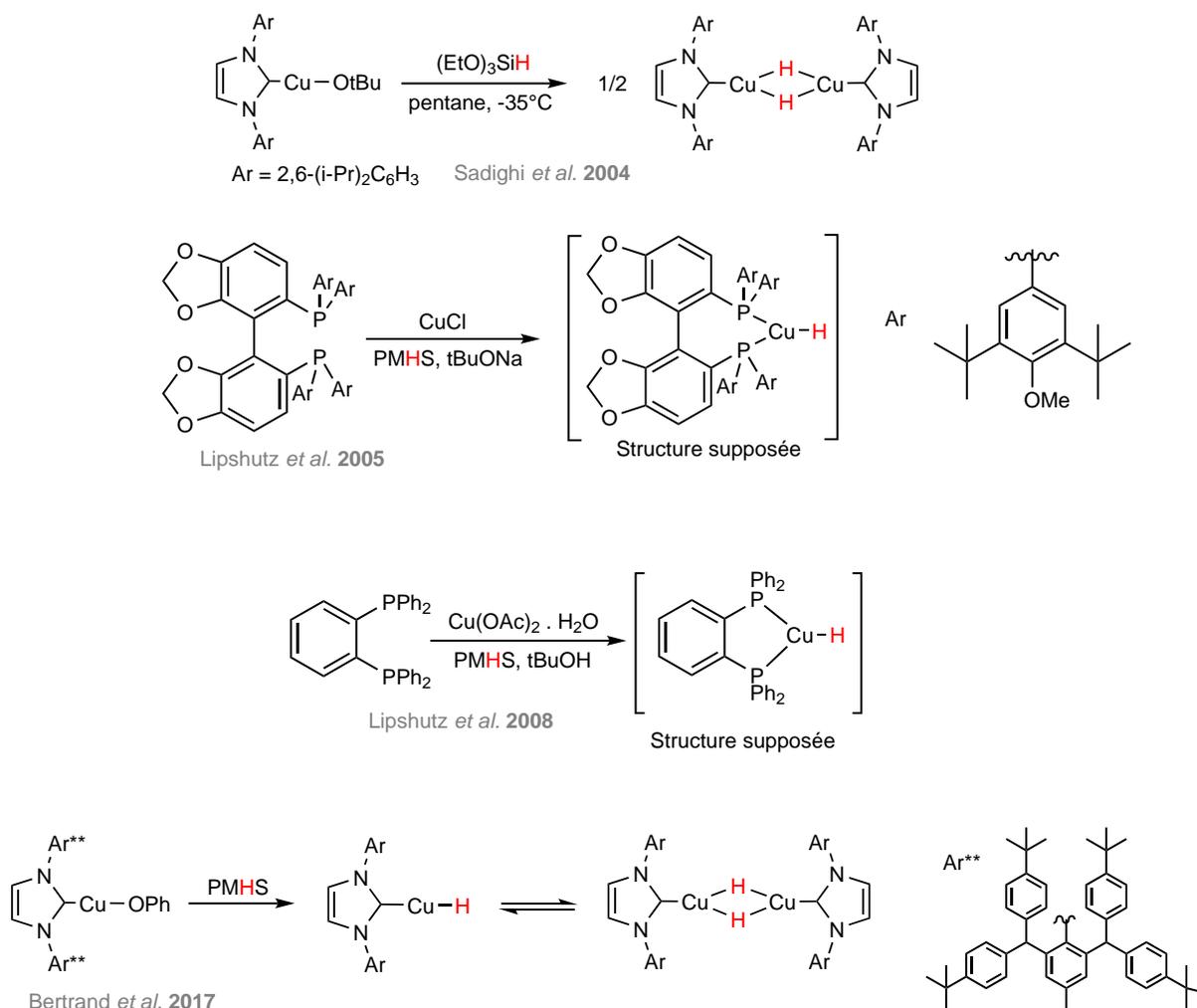


Schéma 4.2 – Synthèse d'hydrures de cuivre à partir de silanes

Plus récemment, Sadighi *et al.* ont synthétisé pour la première fois un complexe hydrure de cuivre grâce à un silane,  $(EtO)_3SiH$ .<sup>20</sup> Le cuivre est coordonné par un ligand NHC et un ligand tert-butanolate. Ce groupement tBuO est probablement nécessaire pour que la réaction avec le silane ait lieu car il y a libération de  $(OEt)_3Si(OtBu)$ . Le

23. T. H. Lemmen, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7774-7775.

24. G. V. Goeden, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2484-2485.

groupe de Lipshutz a pu obtenir des hydrures de cuivre grâce au polyméthylhydrosiloxane (PMHS) et des ligands phosphines bidentes.<sup>21,22</sup> Dans les deux cas un équivalent de groupement tBuO est présent dans le milieu réactionnel afin d'activer le silane (tBuOH et tBuONa).

En 2011, le super hydrure a été utilisé par le groupe de Bertrand pour synthétiser un hydrure de cuivre dimérique coordonné par un ligand NHC (Schéma 4.1).<sup>15</sup> Des borohydrures plus doux ont été utilisés par la suite, comme NaBH<sub>4</sub> par Tanase et al pour synthétiser un hydrure de cuivre avec des ligands phosphines tridentes.<sup>17</sup> Le groupe de Sadighi en 2013 et en 2016 a synthétisé des hydrures de cuivre coordonnés par des ligands NHC avec HBpin.<sup>14,16</sup>

Appel et al. ont de nouveau utilisé un borohydrure fort (KHB(OiPr)<sub>3</sub>) en 2016 pour synthétiser un nouveau complexe hydrure avec le ligand triphos.<sup>18</sup> Il a pu aussi le synthétiser par activation de H<sub>2</sub> en présence de bases. Cet exemple permet d'observer qu'il existe deux types d'hydrures de cuivre bimétalliques. Les uns sont des dimères d'hydrure de cuivre : deux hydrures pontent entre deux atomes de cuivre. En revanche, les autres sont des complexes bimétalliques cationiques avec un seul hydrure pontant entre les deux atomes de cuivre.

En 2013, le groupe de Ruccolo a lui aussi été capable d'activer H<sub>2</sub> pour synthétiser un hydrure de cuivre trimétallique en utilisant tBuOK comme base (Schéma 4.3).<sup>25</sup>

Comme les complexes d'hydrure de cuivre ont tendance à former des espèces polymétalliques, le groupe de Bertrand a décidé en synthétisant un ligand NHC très encombré pour défavoriser la formation de ces dernières (Schéma 4.2).<sup>19</sup> Les groupes aryles attachés aux atomes d'azote sont en fait des 2,6-bis[di(4-tert-butylphényl)-méthyl]-4-méthylphényl. Le complexe hydrure de cuivre a été synthétisé à partir d'un cuivre phénoxyde complexé par ce ligand NHC et avec le PMHS comme donneur d'hydrure. Malgré l'encombrement du ligand le complexe a été cristallisé sous la forme d'un dimère. Cependant, Bertrand et al. ont supposé qu'en solution un équilibre a lieu entre le complexe monomérique et dimérique. Les auteurs s'appuient sur une RMN 2D, HMBC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation, corrélation entre différents noyaux à travers les liaisons chimiques). Celle-ci met en évidence deux atomes de carbone dans la région des carbènes corrélant chacun avec un pic différent en RMN <sup>1</sup>H (4.26 ppm et 2.14 ppm). Le signal le plus déblindé est associé avec le singulet en RMN <sup>13</sup>C alors que celui à 2.14 ppm l'est au doublet en RMN <sup>13</sup>C. Le doublet est probablement caractéristique d'une espèce monomérique car le couplage en RMN est plus visible lorsque les espèces sont en *trans*

---

25. M. S. Eberhart, J. R. Norton, A. Zuzek, W. Sattler, S. Ruccolo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17262-17265.

l'une de l'autre, ce qui n'est pas le cas dans l'espèce dimérique.

Comme nous l'avons vu, les groupes de Caulton, Ruccolo et Appel ont, quant à eux, démontré que H<sub>2</sub> peut être clivé de manière hétérolytique en un proton capturé par une base et un hydruure de cuivre (Schéma 4.3).<sup>18,23-26</sup>

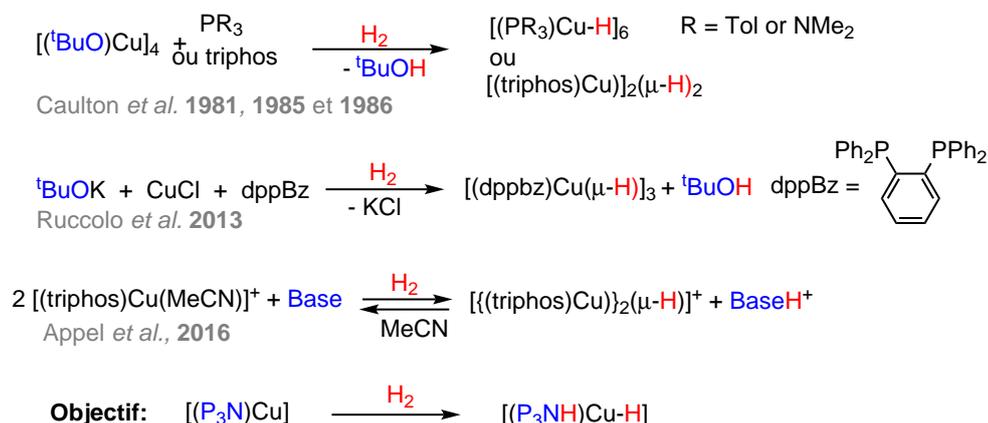


Schéma 4.3 – Activation de H<sub>2</sub> pour synthétiser des hydruures de cuivre<sup>18,23-26</sup>

## Activation de petites molécules en utilisant la coopération métal-ligand

L'utilisation d'un ligand participatif peut aider à activer H<sub>2</sub> en permettant sa rupture hétérolytique. Les ligands participatifs attirent de plus en plus l'attention grâce à leur capacité à activer des liaisons chimiques.<sup>27</sup> De manière classique, les métaux permettent des réactions comme l'addition oxydante ou l'élimination réductrice sans intervention du ligand (Schéma 4.4).

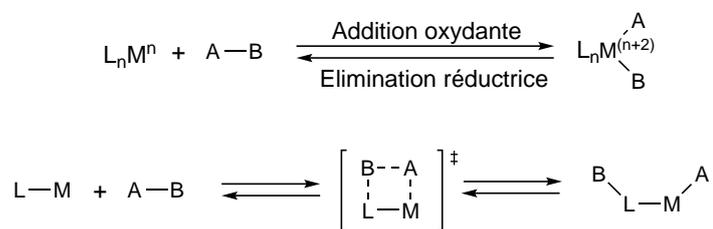


Schéma 4.4 – Activation d'une liaison chimique avec et sans intervention du ligand

Cependant, dans la nature, de nombreuses enzymes mettent en jeu des mécanismes différents. Par exemple dans les hydrogénases, l'activation de H<sub>2</sub> se fait grâce à la parti-

26. G. V. Goeden, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7354-7355.

27. J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236-12273.

cipation d'un ligand sans changement du degré d'oxydation du métal.<sup>27</sup> L'hydrogénase [NiFe] permet d'oxyder  $H_2$  en  $H^+$  grâce à une coopération Ni–S lors de la rupture de la molécule d'hydrogène :  $H_2$  est tout d'abord coordiné sur le fer et le nickel est oxydé.  $H_2$  est alors transformé en un hydruure pontant entre les atomes de nickel et de fer et un proton porté par l'atome de soufre du ligand cystéine (Schéma 4.5).

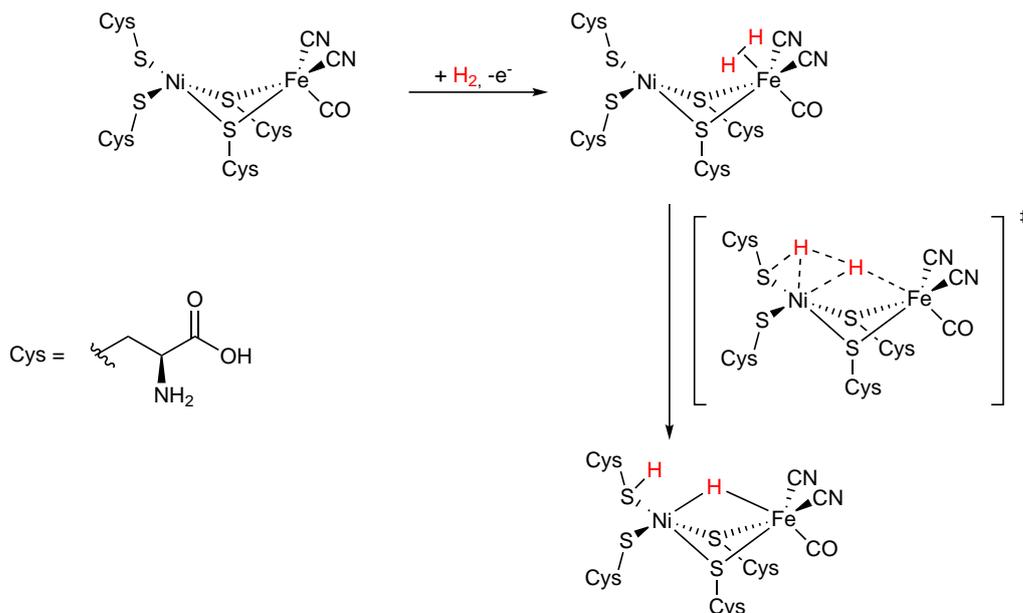


Schéma 4.5 – Activation de  $H_2$  par l'hydrogénase [NiFe]<sup>27</sup>

Par biomimétisme, de plus en plus de chercheurs ont envisagé d'utiliser des ligands pouvant coopérer avec le centre métallique pour activer des petites molécules, comme  $H_2$ . Les ligands participatifs ou coopératifs sont à différencier des ligands non-innocents actifs en oxydo-réduction mais qui ne participent aux réactions que par transferts électroniques.<sup>27</sup>

On peut diviser en deux catégories les coopération métal ligand : dans un premier cas l'activation d'une liaison se fait directement grâce à une liaison métal ligand alors que dans le deuxième cas, l'aromatisation/désaromatisation du ligand permet d'activer une liaison chimique. Plusieurs types de ligands permettant l'activation d'une liaison par cette dernière méthode ont été décrits dans la littérature. Les dérivés de la pyridine sont les plus courants avec des dérivés de méthylpyridine, d'aminopyridine, d'hydroxypyridine et d'acridine (Schéma 4.6).<sup>27</sup>

Des dérivés d'autres hétérocycles azotés ont aussi été décrits (phénantroline, quino- line, pyrrole, diazafluorène). Enfin on peut citer les ligands dicétimate, les NHC basés sur l'imidazole et les cycles carbonés comme ligands participatifs grâce à un processus

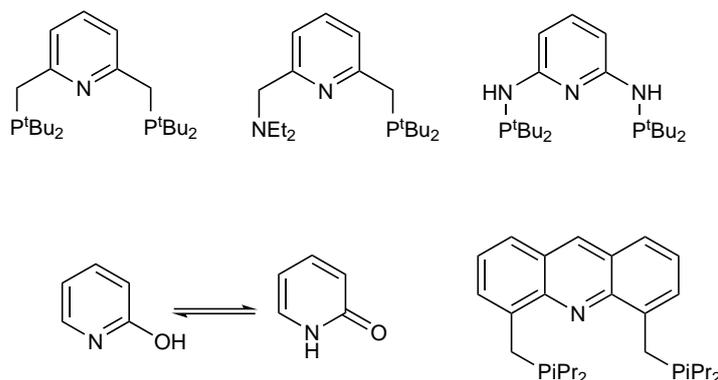


Schéma 4.6 – Exemples de ligands dont la participation peut se faire par un processus d'aromatisation/désaromatisation<sup>27</sup>

d'aromatisation/désaromatisation.<sup>27</sup> Nous ne nous attarderons pas plus sur ce type de ligand car dans ce chapitre nous allons décrire un ligand qui coopère grâce à une liaison métal-ligand directement. Cette participation peut se faire par une liaison métal-soufre comme dans le cas de l'hydrogénase [NiFe] que nous avons développé plus haut. Des liaisons entre un métal et d'autres atomes ont aussi été rapportées, comme l'oxygène le bore et le carbone. La liaison métal-azote est la plus souvent utilisée pour coopérer et c'est celle-ci qui va nous intéresser ici.<sup>27</sup>

En 1995, Noyori et al. découvrent que l'ajout de diamines possédant un groupement NH augmente considérablement l'activité d'un complexe de ruthénium en catalyse d'hydrogénation de cétones.<sup>28</sup> Le complexe [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] présente un TOF de 5 h<sup>-1</sup> pour l'hydrogénation de l'acétophénone lorsqu'il est employé seul alors qu'en présence d'éthylène diamine et de KOH le TOF augmente pour atteindre 6700 h<sup>-1</sup>, ce qui n'est pas le cas avec la TMEDA. Le mécanisme réactionnel permet de comprendre pourquoi la présence d'une fonction NH est nécessaire pour obtenir un TOF élevé. La réaction de Ru(H)<sub>2</sub>(diphosphine)(diamine) (**IV-2**) avec une cétone permet de réduire celle-ci en alcool en passant par à un état de transition à six centres, en sphère externe, dans lequel le proton du fragment NH est primordial. L'espèce hydrure amidure de ruthénium **IV-3** est alors formée.

Deux mécanismes peuvent alors avoir lieu suivant les conditions opératoires. Dans le cycle I, l'amine est tout d'abord reprotonée grâce à un proton du milieu réactionnel. La molécule H<sub>2</sub> est alors complexée sur le ruthénium, s'ensuit une déprotonation du ligand H<sub>2</sub> pour reformer le complexe de ruthénium dihydrure **IV-2**. Ce cycle est prédominant dans des solvants protiques. Dans des solvants aprotiques, le cycle II devient

28. T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675-2676.

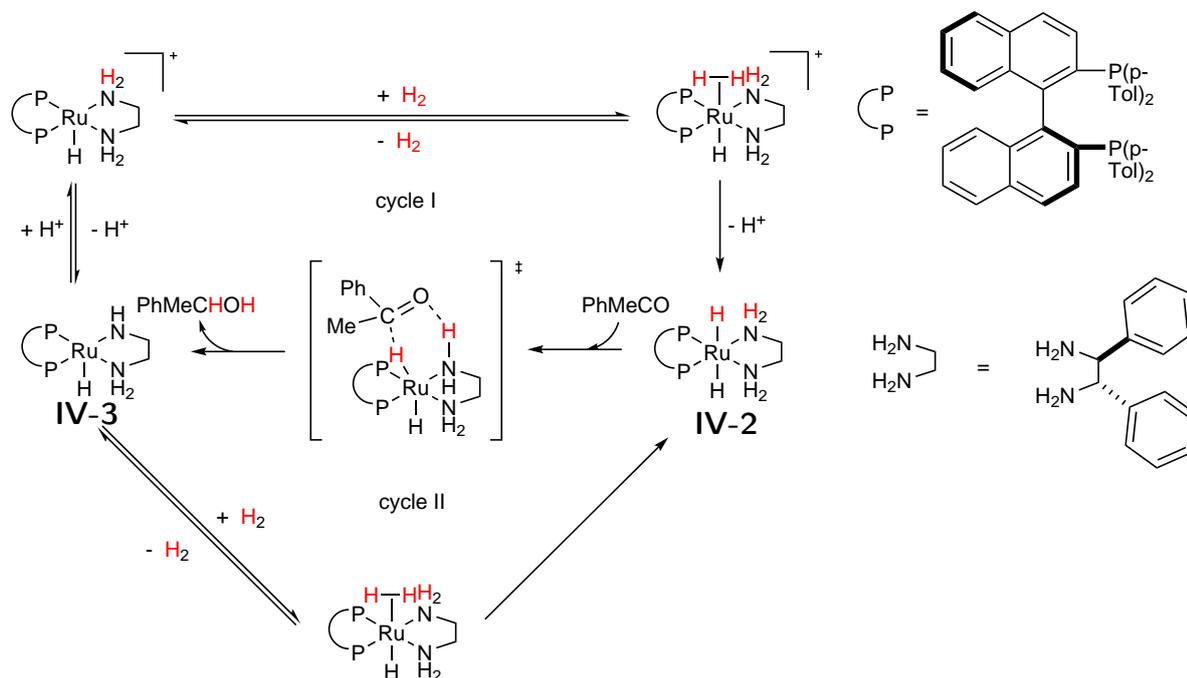


Schéma 4.7 – Hydrogénation de  $\text{PhMeC=O}$  par le complexe  $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{diphosphine})(\text{diamine})$ <sup>28</sup>

plus important. Dans ce cycle  $\text{H}_2$  se coordine à **IV-3** et une prototropie a lieu permettant de déprotoner le ligand  $\text{H}_2$  et de reprotoner l'amine pour redonner l'espèce **IV-2** (Schéma 4.7). De nombreux complexes de ruthénium coordonnés par des ligands diamine ont par la suite été décrits pour l'hydrogénation de cétones.

D'autres types de ligands sont rapportés dans la littérature. Grützmacher et al. ont développé des ligands amidures dioléfiniques qui sont capables d'activer  $\text{H}_2$  et qui sont actifs pour catalyser plusieurs réactions d'hydrogénation, de hydrogénation par transfert et de déshydrogénation (Schéma 4.8).<sup>29-35</sup>

Un ligand tétradente PNNP a été coordonné sur du ruthénium pour donner un com-

29. P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318-6323.

30. N. Donati, M. Königsmann, D. Stein, L. Udino, H. Grützmacher, *Comptes Rendus Chim.* **2007**, *10*, 721-730.

31. T. Zweifel, J.-V. Naubron, T. Büttner, T. Ott, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3245-3249.

32. T. Zweifel, J.-V. Naubron, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 559-563.

33. M. Trincado, H. Grützmacher, F. Vizza, C. Bianchini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2751-2757.

34. S. P. Annen, V. Bambagioni, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Marchionni, W. Oberhauser, H. Schönberg, F. Vizza, C. Bianchini, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7229-7233.

35. R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342-347.

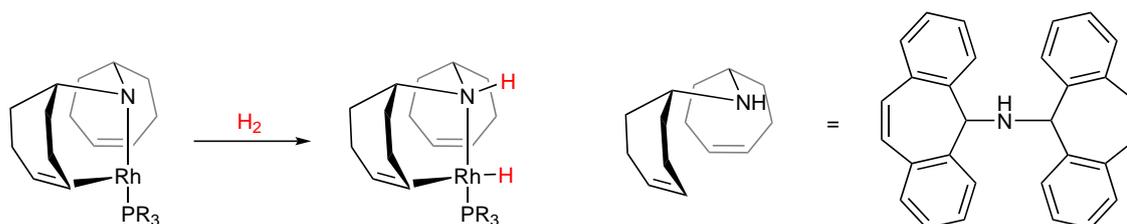


Schéma 4.8 – Activation de  $H_2$  par un complexe de ruthénium synthétisé par Grützmacher et al.<sup>29</sup>

plexe actif **IV-4** en catalyse d'hydrogénation de groupements nitriles.<sup>36</sup> Le mécanisme commence par la rupture hétérolytique de  $H_2$  en un proton piégé par l'amine et un hydrure. Le complexe ainsi formé **IV-5** permet la réduction du groupement nitrile en groupement imine par sphère externe reformant **IV-4**. Celui-ci active à nouveau  $H_2$  de la même manière. Et de façon similaire à la réduction du groupement nitrile, **IV-5** réduit l'imine en amine (Schéma 4.9).

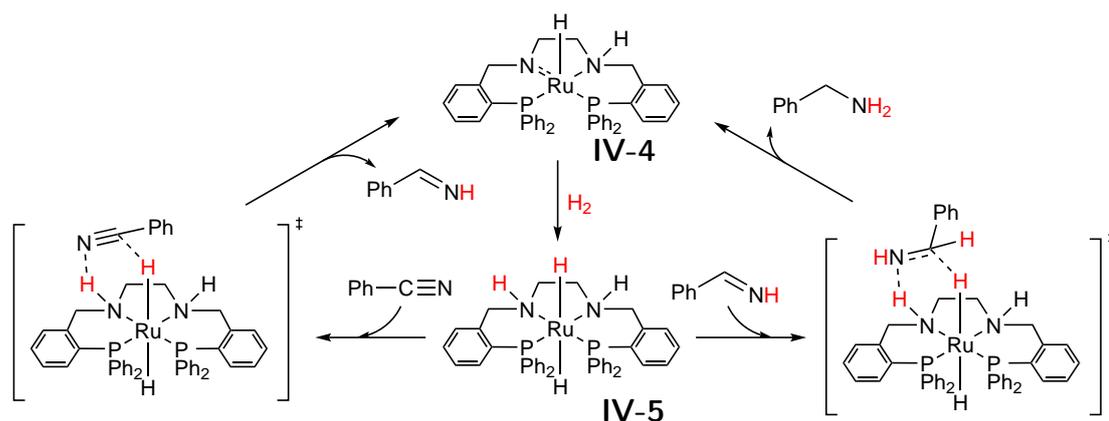


Schéma 4.9 – Hydrogénation du benzonitrile par un complexe de ruthénium avec un ligand participatif<sup>36</sup>

Les ligands tridentes PNP ont été abondamment décrits pour coordonner des complexes actifs dans des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation. Le premier complexe permettant la rupture hétérolytique de  $H_2$  avec un ligand diaminosylilé PNP a été reporté dans les années 1980 par le groupe de Fryzuk (Schéma 4.10).<sup>37</sup> Cependant, le ligand PNP participatif le plus employé est le ligand macho et ses dérivés (on les appellera dans la suite PNP). Il a permis de complexer une large variété de métaux : Fe, Ru, Ir, Mn, Os.

36. T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Zimmer-De Iuliis, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5940-5949.

37. M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682-684.

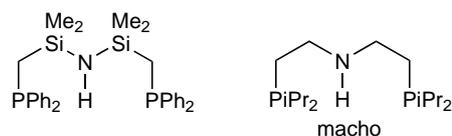


Schéma 4.10 – Ligand décrit par Fryzuk (gauche) et ligand macho (droite)<sup>37</sup>

Le mécanisme d'hydrogénation et de transfert d'hydrogénation des cétones a, par exemple, été étudié avec un complexe d'iridium complexé par le ligand macho (PNP, bis-(2-di-isopropylphosphinoéthyl)amine) [Ir(PNP)(H)<sub>3</sub>] **IV-6**.<sup>38</sup> La cétone est tout d'abord réduite en sphère externe grâce au proton de l'amine et à un hydrure de l'iridium. H<sub>2</sub> est alors clivé en un proton et un hydrure pour reformer **IV-6**. Par hydrogénation par transfert, **IV-6** est reformé grâce à un état de transition similaire à celui de la réduction de la cétone (Schéma 4.11).

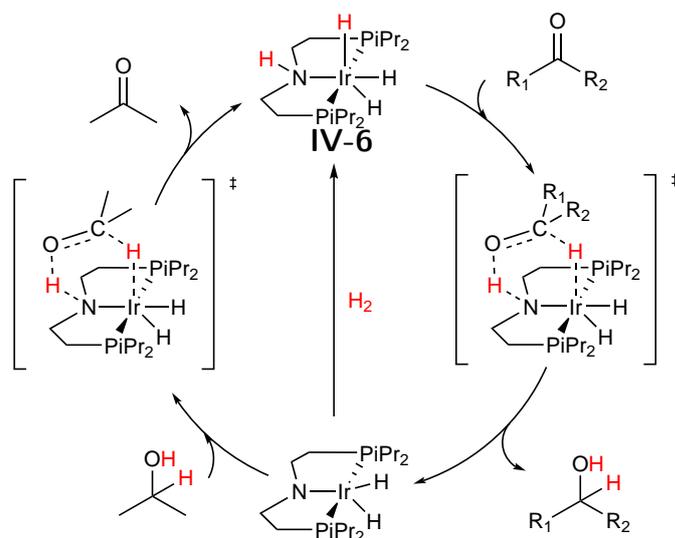


Schéma 4.11 – Mécanisme d'hydrogénation et d'hydrogénation par transfert d'une cétone grâce à un complexe d'iridium(III) coordonné par un ligand macho<sup>38</sup>

Nous avons vu dans le chapitre introductif que de nombreux complexes actifs en catalyse d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> ou de déshydrogénation de l'acide formique et du méthanol étaient complexés par un ligand de type macho : **I-6**, **I-12**, **I-15**, **I-16**, **I-18**

38. A. Choualeb, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Organometallics* **2007**, *26*, 5224-5229.

(Schéma 4.12).<sup>39-43</sup>

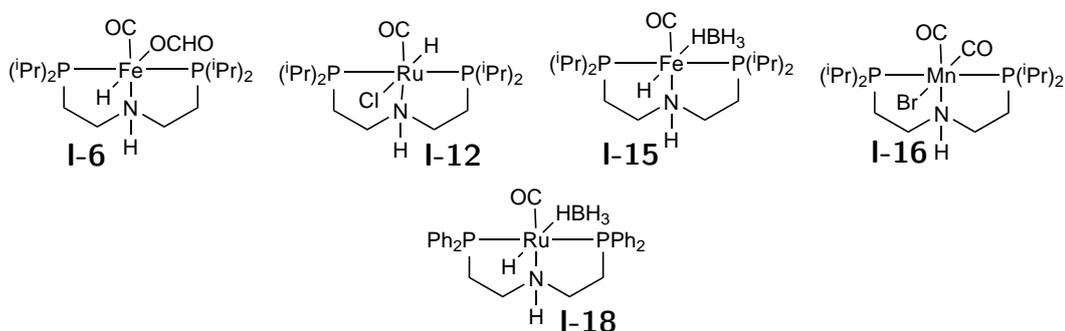


Schéma 4.12 – Complexes coordonnés par un ligand macho participatif catalyse d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> ou de déshydrogénation de l'acide formique et du méthanol<sup>39-43</sup>

Le complexe **I-12** a permis de déshydrogéner le méthanol en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.<sup>40</sup> Le complexe [Ru(PNP)H(CO)] **I-12a** déprotoné active le méthanol en sphère externe et via le passage par un état de transition à six centres forme du formaldéhyde et **I-12b**. H<sub>2</sub> est alors produit par réaction entre l'hydruire et le proton de **I-12b** redonnant ainsi **I-12a**. En présence d'eau, le formaldéhyde donne du méthanediol. Celui-ci est oxydé dans un étape similaire à la précédente, avec un état de transition à six centres en sphère externe. De la même manière que précédemment, cette réaction forme **I-12b** qui en se déshydrogénant redonne **I-12a**. Le formate obtenu réagit une nouvelle fois avec **I-12a** en passant par un état de transition similaire pour finalement obtenir du CO<sub>2</sub>, une dernière déshydrogénation de **I-12b** complète le cycle catalytique en libérant la troisième molécule de H<sub>2</sub> (Schéma 4.13).

Le groupement NH n'est pas nécessairement directement lié au métal pour que le ligand soit participatif. En effet, en 2013 Xiao et al ont reporté un catalyseur basé sur un complexe iridium capable de déshydrogéner l'acide formique avec un ligand participatif aryle-imidazoline.<sup>44</sup>

L'acide formique protone dans un premier temps le ligand imidazoline et permet d'obtenir le complexe formate. Après une décarboxylation du formate un hydruire d'iri-

39. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.

40. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.

41. E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162-14166.

42. M. Anderez-Fernandez, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.

43. J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778-781.

44. J. H. Barnard, C. Wang, N. G. Berry, J. Xiao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1234-1244.

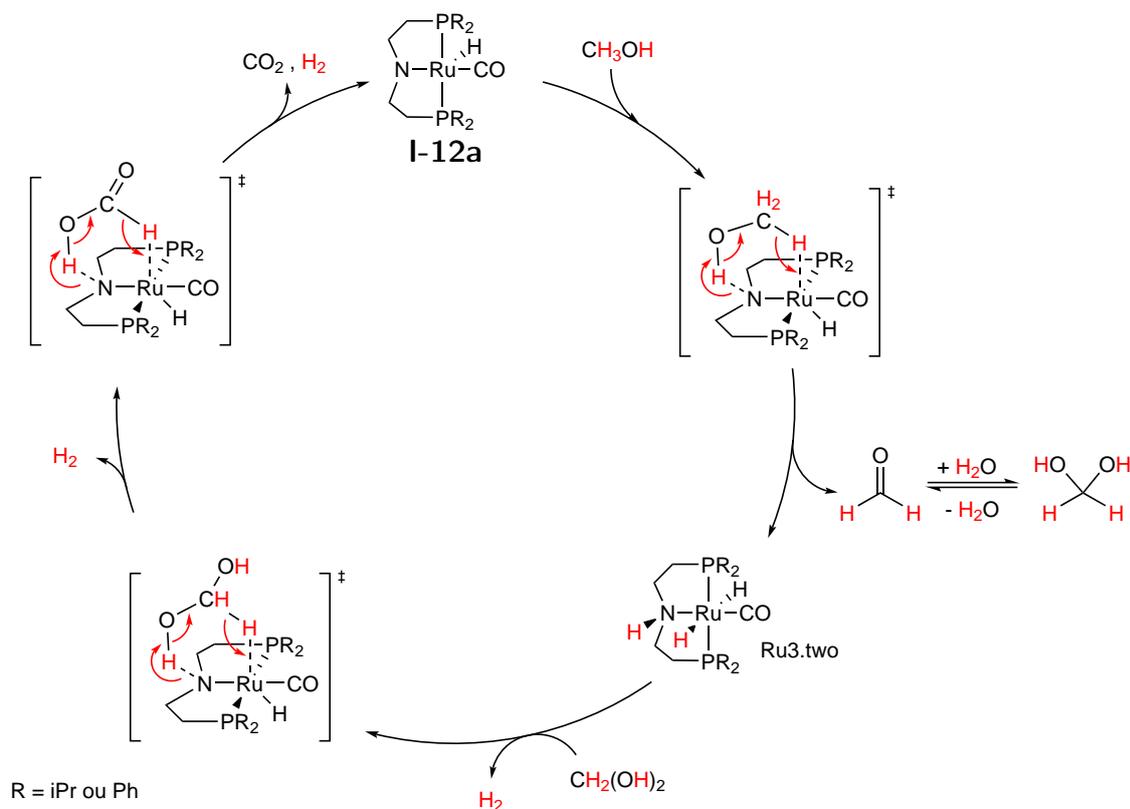


Schéma 4.13 – Mécanisme de déshydrogénation du méthanol en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  par un complexe de ruthénium coordonné par un ligand macho participatif<sup>40</sup>

dium est formé et un acide formique vient assister la prototropie entre les deux atomes d'azote de l'imidazoline. L'imidazoline est alors déprotoné pour donner un ligand  $\text{H}_2$  qui va se décoordonner pour boucler le cycle catalytique (Schéma 4.14).

Le groupement NH a donc été largement utilisé en catalyse d'hydrogénation et de déshydrogénation pour activer  $\text{H}_2$ . Il a été associé à des phosphines pour donner des ligands polydentés stabilisants. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas d'aminophosphines utilisées pour coordonner des catalyseurs d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  ou de déshydrogénation d'acide formique et de méthanol.

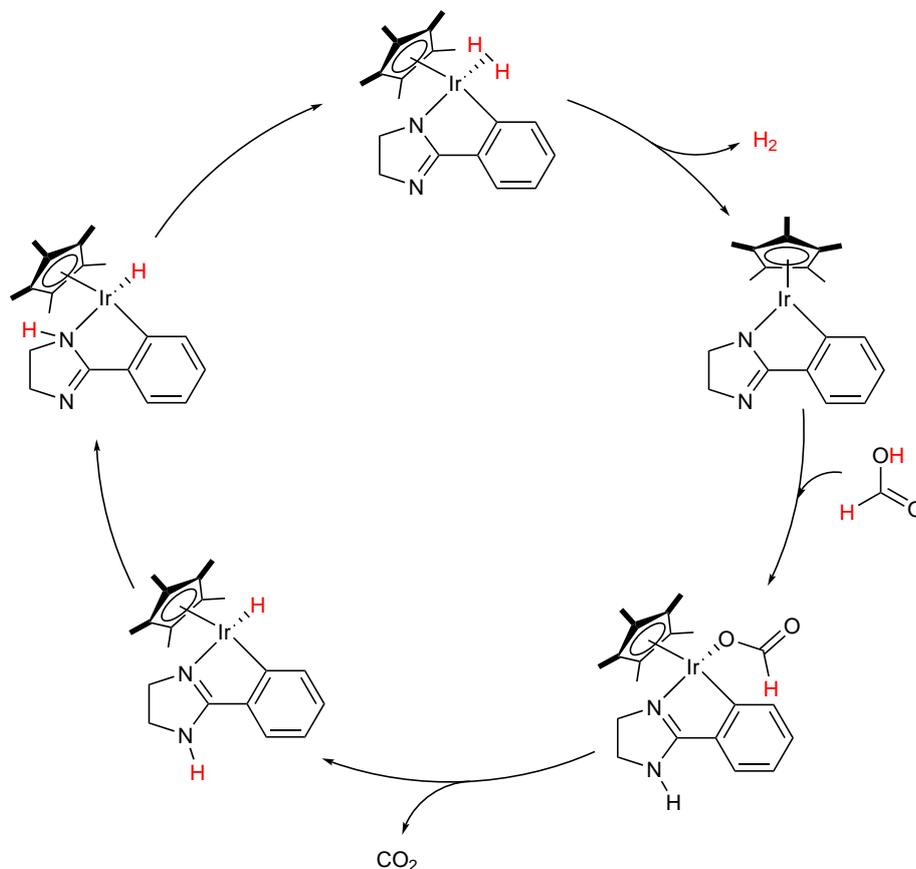


Schéma 4.14 – Mécanisme de déshydrogénation de l'acide formique par un complexe d'iridium coordonné par un ligand participatif<sup>44</sup>

## Synthèse des aminophosphines, coordination et applications en catalyse

Plusieurs synthèses sont décrites pour obtenir des aminophosphines. La plupart de ces synthèses sont basées sur une réaction entre une amine et une chlorophosphine en présence d'une base. Les aminophosphines peuvent aussi être obtenues par réaction entre une chlorophosphine et une amine silylé (Schéma 4.15).<sup>45</sup>

Plusieurs modes de coordination sont possibles pour ces ligands :  $\kappa^1$ ,  $\eta^2$  ou  $\kappa\text{-N},\kappa\text{-P}$  entre deux centres métalliques. La coordination  $\eta^2$  a été décrite pour la première fois dans les années 1980. Le groupe de Riess a pu synthétiser et analyser par diffraction des rayons X un complexe de molybdène coordonné par l'ion de l'imino-phosphorane. C'est la première fois qu'un cycle métal, phosphore, azote est observé (Schéma 4.16).<sup>46</sup>

45. M. Alajarín, C. López-Leonardo, P. Llamas-Lorente, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 77-106.

46. F. Jeanneaux, J. G. Riess, A. Grand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4272-4273.

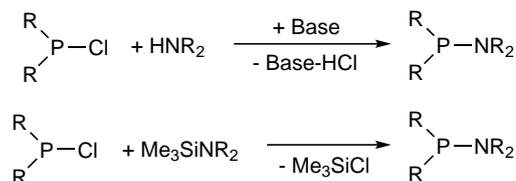


Schéma 4.15 – Voies de synthèse des fonctions aminophosphine<sup>45</sup>

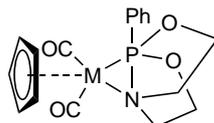


Schéma 4.16 – Premier complexe dans lequel a été observé le cycle métal, phosphore, azote<sup>46</sup>

Avant ça, en 1973, le groupe de Shaver a décrit un cycle à huit atomes avec quatre atomes de phosphore et quatre atomes d'azote alternés. Ce cycle est coordonné à du molybdène grâce à trois atomes d'azote et deux atomes de phosphore (Schéma 4.17).<sup>47</sup>

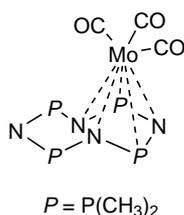


Schéma 4.17 – Cycle phosphazène coordonné sur du molybdène<sup>47</sup>

Peu d'utilisations de ces ligands en catalyse sont décrites. Il existe quelques catalyseurs d'hydrogénation d'alcènes, de cétones et d'aldéhydes, ainsi que des catalyseurs d'hydroboration et d'hydrosilylation. Le groupe de Stephan a reporté un complexe de ruthénium coordonné par une aminophosphine capable de catalyser l'hydroboration du  $\text{CO}_2$  avec HBpin et les auteurs ont décrit un changement de coordination lors du cycle catalytique (Schéma 4.18).<sup>48</sup>

Le ligand utilisé est de type tri(aminophosphine), et les trois groupements aminophosphine sont coordonnés en mode  $\kappa^1$  par l'atome de phosphore. Lorsque le  $\text{CO}_2$  s'insère dans la liaison ruthénium-hydrure, un atome de phosphore est décoordonné au profit de l'atome d'azote afin de former un adduit avec le  $\text{CO}_2$ . Un premier pinacolborane est additionné sur la liaison  $\text{C}=\text{O}$ , l'emploi d'un deuxième équivalent de pinacolborane permet

47. F. A. Cotton, G. A. Rusholme, A. Shaver, *J. Coord. Chem.* **1973**, 3, 99-104.

48. M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11343-11345.

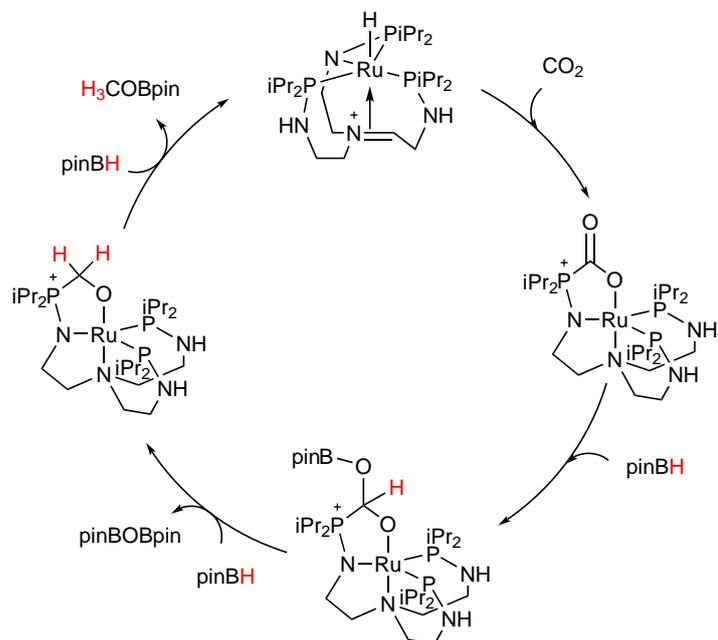


Schéma 4.18 – Mécanisme d'hydroboration du  $\text{CO}_2$  catalysé par un complexe de ruthénium(II) comportant un ligand avec des groupements aminophosphines<sup>48</sup>

de transférer un nouvel hydruure sur le carbone libérant ainsi pinBOBpin. Enfin, un dernier équivalent de pinacolborane permet de libérer le méthoxyle borane pour reformer le complexe de départ (Schéma 4.18).

Les aminophosphines peuvent mener à des complexes bimétalliques avec une coordination  $\kappa\text{-N}, \kappa\text{-P}$  entre deux centres métalliques. Le groupe de Thomas s'est particulièrement intéressé à des complexes hétérobimétalliques Zr/Co, comme **IV-7** par exemple (Schéma 4.19).<sup>49</sup> Ces complexes sont caractérisés par une interaction Zr/Co permise par la coordination pontante des aminophosphine qui facilite les réductions à deux électrons.

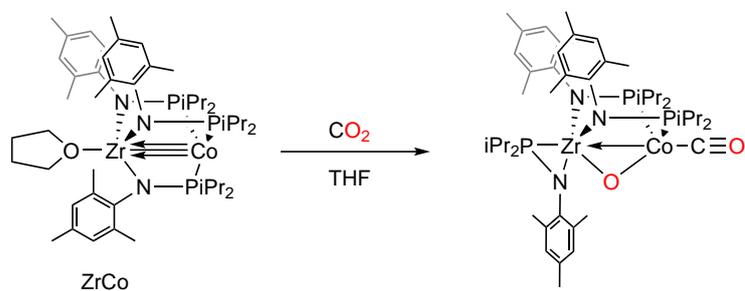


Schéma 4.19 – Activation du  $\text{CO}_2$  par un complexe bimétallique Zr/Co coordonné par des aminophosphines<sup>49</sup>

49. J. P. Krogman, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14582-14585.

Le complexe **IV-7** est capable d'activer le  $\text{CO}_2$  en le transformant en un ligand oxo et un ligand carbonyle par addition oxydante sur la liaison  $\text{Zr}-\text{Co}$  (Schéma 4.19).

## 4.2 Synthèse du ligand tripode participatif

Nous avons décidé de synthétiser un ligand aminophosphine avec un groupement  $\text{NH}$  afin de profiter à la fois des propriétés des aminophosphines et de la possible participation de la liaison  $\text{NH}$ . En effet, nous voulons activer  $\text{H}_2$  grâce à un complexe de cuivre et dans ce cas la liaison  $\text{Cu}-\text{N}$  peut réagir avec  $\text{H}_2$  pour donner un cuivre hydrure et une amine secondaire. Nous avons voulu garder un ligand tripode comme dans les chapitres précédents afin d'augmenter la stabilité des complexes synthétisés (Schéma 4.20).

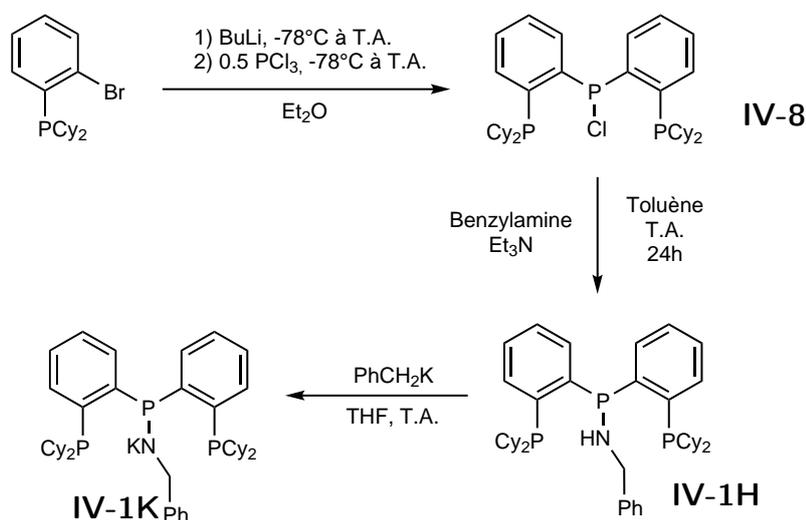


Schéma 4.20 – Synthèse du ligand **IV-1**

La synthèse des ligands  $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PNHBz}$  **IV-1H** et **IV-1K** est décrite dans le Schéma 4.20. Celle-ci commence par un échange halogène/lithium entre la (2-bromophényl)dicyclohexylphosphine et le  $n\text{-BuLi}$  à  $-78^\circ\text{C}$ . Un demi équivalent de trichlorophosphine est ensuite ajouté afin de former la diarylchlorophosphine **IV-8** avec un rendement de 93%. L'aminophosphine **IV-1H** est alors obtenue par addition de benzylamine sur **IV-8** en présence de triéthylamine (69%, Schéma 4.20). La phosphine **IV-1H** a été caractérisée par diffraction des rayons X et par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **IV-1H** montre des pics à 32.6 ppm (dd,  $^3\text{J}_{\text{P}-\text{P}} = 145 \text{ Hz}$ ,  $149 \text{ Hz}$ ) pour l'aminophosphine et  $-12.6 \text{ ppm}$  (deux doublets superposés,  $^3\text{J}_{\text{P}-\text{P}} = 145 \text{ Hz}$  et  $^3\text{J}_{\text{P}-\text{P}} = 149 \text{ Hz}$ ) pour les deux dicyclohexylphosphines. La RMN proton est moins révélatrice sur la structure de **IV-1H**, notamment parce que les protons cyclohexyles cachent le pic du proton

de l'amine. Cependant, la figure de couplage des protons benzyliques CH<sub>2</sub> permet de savoir si l'amine est déprotonée : si elle ne l'est pas, un pseudo-triplet est observé puisque les constantes de couplage  ${}^3J_{\text{H-P}}$  et  ${}^3J_{\text{H-H}}$  sont proches ( ${}^3J_{\text{H-P}} \sim {}^3J_{\text{H-H}} = 6.6 \text{ Hz}$ ) (Schéma 4.21). Le déplacement chimique de ces protons est de 4.29 ppm, ce qui permet de les distinguer aisément des protons des groupes phényles et cyclohexyles.

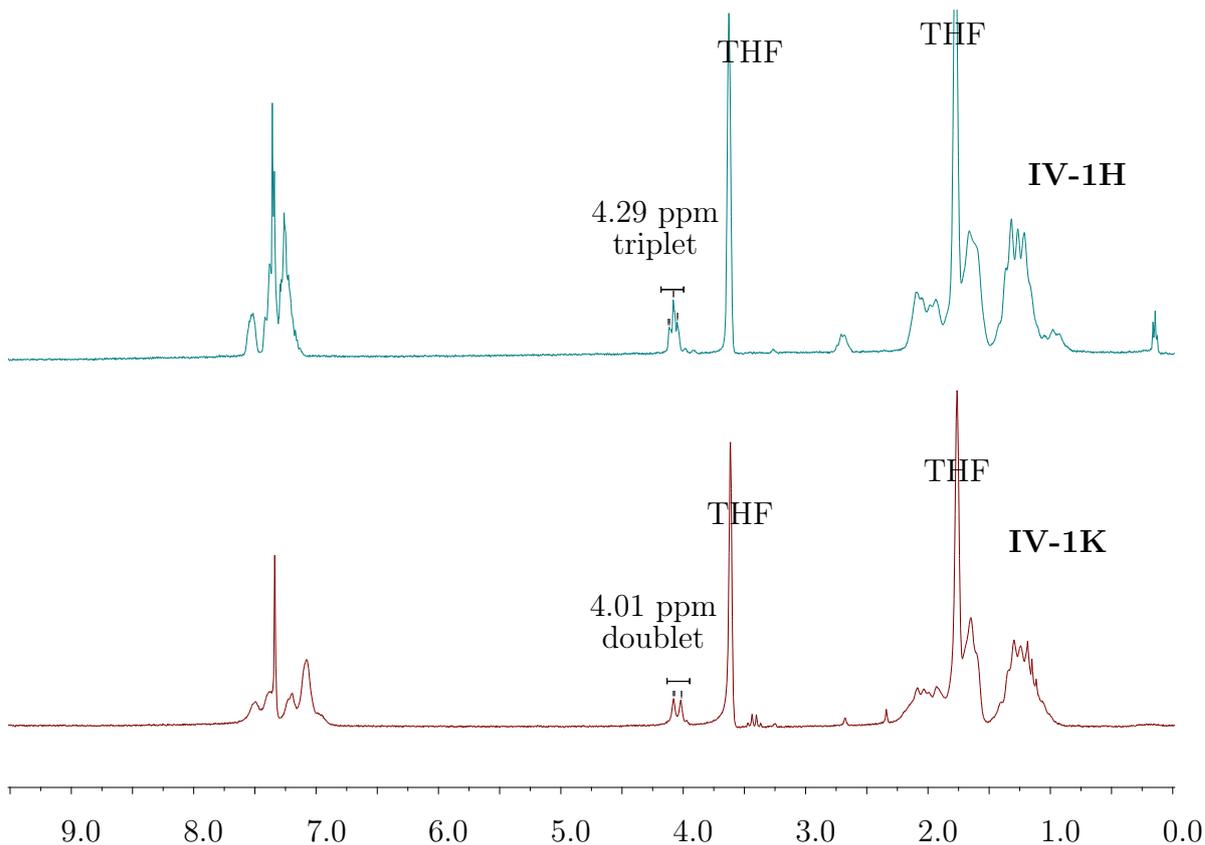


Schéma 4.21 – Spectres RMN <sup>1</sup>H de **IV-1H** et **IV-1K**

La déprotonation de **IV-1H** avec PhCH<sub>2</sub>K donne **IV-1K** avec un bon rendement. Le signal des protons benzyliques prend alors la forme d'un doublet à 4.01 ppm avec une seule constante de couplage  ${}^3J_{\text{H-P}}$  de 11.4 Hz.

Des cristaux de **IV-1H** et **IV-1K** ont pu être obtenus en refroidissant les solutions de ces molécules dans l'éther. La diffraction des rayons X a révélé que **IV-1K** est un dimère (Figure 4.1). Cette molécule possède un axe de symétrie C<sub>2</sub> passant par les deux atomes de potassium du dimère, qui forment un cycle à 4 avec les atomes d'azote des deux ligands. L'atome K1 est au sommet de deux tétraèdres symétriques composés des atomes d'azote, de phosphore de l'aminophosphine et d'une dicyclohexylphosphine de chaque ligand. L'atome K2 est octacoordiné par les atomes d'azote et selon un mode  $\kappa^3$  par le cycle aromatique des groupements benzyliques. Sans surprise, la longueur de

la liaison P–N est sensiblement plus courte dans le cas de **IV-1K** que dans le cas de **IV-1H** (1.653(3) Å *versus* 1.691(2) Å).

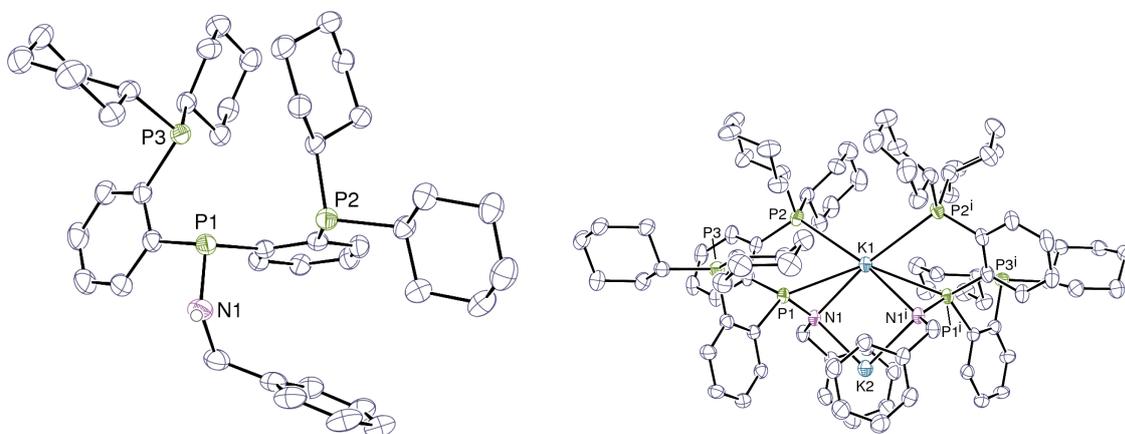


Figure 4.1 – ORTEP des ligands **IV-1H** (gauche) et **IV-1K** (droite) protoné et déprotoné

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 40 % (**IV-1H**) et de 30 % (**IV-1K**). Les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone ne sont pas représentés, ainsi que les liaisons entre K2 et les cycles aromatiques pour **IV-1K**. Liaison P–N : 1.691(2) Å dans le cas de **IV-1H** et 1.653(3) Å dans le cas de **IV-1K**.

### 4.3 Coordination du ligand participatif sur du cuivre

#### Synthèse du complexe iodure de cuivre

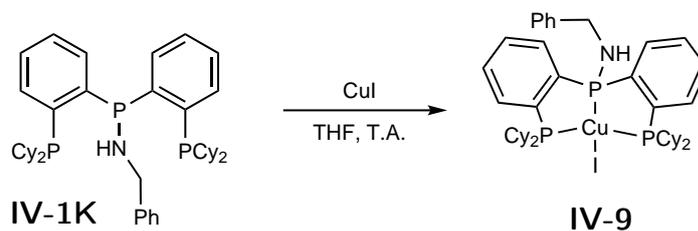


Schéma 4.22 – Complexation de **IV-1H** sur CuI

La réaction de **IV-1H** avec de l'iodure de cuivre dans le THF à température ambiante permet la formation quantitative du complexe triphosphine de cuivre [Cu(**IV-1H**)I] (**IV-9**, Schéma 4.22). Celui-ci a été caractérisé par diffraction des rayons X, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

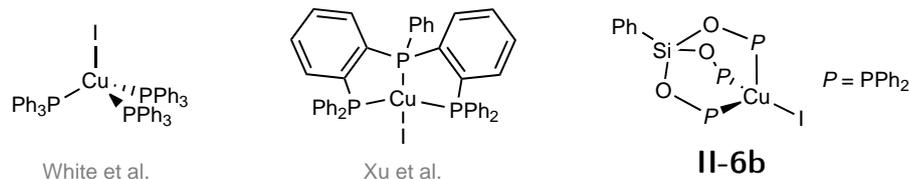


Schéma 4.23 – Exemples de complexes iodure de cuivre avec des ligands phosphines

Des cristaux jaunes de **IV-9** ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution du complexe dans le THF. La diffraction des rayons X a révélé une géométrie tétradratique autour de l'atome de cuivre de **IV-9** (Figure 4.2). On peut comparer la géométrie de ce complexe avec celle obtenue au chapitre 2 **II-6b**, ainsi qu'au complexe  $(\text{PPh}_3)_3\text{CuI}$  reporté par White *et al.* et surtout à un complexe très proche décrit par Xu *et al.* :  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PPhCuI}$  (Schéma 4.23).<sup>50,51</sup> La longueur moyenne des liaisons Cu–P dans **IV-9** (2.275(6) Å) est très proche des complexes **IV-10** (2.276(2) Å) et  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PPhCuI}$  (2.2862(14) Å) mais, à cause de l'effet chélate, elle est plus courte que celle observée dans le complexe  $(\text{PPh}_3)_3\text{CuI}$  (2.355(8) Å). Les angles  $\text{P}_1\text{–Cu–P}_2$  et  $\text{P}_1\text{–Cu–P}_3$  sont très inférieurs à l'angle  $\text{P}_2\text{–Cu–P}_3$  ( $89.38(3)^\circ$  et  $88.09(3)^\circ$  *versus*  $131.84(3)^\circ$ ) ce qui montre que le ligand n'est pas parfaitement facial à cause de la rigidité des ponts phényliques.

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **IV-9** présente un signal plus blindé pour l'aminophosphine que pour le ligand libre (26.3 ppm *versus* 32.6 ppm) alors que les pics des deux dicyclohexylphosphines sont déplacés vers les champs faibles (5.4 ppm *versus* –12.6 ppm). À cause de la présence du cuivre, qui est un noyau actif en RMN, ces deux pics sont élargis et les figures de couplages entre les noyaux de phosphore n'ont pas été observées.

## Déprotonation du ligand participatif coordonné au complexe iodure de cuivre

Afin d'obtenir une liaison Cu–N qui peut cliver  $\text{H}_2$  en un proton et un hydruire, nous avons déprotoné l'aminophosphine de **IV-1H**. Pour effectuer cette déprotonation, KH a été utilisé sur le complexe **IV-9** (Schéma 4.24). Cette réaction provoque simultanément la déprotonation et l'élimination de KI pour former l'espèce **IV-11**. La RMN  $^1\text{H}$  nous informe quant à la déprotonation car le signal des protons benzyliques est un doublet à 5.2 ppm ( $^3J_{\text{H–P}} = 24.5$  Hz, Schéma 4.25).

50. P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1987**, 1099-1106.

51. J. Zhang, C. Duan, C. Han, H. Yang, Y. Wei, H. Xu, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5975-5979.

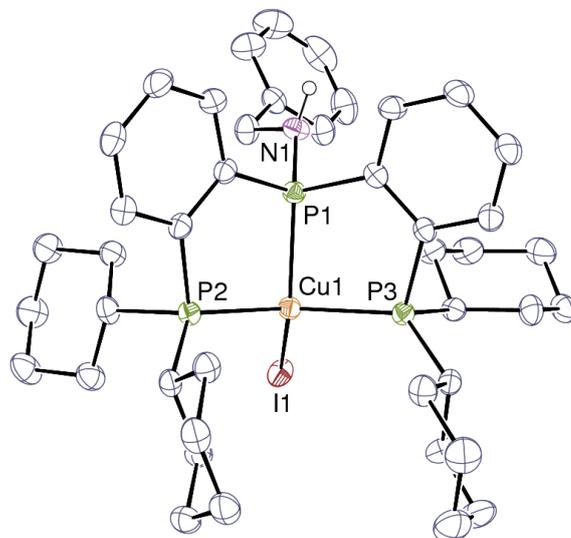


Figure 4.2 – ORTEP du complexe **IV-9**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 40 %. Les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone ne sont pas représentés pour plus de clarté. Distances et angles choisis pour **IV-9** : Cu–P : 2.275(6) Å, P1–Cu–P2 : 89.38(3)°, P1–Cu–P3 : 88.09(3)°, P2–Cu–P3 : 131.84(3)°.

Des cristaux orange de **IV-11** ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution du complexe dans le THF. La diffraction des rayons X révèle la structure dimérique de **IV-11**, le complexe monomérique étant probablement instable (Figure 4.3). La structure possède un axe de symétrie  $C_2$  passant par le centre du cycle  $(CuPN)_2$  qui se trouve en configuration bateau avec les deux atomes d'azote en dehors du plan. Chaque atome de cuivre se trouve dans un environnement pseudo-tétraédrique, entouré de trois atomes de phosphore (un amidophosphine et deux dicyclohexylphosphines) et d'un atome d'azote ; les atomes de phosphore de l'amidophosphine et d'un des dicyclohexylphosphines d'un premier ligand, le troisième atome de phosphore, ainsi que l'atome d'azote, provenant du deuxième ligand. L'encombrement stérique du ligand rend probablement moins stable une configuration où les trois atomes de phosphore se trouveraient sur le même atome de cuivre. Les liaisons Cu–P mesurent en moyenne 2.304(9) Å, ce qui est classique pour des complexes de Cu(I) tétraédrique (moyenne CSD : 2.304(9) Å<sup>52</sup>). La longueur de la liaison P–N est sensiblement plus courte pour **IV-11** que dans le cas de **IV-9** (1.637(2) Å *versus* 1.685(2) Å) car l'amine est déprotonée : une forme mésomère avec une double liaison P=N peut être écrite. Sans surprise, les angles P–Cu–P sont plus faibles entre les atomes de phosphore d'un même ligand (90.41(2)°) et ceux de ligands différents (124.7(4)° en moyenne).

52. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *72*, 171-179.

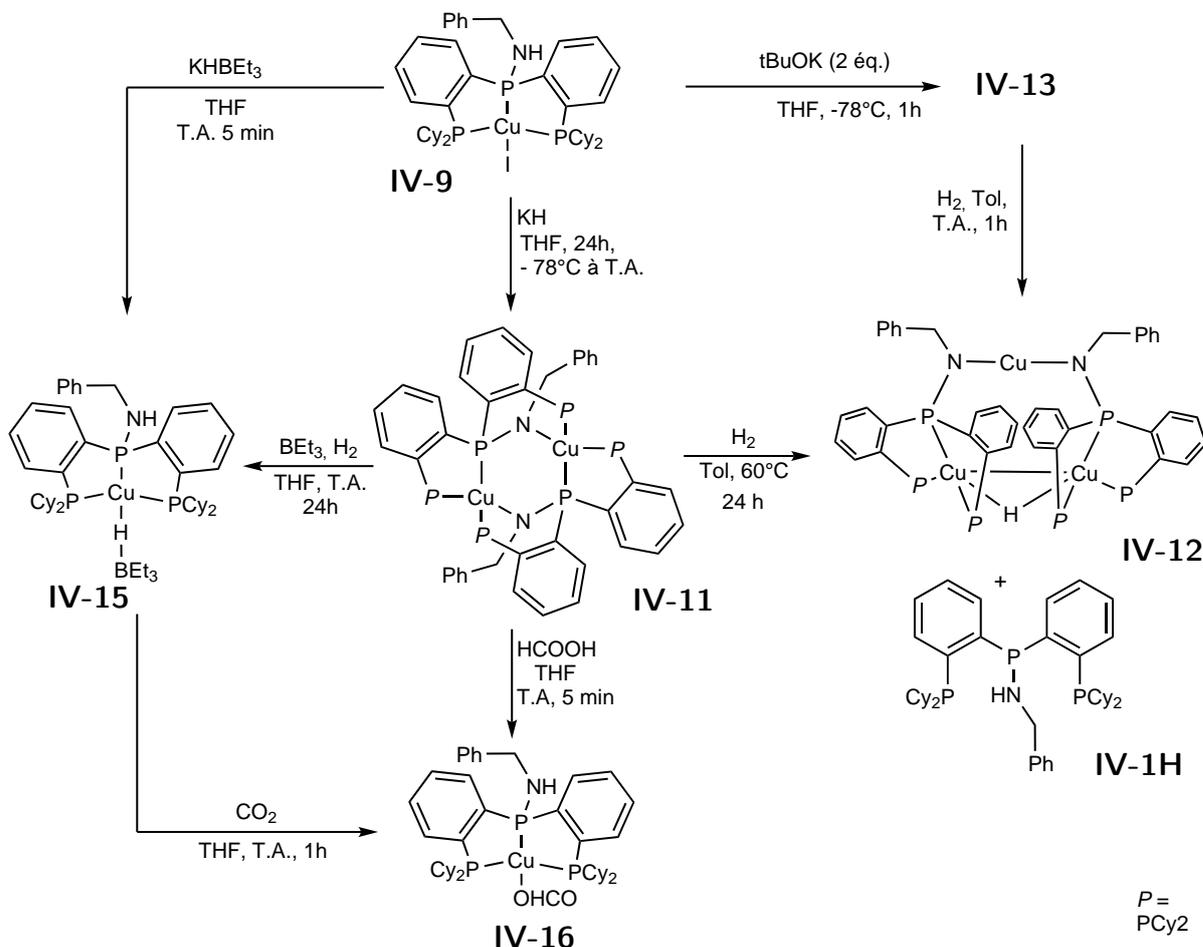


Schéma 4.24 – Activation de H<sub>2</sub> et synthèse d'hydrures de cuivre

La RMN <sup>31</sup>P montre deux signaux élargis à 56.5 ppm et -4.1 ppm respectivement pour l'aminophosphine et les groupes dicyclohexylphosphines.

### Synthèse d'un complexe hydrure de cuivre trimétallique

Avec le complexe **IV-11** en main, nous avons voulu étudier sa capacité à promouvoir la rupture hétérolytique de H<sub>2</sub>. Lorsque **IV-11** est exposé à 1 atm de H<sub>2</sub> pendant 24 h à 60 °C, **IV-12** et un ligand libre **IV-1H** sont observés comme espèces majoritaires (70 % de rendement RMN, Schéma 4.24). Les spectres des RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H montrent les signaux caractéristiques du ligand libre et d'une autre espèce qui a été identifiée comme un hydrure par RMN <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} avec un pic observé à -1.97 ppm.

A deux reprises, des cristaux de **IV-12** ont été obtenus en faisant refluer une solution de **IV-12** dans le benzène. La diffraction aux rayons X de ces monocristaux a

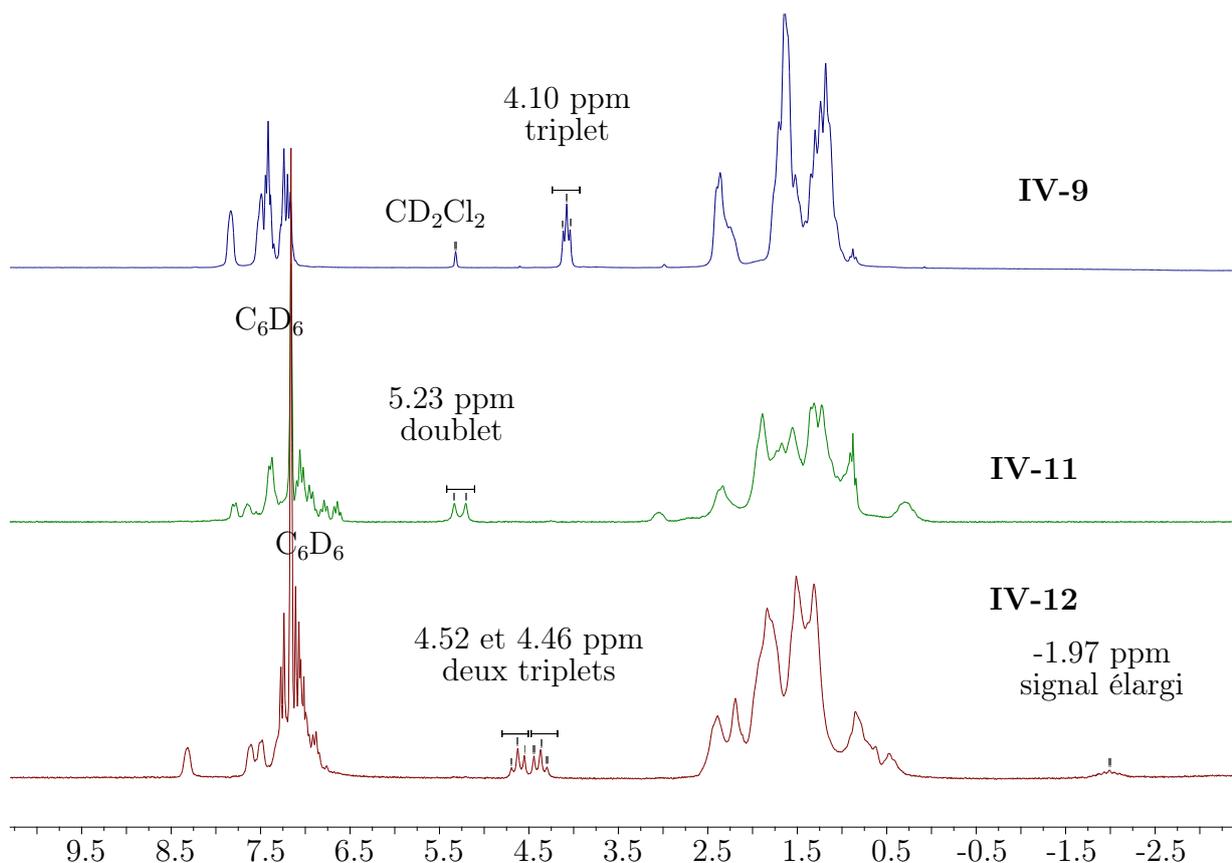


Schéma 4.25 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **IV-9**, **IV-11** et **IV-12**

permis d'identifier **IV-12** comme une espèce hydrure trimétallique [**IV-1**<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>H]. Deux géométries différentes ont pu être obtenues lors de deux cristallisations. Dans un cas, le complexe **IV-12** possède un centre triangulaire Cu<sub>2</sub>H composé de deux atomes de cuivre (Cu1 et Cu1i) et d'un hydrure les pontant de manière symétrique. Chacun de ces atomes de cuivre est coordonné selon un mode  $\kappa^3$  par un ligand **IV-1** (Figure 4.4 gauche). Les deux atomes d'azote de deux amidures coordinent, quant à eux, le troisième atome de cuivre en position trans l'un de l'autre. La molécule possède un axe de symétrie d'ordre 2 passant par les atomes Cu2 et H1. Les atomes Cu1, Cu1i, H1 et Cu2 sont dans un même plan, mais les deux atomes d'azote sortent de ce plan symétriquement. La différence de structure du second cristal réside dans la coordination du ligand **IV-1** sur l'atome Cu1 qui est cette fois en  $\kappa^2$ . Les autres atomes étant coordonnés de la même manière, cette décoordination enlève la symétrie de la molécule (Figure 4.4 droite). Le fait d'avoir obtenu ces deux géométries par le même mode de cristallisation peut indiquer une fluctuation en solution entre ces deux formes.

La distance Cu–H (1.618 Å) est du même ordre de grandeur que celles reportées

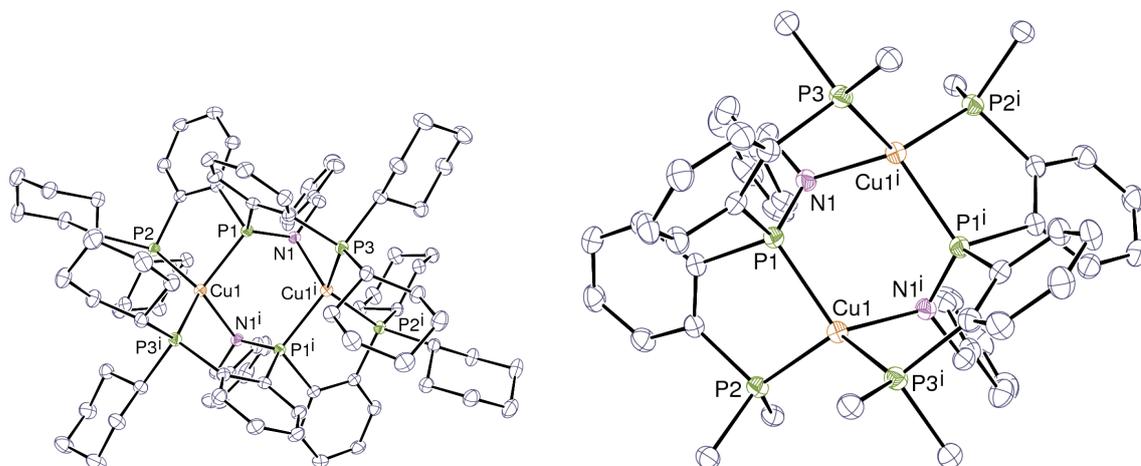


Figure 4.3 – ORTEP du dimère **IV-11**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30 % (gauche) et 40 % (droite). Les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone ne sont pas représentés. A droite les groupements cyclohexyles ne sont pas représentés par soucis de clarté. Distances et angles choisis pour **IV-11** : Cu–P : 2.304(9) Å, P–N : 1.637(2) Å, P1–Cu<sub>1</sub>–P2 : 90.41(2)°, P2–Cu<sub>1</sub>–P3i : 124.7(4)°.

dans la littérature pour des complexes de cuivre neutres (1.66(8) Å et 1.81(8) Å pour le complexe [(triphos)CuH]<sub>2</sub><sup>24</sup> ou entre 1.58(4) Å et 1.70(3) Å pour [(dppbz)CuH]<sub>3</sub><sup>25</sup> par exemple, Schéma 4.26) ou cationiques (1.522(2) Å pour le complexe [(triphos)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>H]<sup>+18</sup> ou 1.62 Å pour [(dpmppm)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>,<sup>17</sup> Schéma 4.26) contenant tous des hydrures- $\mu_2$ . En revanche, si on excepte [(triphos)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> qui est linéaire, l'angle Cu–H–Cu est plus grand dans le cas de **IV-12** que dans les autres complexes de Cu(I) contenant un hydrure- $\mu_2$  coordiné par des phosphines (90(5)° en moyenne pour [(triphos)CuH]<sub>2</sub>, 104(6)° en moyenne pour [(dppbz)CuH]<sub>3</sub>, 120° pour [(dpmppm)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>). Ceci est probablement dû à l'encombrement du ligand **IV-1**. La longueur moyenne des liaisons Cu–N (1.863(4) Å) est du même ordre de grandeur que celle des espèces de Cu(I) diamidure linéaire reportées dans la littérature comme [(Ph<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cu]<sup>–</sup> (1.8659(15) Å) ou [CuNMe<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (1.890(5) Å). La longueur P–N est de 1.640(3) Å, très proche de celle dans le complexe **IV-11**.

Le spectre RMN <sup>31</sup>P de **IV-12** présente un triplet à 43.5 ppm pour le phosphore de l'aminophosphine et deux doublets à 10.4 ppm et –6.2 ppm pour les dicyclohexylphosphines indiquant que celles-ci ne sont pas équivalentes. Les atomes d'azote n'étant pas dans le plan formé par Cu1, Cu1i, H et Cu2, les atomes P2 et P3 ne sont pas équivalents : le phosphore P2 à l'arrière de ce plan est plus proche de N1 que le phosphore P3 qui est à l'avant. Une similitude est observée en RMN <sup>1</sup>H : les signaux des protons benzyliques sont deux triplets à 4.52 ppm et 4.46 ppm avec une constante de couplage (13 Hz) et un

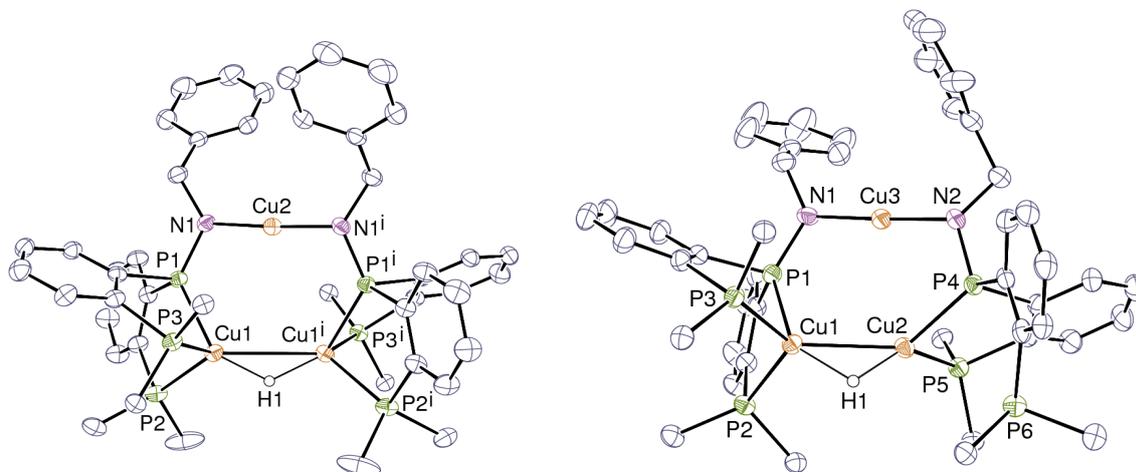


Figure 4.4 – ORTEP de l'hydruure trimétallique **IV-12**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 40 %. Les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone ne sont pas représentés. Les groupements cyclohexyles ne sont pas représentés par souci de clarté. Distances et angles choisis pour **IV-12** symétrique : Cu–H : 1.618 Å, Cu–N : 1.863(4) Å, Cu–H–Cu : 127°.

$P = PPh_2$

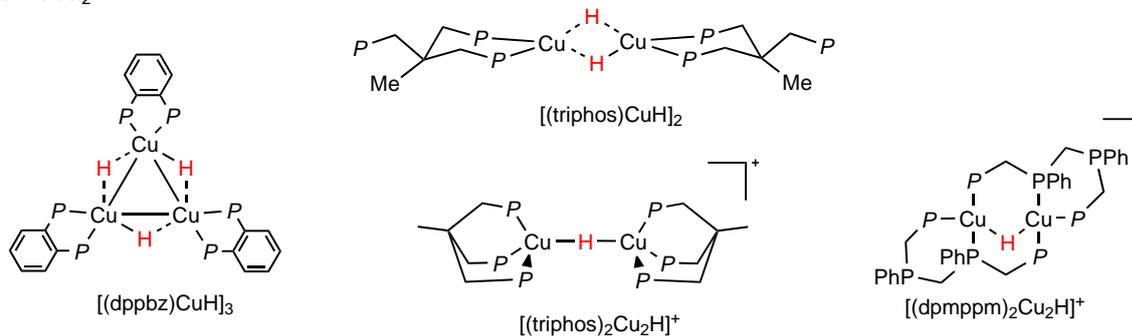


Schéma 4.26 – Exemples d'hydrures pontant entre deux atomes de cuivre

effet de toit important ce qui montre que les deux protons portés par le  $CH_2$  ne sont pas équivalents pour les mêmes raisons que les atomes de phosphore. Chaque triplet est donc en fait un pseudo-triplet car les constantes  $^3J_{H-P}$  et  $^2J_{H-H}$  sont similaires.

La méthode précédente ne donnant pas un bon rendement à cause de la formation de sous-produits non identifiés, une autre voie de synthèse a été mise au point. Le complexe **IV-9** réagit rapidement avec deux équivalents de tert-butanolate de potassium dans le THF pour donner un complexe déprotoné non identifié **IV-13**. Après 24 h à température ambiante, ce complexe évolue vers le dimère **IV-11**, ce qui n'a pas permis de le cristalliser. De plus traiter **IV-9** avec un seul équivalent de tBuOK mène à un mélange de **IV-11** et **IV-13**. Afin d'avoir plus d'indices sur la nature de **IV-13**, une

réaction entre le ligand et  $[\text{Cu}(\text{OtBu})]_4$  a été essayée (Schéma 4.27). Après 5 min à température ambiante dans le benzène, cette réaction donne un nouveau complexe **IV-13**  $\text{KCu}_3(\text{OtBu})_2$  **IV-14** déprotoné (singulet à 4.57 ppm en RMN  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ) qui a pu être cristallisé en plaçant une solution saturée du complexe dans l'éther à  $-35^\circ\text{C}$ .

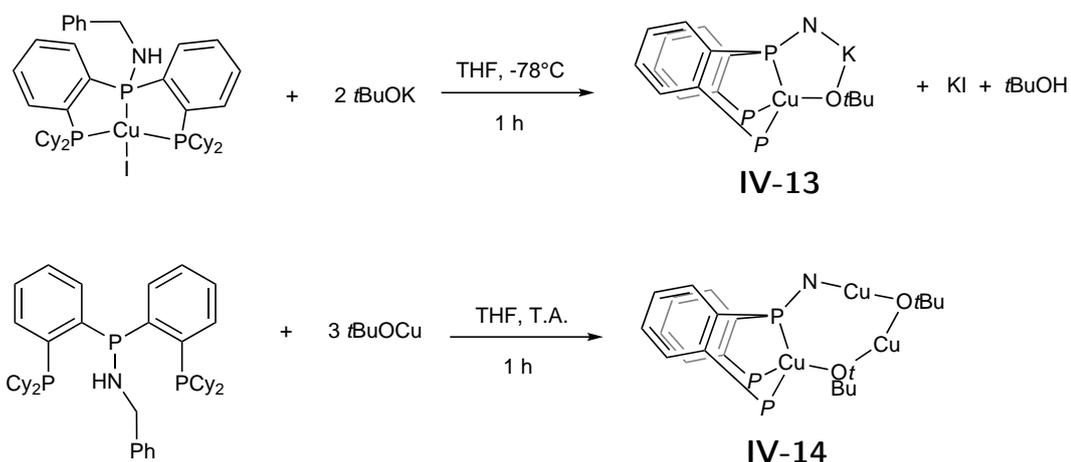


Schéma 4.27 – Synthèse du complexe **IV-14** et proposition de structure pour **IV-13**

La diffraction aux rayons X permet d'identifier une espèce trimétallique (Figure 4.5). Ce complexe possède un ligand **IV-1**, deux groupements tert-butanolate et trois atomes de cuivre avec des environnements différents. Le premier atome de cuivre Cu1 est dans un environnement tétraédrique, coordonné par les trois atomes de phosphore du ligand **IV-1** et l'atome d'oxygène O1 d'un groupement tert-butanolate. L'aminophosphine est déprotoné et l'atome d'azote coordine un deuxième atome de cuivre Cu2 avec un atome d'oxygène O2 d'un autre groupement tert-butanolate. Celui-ci ponte entre l'atome de cuivre Cu2 et Cu3. Le cuivre Cu3 est coordonné par deux atomes d'oxygène O1 et O2 des deux groupements tert-butanolate. La longueur de la liaison Cu–N est sensiblement plus courte que pour **IV-11** ( $1.846(2) \text{ \AA}$  *versus*  $2.063 \text{ \AA}$ ) car le cuivre est bicoordonné dans le cas de **IV-14** alors qu'il est tétracoordonné dans **IV-11**. La longueur de la liaison P–N de  $1.646(3) \text{ \AA}$  est très proche de celles observées pour les autres espèces déprotonées de cette série **IV-11** et **IV-12**. Il y a une forte disparité dans les longueurs de liaison Cu–O :  $2.058(2) \text{ \AA}$  séparent Cu1 et O1 alors qu'en moyenne les autres liaisons Cu–O avec Cu2 et Cu3 mesurent  $1.843(9) \text{ \AA}$ , une valeur très proche de celle observée dans  $[\text{Cu}(\text{OtBu})]_4$  ( $1.852 \text{ \AA}$ ), ce qui est cohérent avec le fait que Cu1 est tétracoordonné alors que Cu2 et Cu3 n'ont que deux ligands chacun comme dans  $[\text{Cu}(\text{OtBu})]_4$ .

Comme le complexe **IV-14** est polymétallique et qu'il faut plusieurs équivalents de tert-butanolate de potassium pour former **IV-13** nous avons postulé qu'un équivalent

de tBuOK déprotone l'amine et réagit avec la liaison Cu–I pour former Cu–OtBu, ce qui libère HI qui va être piégé par le deuxième équivalent de tBuOK (Schéma 4.27).

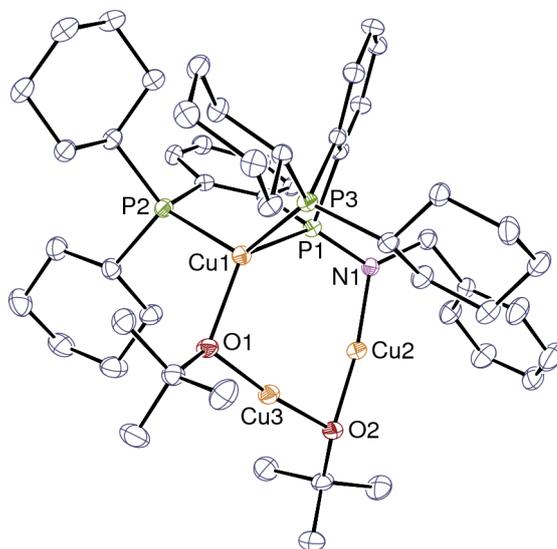


Figure 4.5 – ORTEP du complexe **IV-14**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30 % et les atomes d'hydrogène sont omis. Distances choisies pour **IV-14** : Cu2–N : 1.846(2) Å, P–N : 1.646(3) Å, Cu1–O1 : 2.058(2) Å, Cu2–O : 1.843(9) Å, Cu3–O : 1.843(9) Å.

Le complexe **IV-13** est ensuite exposé à 1 atm de H<sub>2</sub> pendant 1 h à température ambiante dans le toluène pour donner **IV-12**. Celui-ci est isolé, après lavages au pentane, avec un rendement de 69 %. Comme le ligand porté par **IV-12** n'est pas protoné et que **IV-1H** est libéré lors de l'activation de H<sub>2</sub> par **IV-11**, le caractère participatif du ligand dépend du mécanisme de la réaction. En effet, le ligand peut agir dans ce cas comme une base externe. Si **IV-1H** était participatif, la formation des liaisons N–H et Cu–H lors de la réaction entre **IV-11** et H<sub>2</sub> mènerait à un complexe hydruure de cuivre monomérique qui serait trop instable et qui se dégraderait pour donner le complexe trimétallique **IV-12**.

## Synthèse des hydruures monomériques

Pour prouver cette affirmation, une stabilisation du complexe hydruure terminal a été envisagée pour déterminer si celui-ci est bien un intermédiaire de la réaction. L'addition d'une atmosphère de H<sub>2</sub> en présence de triéthylborane sur **IV-11** permet la formation d'un nouvel hydruure de cuivre **IV-15** à température ambiante après 24 h (Schéma 4.24). Cet hydruure est caractérisé par deux pics larges en RMN <sup>31</sup>P (34 ppm et 12 ppm). Plus

intéressant, un pic à  $-1.5$  ppm, typique d'un hydrure, est observé en RMN du proton découplé phosphore (Schéma 4.28). Un doublet à  $4.2$  ppm montre la reprotonation de la phosphinoamidure en phosphinoamine.

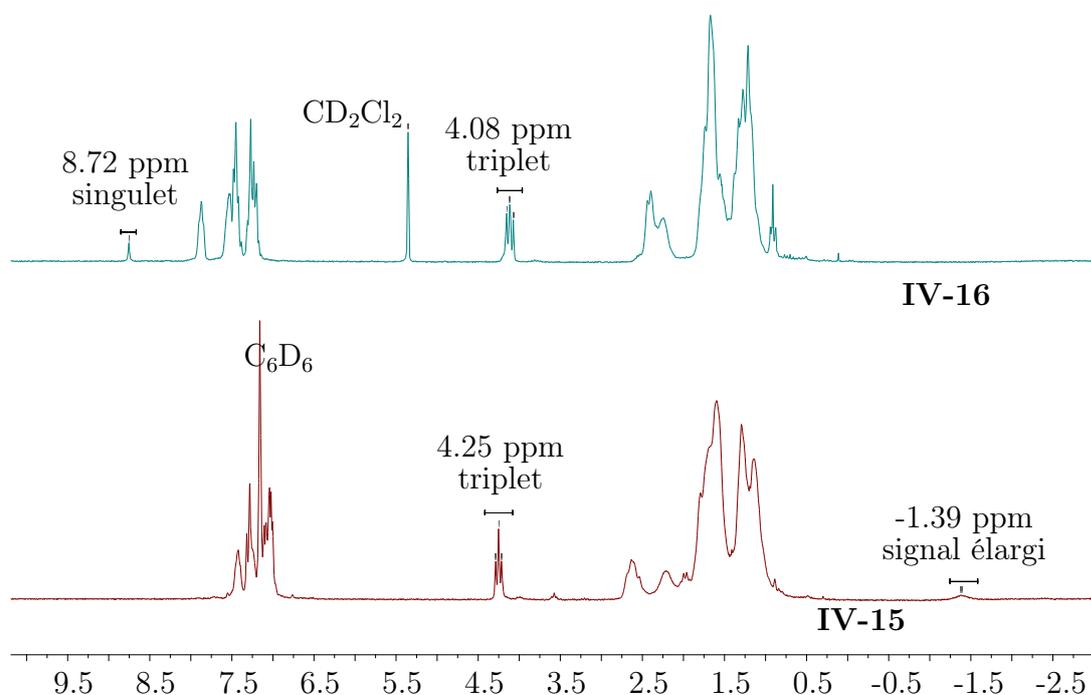


Schéma 4.28 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **IV-15** et **IV-16**

Comme cette réaction est limitée à 20 % de conversion,  $\text{KHBet}_3$  a été utilisé pour réagir avec **IV-9** afin d'obtenir **IV-15** en seulement 5 min à température ambiante. Le complexe **IV-15** est le deuxième exemple de cuivre borohydrure reporté dans la littérature. Celui-ci porte le même motif  $\text{CuHBet}_3$  mais cette fois le ligand sur le cuivre est un NHC encombré (Schéma 4.29).<sup>53</sup> Ce type d'espèce est assez inhabituel à cause de sa forte réactivité et de sa propension à perdre le fragment  $\text{Bet}_3$ . Alors que  $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{HBet}_3)]$  se décompose au dessus de 243 K, **IV-15** est plus stable puisqu'il a pu être isolé à température ambiante et des cristaux jaunes, analysables en diffraction des rayons X, ont été formés dans un reflux de diéthyléther.

Dans **IV-15**, le cuivre est dans un environnement tétraédrique avec le ligand **IV-1H** coordonné dans un mode  $\kappa^3$  avec les atomes de phosphore, et le fragment  $\text{HBet}_3$  vient compléter la sphère de coordination par un hydrure pontant  $\text{Cu-H-B}$  (Figure 4.6). Une plus grande longueur des liaisons  $\text{Cu-H}$  et  $\text{B-H}$  dans le cas de **IV-15** par rapport au complexe précédemment reporté dans la littérature ( $1.66(3)$  Å et  $1.35(3)$  Å *versus*

53. L. R. Collins, N. A. Rajabi, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15539-15543.

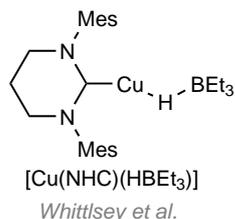


Schéma 4.29 – Complexe [Cu(NHC)(HBEt<sub>3</sub>)] décrit par Whittlsey et al. en 2016

1.56(3) Å et 1.22(3) Å) s'explique par une différence dans le champ de ligand. L'angle Cu–H–B est aussi plus plat (159(2)°).

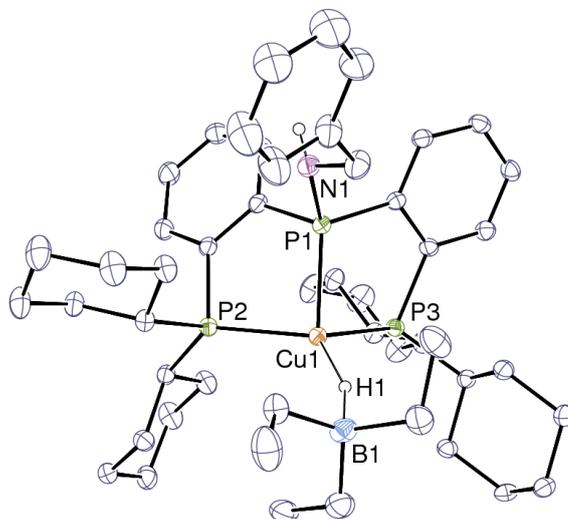


Figure 4.6 – ORTEP du complexe **IV-15**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone ne sont pas représentés. Une seule position du cycle aromatique est représentée. Distances et angles choisis pour **IV-15** : Cu–H : 1.66(3) Å, B–H : 1.35(3) Å, Cu–H–B : 159(2)°.

Pour essayer de former une espèce encore plus proche d'un hydruure de cuivre monomérique, un borane ayant un caractère acide de Lewis moins développé a été employé. La réaction de KHB(OiPr)<sub>3</sub> avec **IV-9** dans le THF à température ambiante mène rapidement à une espèce proche de **IV-15** : **IV-17** (Schéma 4.30). Celle-ci n'a pu être identifiée que par des analyses RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P . Ce complexe est caractérisé par un doublet à 4.59 ppm pour les protons benzyliques et un pic à –1.67 ppm pour l'hydruure en RMN du proton. Nous n'avons pas pu obtenir de cristaux, probablement à cause de l'instabilité de **IV-17**. En effet, toutes les tentatives de purification de ce complexe ont mené à sa dégradation. Nous avons voulu tester l'activation de H<sub>2</sub> en présence de

B(OiPr)<sub>3</sub> par **IV-11** afin de redonner l'espèce observée en RMN du proton **IV-17**. Dans le THF, **IV-11** et B(OiPr)<sub>3</sub> ont été mis en présence d'une atmosphère de H<sub>2</sub> et laissés à température ambiante. La réaction est très lente mais augmenter la température n'est pas possible car dans ce cas la formation de **IV-12** est favorisée. Après un mois à température ambiante, 70 % du dimère est consommé et on peut observer deux pics dans la zone des hydrures. Un pic à -1.97 ppm probablement attribuable à **IV-12** est observé. On peut aussi voir un pic à -1.6 ppm qui pourrait signifier la formation de **IV-17**. Comme cette réaction est très lente et met en jeu des espèces très réactives, de nombreuses sous espèces se sont formées sans qu'elles aient pu être identifiées.

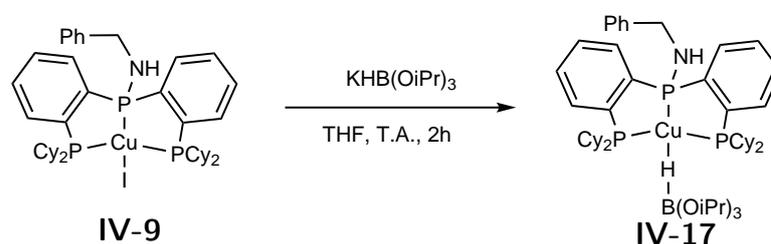


Schéma 4.30 – Synthèse de **IV-17**

## Synthèse d'un complexe formate

Lors de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> catalysée par [Cu(triphos)(MeCN)]<sup>+</sup>, Appel et al. ont supposé qu'un hydrure de cuivre réagissait avec le CO<sub>2</sub> pour donner un formate de cuivre.<sup>7</sup> Pour savoir si cette étape est possible avec notre système, nous avons ensuite décidé d'évaluer la réactivité de l'hydrure **IV-15** avec du CO<sub>2</sub>. L'ajout d'une atmosphère de CO<sub>2</sub> à une solution de **IV-15** dans le benzène mène à la formation quantitative d'une nouvelle espèce formate de cuivre **IV-16** (Schéma 4.24). Elle est caractérisée par deux signaux élargis à 26.0 ppm et 10.3 ppm en RMN <sup>31</sup>P et par un pic à 8.2 ppm attribué au formate, ainsi qu'un triplet à 4.2 ppm qui prouve que la phosphinoamine est toujours protonée. Le complexe **IV-16** a aussi été synthétisé par réaction entre **IV-11** et l'acide formique avec un très bon rendement de 96 %.

Des premiers tests catalytiques d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique et de déshydrogénation de l'acide formique ont été menés. Lorsque 20 μmol de **IV-16** est mis en solution avec 15 μL (0.4 mmol) d'acide formique, après 48 h à 150 °C on observe 64 % de conversion de l'acide formique en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

Une solution de DBU à 2.8 mol L<sup>-1</sup> dans du benzène avec 0.2 mmol de **IV-11** a été exposé à 30 bar d'un mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Après 17 h à 100 °C des traces de formate ont été observées.

Une optimisation des conditions catalytiques pourrait permettre d'obtenir de meilleures activités catalytiques.

## 4.4 Détermination de la nature des hydrures monomériques par la méthode QTAIM

Un seul autre exemple d'hydrure pontant entre un groupement  $-\text{BEt}_3$  et un cuivre est décrit dans la littérature :  $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{HBEt}_3)]$ .<sup>53</sup> La nature de **IV-15** est donc encore difficile à évaluer. Est-ce que **IV-15** est plus proche d'un hydrure de cuivre ou d'un borohydrure ? Lorsque le  $\text{CO}_2$  réagit avec **IV-15** pour donner le complexe formate **IV-16**, la réaction se produit-elle directement avec la liaison  $\text{Cu}-\text{H}$  ou d'abord entre le  $\text{CO}_2$  et la liaison  $\text{B}-\text{H}$  suivi par une métathèse ? La coordination étant différente entre le complexe  $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{HBEt}_3)]$  et celui que nous avons synthétisé (**IV-15**), il n'est pas possible de comparer les longueurs de liaisons pour obtenir des indices sur la nature de ces complexes.

Pour obtenir une connaissance plus approfondie de la nature de **IV-15** nous avons décidé d'utiliser la méthode QTAIM (quantum theory of atoms in molecule, théorie quantique des atomes dans la molécules). Cette méthode permet d'étudier les électrons dans une molécule et ainsi de caractériser les liaisons chimiques. Les calculs QTAIM permettent de calculer la densité électronique  $\rho$ , le Laplacien de cette densité  $\nabla^2\rho$  aux points critiques des liaisons  $\text{Cu}-\text{H}$  et  $\text{B}-\text{H}$ . En utilisant les formules d'Abramov, on peut alors obtenir la densité de l'énergie cinétique  $G$  et la densité de l'énergie locale  $H$ . Ces valeurs permettent de classer les liaisons selon leur caractère ionique, covalent ou donneur-accepteur (pour plus de détails sur la méthode QTAIM et les formules d'Abramov, voir V). Whittlesey et al. se sont, eux, servis de cette méthode pour déterminer les charges partielles sur les atomes de cuivre, d'hydrogène et de bore pour le complexe obtenu, l'équivalent hydrure de cuivre monomérique ( $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{H}]$ ), l'équivalent cuivre cationique ( $[\text{Cu}(\text{NHC})]^+$ ), ainsi que pour  $\text{BEt}_3$  et  $\text{HBEt}_3^-$  (Schéma 4.31).<sup>53</sup>

La valeur de la charge sur l'hydrure de  $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{HBEt}_3)]$  se situe entre celle de  $\text{HBEt}_3^-$  et celle de  $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{H}]$ , bien que plus proche de celle de  $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{H}]$ . En revanche, les valeurs des charges sur les atomes de cuivre et de bore dans  $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{HBEt}_3)]$  sont plus proches respectivement de celles dans  $[\text{Cu}(\text{NHC})]^+$  et  $\text{HBEt}_3^-$ . Cependant, Cremer et Kraka décrivent que l'utilisation des charges n'est pas un bon indicateur pour définir la nature des liaisons chimiques.<sup>54</sup> En effet, il n'est pas

---

54. D. Cremer, E. Kraka, W. Germany, *Croat. Chem. Acta* **1984**, 57, 1259-1281.

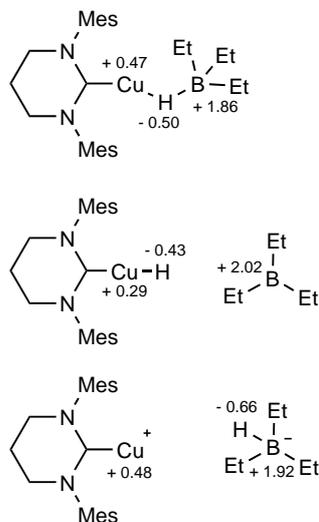


Schéma 4.31 – Charges partielles calculées pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{NHC})(\text{HBEt}_3)]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NHC})]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{H}]$ ,  $\text{BEt}_3$ ,  $\text{HBEt}_3$ <sup>53</sup>

possible de savoir avec la méthode QTAIM si les charges sont transférées d'un atome à l'autre (comme dans une liaison ionique) ou d'un atome pour créer une liaison chimique. On peut citer ici un exemple révélateur : la charge sur l'hydrogène dans la molécule d'eau est proche de celle calculée pour HF alors qu'il est évident que HF est un acide beaucoup plus fort (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 – Charges des atomes dans des molécules  $\text{AHn}$ <sup>54</sup>

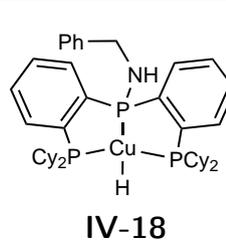
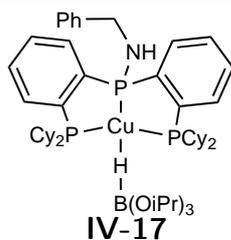
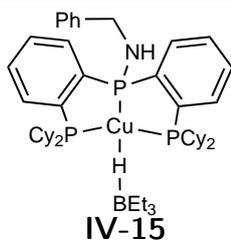
Molécule	Q(A)	Q(H)
$\text{H}_2\text{O}$	-1.238	0.619
HF	-0.751	0.751

Nous nous sommes donc servi de la méthode QTAIM pour décrire la structure électronique des liaisons Cu–H–B dans **IV-15** mais aussi dans **IV-17** et en supposant une structure similaire à **IV-15**. Pour effectuer une comparaison, les mêmes calculs seront effectués pour un complexe hydruure de cuivre hypothétique  $[(\text{IV-1H})\text{CuH}]$  **IV-18** et sur les borohydrures  $\text{HBEt}_3^-$  et  $\text{HB}(\text{OiPr})_3^-$  (Tableau 4.2).

Sans surprise, les liaisons Cu–H et B–H présentent un caractère plus ionique dans les cas de **IV-15**, **IV-17** et **IV-19** que dans les cas extrêmes de **IV-18** et des borohydrures. Ce résultat est cohérent puisque la comparaison est effectuée entre une liaison à trois centres deux électrons et des liaisons classiques deux centres, deux électrons. Dans le complexe **IV-15**, la liaison Cu–H a des caractéristiques proches de l'interaction donneur-accepteur ( $\nabla^2\rho > 0$ ,  $H < 0$ ,  $G \sim 1$ ) mais avec une valeur de  $\rho$  intermédiaire et plus

Tableau 4.2 – Résultats des calculs QTAIM

Liaison	$\rho$	$\nabla^2\rho$	H	$G/\rho$
Covalente	$\sim 0.1$	$<0$	$<0$	$<1$
Ionique	$\sim 0.01$	$>0$	$>0$	$>1$
Donneur-Accepteur	$\sim 0.01$	$>0$	$<0$	$\sim 1$
Cu–H dans <b>IV-15</b>	0.081	0.175	-0.116	0.897
B–H dans <b>IV-15</b>	0.095	-0.064	-0.030	0.485
Cu–H dans <b>IV-17</b>	0.076	0.166	-0.108	0.878
B–H dans <b>IV-17</b>	0.100	-0.166	0.007	0.343
Cu–H <b>IV-18</b>	0.090	0.126	-0.104	0.809
B–H dans $\text{HBEt}_3^-$	0.116	-0.206	0.006	0.389
B–H dans $\text{HB(OiPr)}_3^-$	0.155	-0.365	0.007	0.343



proche de la liaison covalente ; la liaison B–H, est, elle, plus proche de la liaison covalente ( $\rho \sim 0.1$ ,  $\nabla^2\rho < 0$ ,  $H < 0$ ,  $G < 1$ ). Dans les cas extrêmes, la liaison Cu–H de **IV-18** est entre l'interaction donneur-accepteur ( $\nabla^2\rho > 0$ ,  $H < 0$ ) et la liaison covalente ( $\rho \sim 0.1$ ,  $G < 1$ ) ; la liaison B–H dans  $\text{HBEt}_3^-$  est covalente ( $\rho \sim 0.1$ ,  $\nabla^2\rho < 0$ ,  $G < 1$ ) même si la valeur de H est positive car elle est très proche de 0. La liaison Cu–H dans **IV-15** se rapproche donc d'une interaction donneur-accepteur par rapport à celle dans **IV-18** et la liaison B–H est moins covalente dans **IV-15** que dans  $\text{HBEt}_3^-$ . Cependant on peut observer une plus grande différence de valeur de H et de  $G/\rho$  entre **IV-15** et  $\text{HBEt}_3^-$  qu'entre **IV-15** et **IV-18**.

Des calculs similaires ont été effectués avec **IV-17**. De la même manière que pour **IV-15**, la liaison Cu–H dans **IV-17** se rapproche d'une interaction donneur-accepteur par rapport à celle dans **IV-18** et la liaison B–H est moins covalente dans **IV-17** que dans  $\text{HB(OiPr)}_3^-$ . Il y a ici aussi une plus grande différence de valeur de H et de  $G/\rho$  entre **IV-17** et  $\text{HB(OiPr)}_3^-$  qu'entre **IV-17** et **IV-18**. On remarque aussi que les valeurs de  $\nabla^2\rho$ , H et  $G/\rho$  pour la liaison Cu–H sont plus proches de celles de **IV-18** dans le cas de **IV-17** que dans le cas de **IV-15**.

De plus nous avons calculé les énergies nécessaires pour rompre les liaisons Cu–H

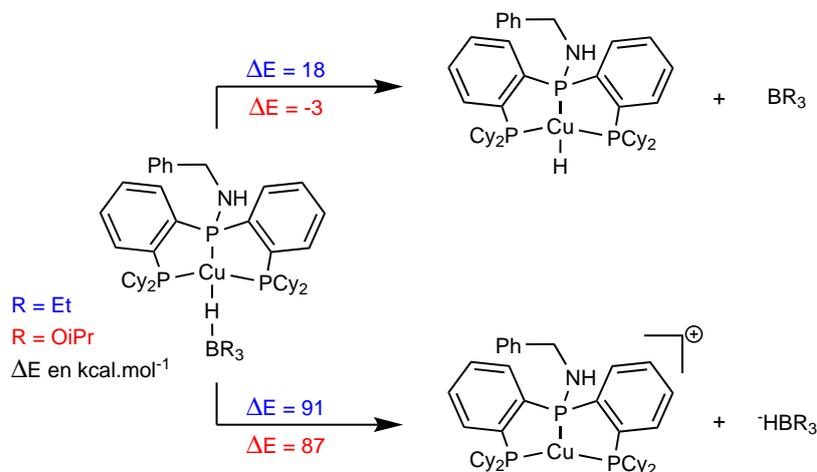


Schéma 4.32 – Energies des liaisons Cu–H et B–H dans **IV-15** et **IV-17**

et B–H dans **IV-15** grâce à la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité). Pour cela, nous avons utilisé la fonctionnelle PBE0 et les bases Def2TZVP pour l'atome de cuivre, 6-311+G\* pour les hydrures et le proton porté par l'aminophosphine et 6-31G\* pour les autres atomes. L'énergie de la liaison Cu–H est de 91 kcal mol<sup>-1</sup> alors que celle de la liaison B–H est de 18 kcal mol<sup>-1</sup> (Schéma 4.32). Le complexe **IV-15** est donc un intermédiaire entre un cuivre hydrure et un borohydrure mais qui présente une réactivité plus proche de l'hydrure de cuivre. L'énergie nécessaire pour rompre la liaison Cu–H est similaire à celle calculée pour **IV-15** (87 kcal mol<sup>-1</sup>) alors que la liaison B–H est beaucoup plus faible (–3 kcal mol<sup>-1</sup>). Le cuivre hydrure ne se forme toutefois probablement pas à cause de son instabilité. L'espèce **IV-17** est probablement un intermédiaire entre un cuivre hydrure et un borohydrure. Cependant **IV-17** est plus proche du cuivre hydrure que **IV-15** à cause de la moins grande acidité de Lewis de B(OiPr)<sub>3</sub>.

## 4.5 Conclusion

Nous avons pu décrire ici un complexe **IV-11** qui est capable d'activer H<sub>2</sub> par rupture hétérolytique afin de donner soit une espèce hydrure trimétallique soit, en présence d'un acide de Lewis, un hydrure monomérique prouvant ainsi le côté participatif du ligand **IV-1H**. Cette espèce **IV-15** a été identifiée par la méthode QTAIM et en évaluant les énergies de liaisons comme une espèce réagissant comme un hydrure de cuivre stabilisé par un borane.

Nous avons essayé d'obtenir une espèce similaire à **IV-15** en utilisant un autre borane moins acide de Lewis : B(OiPr)<sub>3</sub>. Les calculs ont montré que **IV-17** est plus proche d'un

hydrure de cuivre que **IV-15**. Malheureusement, l'espèce obtenue en faisant réagir **IV-9** et  $\text{KHB(OiPr)}_3$  (supposément **IV-17**) n'a pas pu être isolée et a été caractérisée seulement par RMN du proton.

Il a aussi été observé que le  $\text{CO}_2$  pouvait s'insérer dans la liaison Cu–H de **IV-15** afin d'obtenir un formate de cuivre **IV-16**. Enfin, des expériences catalytiques préliminaires ont pu être effectuées. Nous avons observé que **IV-11** montre une activité pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en formate et en déshydrogénation de l'acide formique en présence de  $\text{NEt}_3$ . Cependant les activités montrées jusqu'à présent sont assez faibles. Le potentiel de ce ligand participatif sera donc aussi évalué sur un autre métal.

## 4.6 Bibliographie

1. J. Pritchard, G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3808-3833.
2. J. X. Chen, J. F. Daeuble, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, Highly chemoselective catalytic hydrogenation of unsaturated ketones and aldehydes to unsaturated alcohols using phosphine-stabilized copper(I) hydride complexes, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2153-2166.
3. H. Shimizu, D. Igarashi, W. Kuriyama, Y. Yusa, N. Sayo, T. Saito, Asymmetric hydrogenation of aryl ketones mediated by a copper catalyst, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1655-1657.
4. H. Shimizu, N. Sayo, T. Saito, A practical and highly chemoselective hydrogenation of aldehydes with a copper catalyst, *Synlett* **2009**, 1295-1298.
5. K. Junge, B. Wendt, D. Addis, S. Zhou, S. Das, S. Fleischer, M. Beller, Copper-catalyzed enantioselective hydrogenation of ketones, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 101-105.
6. R. Watari, Y. Kayaki, S.-i. Hirano, N. Matsumoto, T. Ikariya, Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formate Catalyzed by a Copper/1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene System, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 1369-1373.
7. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, A Molecular Copper Catalyst for Hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to Formate, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.

8. S. A. Bezman, M. R. Churchill, J. A. Osborn, J. Wormald, Preparation and Crystallographic Characterization of a Hexameric Triphenylphosphinecopper Hydride Cluster, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2063-2065.
9. P. K. Liao, C. S. Fang, A. J. Edwards, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. W. Liu, Hydrido copper clusters supported by dithiocarbamates: Oxidative hydride removal and neutron diffraction analysis of  $[\text{Cu}_7(\text{H})\{\text{S}_2\text{C}(\text{aza-15-crown-5})\}_6]$ , *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6577-6591.
10. R. S. Dhayal, J. H. Liao, Y. R. Lin, P. K. Liao, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. W. Liu, A nanospheric polyhydrido copper cluster of elongated triangular orthobicupola array: Liberation of  $\text{H}_2$  from solar energy, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4704-4707.
11. A. J. Edwards, R. S. Dhayal, P. K. Liao, J. H. Liao, M. H. Chiang, R. O. Piltz, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. W. Liu, Chinese puzzle molecule: A 15hydride, 28copper atom nanoball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7214-7218.
12. R. S. Dhayal, J. H. Liao, S. Kahlal, X. Wang, Y. C. Liu, M. H. Chiang, W. E. Van Zyl, J. Y. Saillard, C. W. Liu,  $[\text{Cu}_{32}(\text{H})_{20}(\text{S}_2\text{P}(\text{OiPr})_2)_{12}]$ : The largest number of hydrides recorded in a molecular nanocluster by neutron diffraction, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8369-8374.
13. A. J. Jordan, G. Lalic, J. P. Sadighi, Coinage Metal Hydrides: Synthesis, Characterization, and Reactivity, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8318-8372.
14. A. J. Jordan, C. M. Wyss, J. Bacsá, J. P. Sadighi, Synthesis and Reactivity of New Copper(I) Hydride Dimers, *Organometallics* **2016**, *35*, 613-616.
15. G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, Synthesis of a room-temperature-stable dimeric copper(I) hydride, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 402-405.
16. C. M. Wyss, B. K. Tate, J. Bacsá, T. G. Gray, J. P. Sadighi, Bonding and reactivity of a  $\mu$ -hydrido dicopper cation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12920-12923.
17. K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, T. Tanase, Facile insertion of carbon dioxide into  $\text{Cu}_2(\text{H})$  dinuclear units supported by tetraphosphine ligands, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3106-3110.
18. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, Triphosphine-Ligated Copper Hydrides for  $\text{CO}_2$  Hydrogenation: Structure, Reactivity, and Thermodynamic Studies, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9968-9977.

19. E. A. Romero, P. M. Olsen, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, M. Gembicky, G. Bertrand, Spectroscopic Evidence for a Monomeric Copper(I) Hydride and Crystallographic Characterization of a Monomeric Silver(I) Hydride, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4024-4027.
20. N. Mankad, D. Laitar, J. Sadighi, [SI] Synthesis, structure, and alkyne reactivity of a dimeric (carbene) copper (I) hydride, *Organometallics* **2004**, *23*, 3369-3371.
21. B. A. Baker, Ž. V. Bošković, B. H. Lipshutz, (BDP)CuH: A "hot" Stryker's reagent for use in achiral conjugate reductions, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 289-292.
22. B. H. Lipshutz, B. A. Frieman, CuH in a bottle: A convenient reagent for asymmetric hydrosilylations, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6345-6348.
23. T. H. Lemmen, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, Copper Polyhydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7774-7775.
24. G. V. Goeden, J. C. Huffman, K. G. Caulton, A copper-hydrogen bond can be stronger than an intramolecular phosphorus-copper bond. Synthesis and structure of [Cu<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2484-2485.
25. M. S. Eberhart, J. R. Norton, A. Zuzek, W. Sattler, S. Rucolo, Electron transfer from hexameric copper hydrides, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17262-17265.
26. G. V. Goeden, K. G. Caulton, Soluble Copper Hydrides: Solution Behavior and Reactions Related to CO Hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7354-7355.
27. J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, Metal-Ligand Cooperation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236-12273.
28. T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, Practical Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675-2676.
29. P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, Heterolytic Splitting of Hydrogen with Rhodium(I) Amides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318-6323.
30. N. Donati, M. Königsmann, D. Stein, L. Udino, H. Grützmacher, Iridium aminyl radical complexes as catalysts for the catalytic dehydrogenation of primary hydroxyl functions in natural products, *Comptes Rendus Chim.* **2007**, *10*, 721-730.
31. T. Zweifel, J.-V. Naubron, T. Büttner, T. Ott, H. Grützmacher, Ethanol as Hydrogen Donor: Highly Efficient Transfer Hydrogenations with Rhodium(I) Amides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3245-3249.

32. T. Zweifel, J.-V. Naubron, H. Grützmacher, Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Primary Alcohols with Water, Methanol, or Amines, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 559-563.
33. M. Trincado, H. Grützmacher, F. Vizza, C. Bianchini, Domino Rhodium/Palladium-Catalyzed Dehydrogenation Reactions of Alcohols to Acids by Hydrogen Transfer to Inactivated Alkenes, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2751-2757.
34. S. P. Annen, V. Bambagioni, M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Marchionni, W. Oberhauser, H. Schönberg, F. Vizza, C. Bianchini, H. Grützmacher, A Biologically Inspired Organometallic Fuel Cell (OMFC) That Converts Renewable Alcohols into Energy and Chemicals, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7229-7233.
35. R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, H. Grützmacher, A homogeneous transition metal complex for clean hydrogen production from methanol-water mixtures, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342-347.
36. T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Zimmer-De Iuliis, D. Song, R. H. Morris, Hydrogenation of Benzonitrile to Benzylamine Catalyzed by Ruthenium Hydride Complexes with P–NH–NH–P Tetradentate Ligands: Evidence for a Hydridic–Protonic Outer Sphere Mechanism, *Organometallics* **2007**, *26*, 5940-5949.
37. M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, Stereoselective formation of iridium(III) amides and ligand-assisted heterolytic splitting of dihydrogen, *Organometallics* **1983**, *2*, 682-684.
38. A. Choualeb, A. J. Lough, D. G. Gusev, Hemilabile Pincer-Type Hydride Complexes of Iridium, *Organometallics* **2007**, *26*, 5224-5229.
39. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.
40. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.
41. E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, Selective hydrogen production from methanol with a defined Iron pincer catalyst under mild conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162-14166.

42. M. Anderez-Fernandez, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, A Stable Manganese Pincer Catalyst for the Selective Dehydrogenation of Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.
43. J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Prakash, Conversion of CO<sub>2</sub> from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778-781.
44. J. H. Barnard, C. Wang, N. G. Berry, J. Xiao, Long-range metal-ligand bifunctional catalysis: Cyclometallated iridium catalysts for the mild and rapid dehydrogenation of formic acid, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1234-1244.
45. M. Alajarín, C. López-Leonardo, P. Llamas-Lorente, The chemistry of phosphinous amides (Aminophosphanes): Old reagents with new applications, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 77-106.
46. F. Jeanneaux, J. G. Riess, A. Grand, Synthesis and Molecular Structure of an Aminophosphorane Transition-Metal Adduct. First Transition-Metal Derivative Having a Cyclic N-P-M Arrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4272-4273.
47. F. A. Cotton, G. A. Rusholme, A. Shaver, Synthesis and characterization of octamethyl-cyclotetraphosphazetricarbonylmolybdenum, *J. Coord. Chem.* **1973**, *3*, 99-104.
48. M. J. Sgro, D. W. Stephan, Frustrated lewis pair inspired carbon dioxide reduction by a ruthenium tris(aminophosphine) complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11343-11345.
49. J. P. Krogman, B. M. Foxman, C. M. Thomas, Activation of CO<sub>2</sub> by a heterobimetallic Zr/Co complex, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14582-14585.
50. P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, A. H. White, Lewis-base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. Part 28. Solid-state Phosphorus-31 Cross-polarization Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance and Structural Studies on the Mononuclear 3 : 1 Adducts of Triphenylphosphine with Copper(I) Halides, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1987**, 1099-1106.
51. J. Zhang, C. Duan, C. Han, H. Yang, Y. Wei, H. Xu, Balanced Dual Emissions from Tridentate Phosphine-Coordinate Copper(I) Complexes toward Highly Efficient Yellow OLEDs, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5975-5979.

52. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Cryst.* **2016**, *72*, 171-179.
53. L. R. Collins, N. A. Rajabi, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, Experimental and Computational Studies of the Copper Borate Complexes [(NHC)Cu(HBEt<sub>3</sub>)] and [(NHC)Cu(HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)], *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15539-15543.
54. D. Cremer, E. Kraka, W. Germany, A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259-1281.



---

## Chapitre 5

Déshydrogénation de l'acide formique  
en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  à l'aide d'un complexe  
de cobalt

---



## 5.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, le système  $[\text{Co}(\text{acac})_3]/\text{triphos}$  est le seul basé sur un métal non noble qui soit capable de promouvoir l'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  en méthanol.<sup>1</sup> Le cobalt semble donc être un métal prometteur pour des réactions d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$ . Il existe quelques systèmes basés sur des complexes de cobalt qui catalysent l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en acide formique :  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}/\text{PP}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{dmpe})_2\text{H}]$ , **V-1** avec un ligand pince, **V-2** avec un ligand dérivé de la bipyridine (Schéma 5.1).<sup>2-5</sup> Mais, de façon surprenante, aucun complexe de cobalt n'est décrit dans la littérature pour promouvoir la déshydrogénation catalytique de l'acide formique.<sup>6</sup>

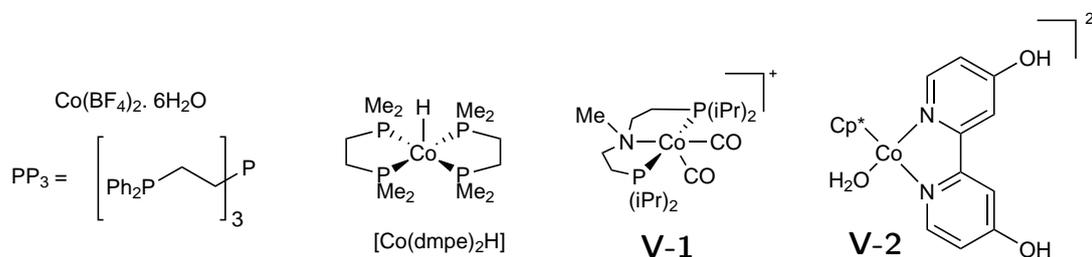


Schéma 5.1 – Catalyseurs basés sur du cobalt capables de promouvoir l'hydrogénation de l'acide formique<sup>2-5</sup>

Dans l'introduction, nous avons vu que de nombreux catalyseurs basés sur des métaux nobles permettent de déshydrogéner l'acide formique avec des activités et des stabilités impressionnantes, comme par exemple le complexe d'iridium **I-2** coordiné par un ligand N,N'-diimine (TOF de  $171\,400 \text{ h}^{-1}$  et TON de  $2\,400\,000$ ) et le complexe de ruthénium **I-4** avec un ligand pince (TOF de  $256\,000 \text{ h}^{-1}$  et TON de  $256\,000$ ) (Schéma 5.2).<sup>7,8</sup>

De plus en plus de chercheurs se tournent vers des métaux non nobles pour catalyser la déshydrogénation de l'acide formique. De manière générale les activités montrées par ces catalyseurs sont plus faibles que lorsque des métaux nobles sont utilisés. Cependant,

1. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.
2. C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 72-75.
3. M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11533-11536.
4. Y. M. Badiei, W. H. Wang, J. F. Hull, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, Y. Himeda, E. Fujita, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12576-12586.
5. A. Z. Spentzos, C. L. Barnes, W. H. Bernskoetter, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8225-8233.
6. K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, *Chem. Rev.* **2017**, *372-433*.
7. Z. Wang, S. M. Lu, J. Li, J. Wang, C. Li, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12592-12595.
8. G. A. Filonenko, R. Van Putten, E. N. Schulpen, E. J. Hensen, E. A. Pidko, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1526-1530.

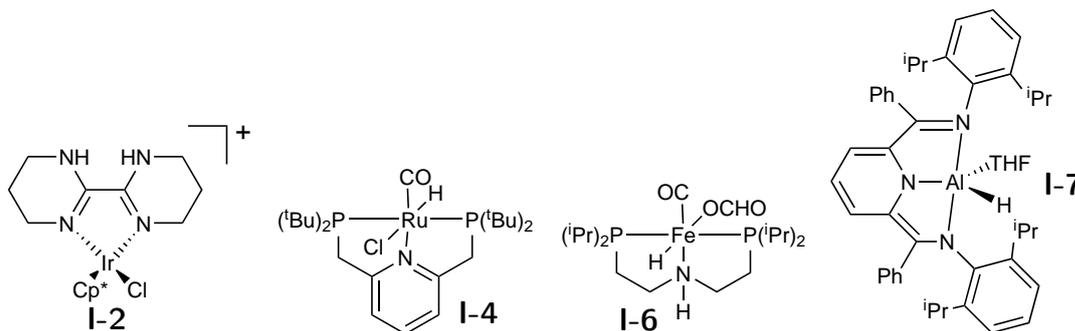


Schéma 5.2 – Exemples de catalyseurs permettant de déshydrogéner l'acide formique<sup>7-10</sup>

un complexe de fer(II) coordonné par un ligand macho (**I-6**) déshydrogène l'acide formique avec un TON de 985 000 et un TOF  $197\,000\text{ h}^{-1}$ .<sup>11</sup> Les catalyseurs basés sur d'autres métaux non nobles montrent généralement des stabilités et des activités plus faibles avec des TON entre 20 ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ) et 2200 (**I-7**) et des TOF entre  $1\text{ h}^{-1}$  ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ) et  $5200\text{ h}^{-1}$  (**I-7**).<sup>9,10</sup>

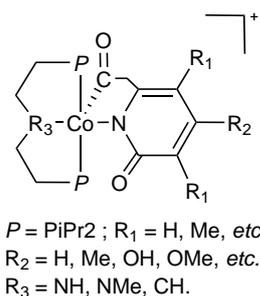


Schéma 5.3 – Complexes de cobalts proposés par Yang et al.<sup>12</sup>

Bien qu'aucun complexe de cobalt n'existe pour catalyser la déshydrogénation de l'acide formique, Yang et al. ont proposé des complexes de cobalt qui pourraient être actifs en déshydrogénation de l'acide formique grâce à des calculs DFT (Schéma 5.3).<sup>12</sup> Ces complexes sont coordonnés par des ligands de types PNP ou PCP ainsi que par des ligands dérivés de la pyridine. Ils ont proposé un mécanisme pour le mode d'action possible de ces complexes pour l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en acide formique (Schéma 5.4).

$\text{H}_2$  est tout d'abord coordonné au métal puis il commence à être rompu en un hydrure et un proton grâce à la participation d'un ligand pyridinol, donnant ainsi un cycle à six : cobalt, hydrogène, hydrogène, oxygène, carbone, azote. Le  $\text{CO}_2$  peut alors former un adduit avec l'hydrure du cobalt : un ligand formate coordonné par l'hydrogène est

11. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.

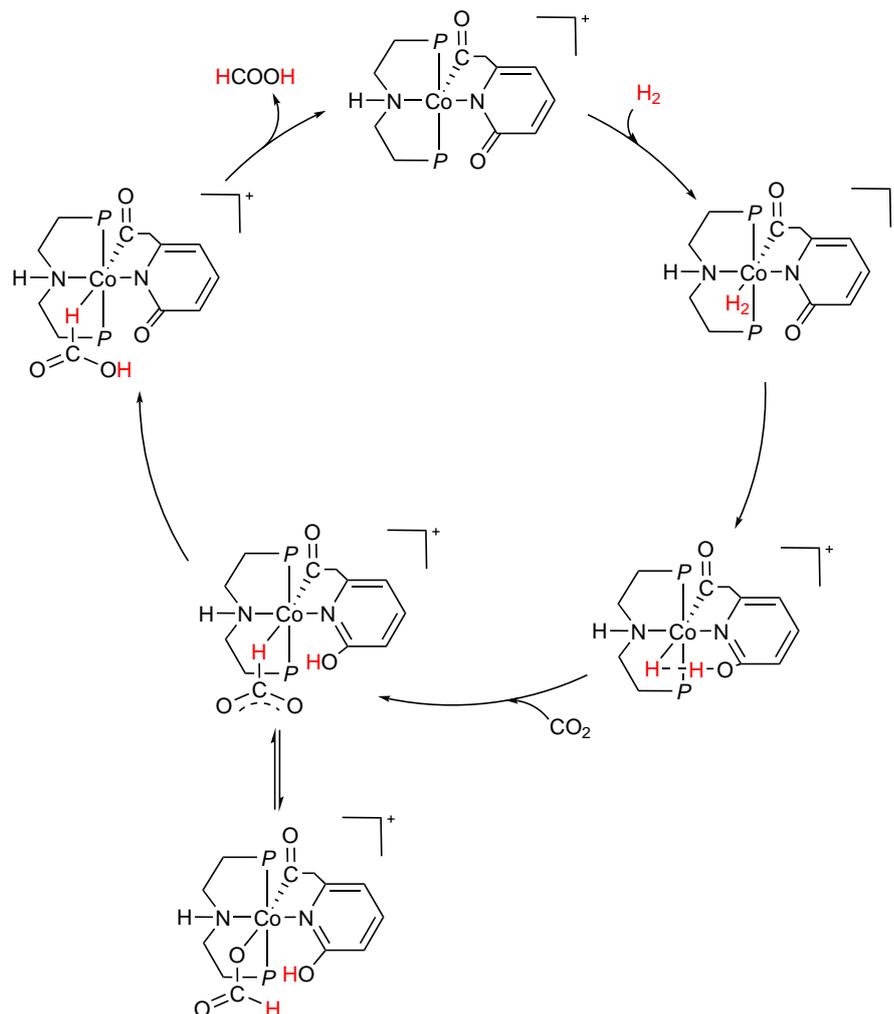


Schéma 5.4 – Mécanisme d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  par un complexe de cobalt élaboré par Yang et al.<sup>12</sup>

obtenu. Ce ligand peut tourner autour du carbone afin de donner un formate coordonné par un atome d'oxygène, de manière plus classique. Cette espèce est en dehors du cycle catalytique mais le formate peut se tourner de nouveau afin de redonner l'espèce précédente créant ainsi une équilibre entre les deux modes de coordination. Un hydrogène est ensuite transféré entre le ligand pyridinol et le formate. Enfin, l'acide formique est libéré, ce qui permet de fermer le cycle catalytique.

Dans ce chapitre nous décrivons le premier système catalytique basé sur un complexe de cobalt pouvant déshydrogéner l'acide formique avec une activité intéressante. Pour cela nous avons utilisé le même ligand (**IV-1**) que dans le chapitre précédent afin de complexer  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ . Les travaux décrits dans ce chapitre ont été effectués pendant les derniers mois de la thèse.

## 5.2 Synthèse d'un complexe de cobalt acétate

Après 1 h à 80 °C, une solution d'un mélange de **IV-1** et de  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  dans le THF est devenue marron. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de cette solution ne montre aucun signal. Le complexe formé est donc paramagnétique car c'est un complexe de Co (II). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est un peu plus indicatif car aucune trace d'acide acétique n'est observée : les acétates sont donc toujours probablement coordonnés au centre métallique. C'est pourquoi la structure du Schéma 5.5 est proposée.

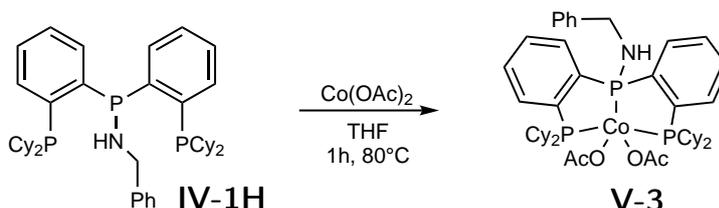


Schéma 5.5 – Synthèse et proposition de structure de **V-3**

## 5.3 Catalyse de déshydrogénation de l'acide formique

Lorsqu'une solution d'acide formique dans le THF est chauffée à 80 °C, en présence de 1 mol% de **V-3**, la totalité de l'acide formique est déshydrogéné en 1 h (TON de 100). Afin de suivre aisément la décarboxylation de l'acide formique, ce premier test a été mené en tube RMN. Aucune trace d'eau n'est observée en RMN du proton. Les gaz en sortie du tube RMN ont été analysés par GC et aucune trace de CO n'a pu être détectée, prouvant que l'acide formique se décompose sélectivement en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ .

Pour pouvoir diminuer la charge catalytique, ainsi que pour rester à pression atmosphérique, le montage utilisé par la suite est ouvert et la réaction est suivie en mesurant le volume de gaz libérés afin d'en déduire le TON et le TOF (Schéma 5.6). Avec ce montage, l'évaluation du volume de gaz libérés est soumise à quelques contraintes et incertitudes. En effet, la précision de la mesure du volume dans l'éprouvette dépend de la lecture mais aussi de la précision intrinsèque de la verrerie : l'éprouvette utilisée est graduée seulement tous les millilitres, il est donc difficile de noter les changements de volumes lorsque le flux de gaz est faible. Enfin, il faut aussi prendre en compte la hauteur d'eau : l'éprouvette fait environ 25 cm ce qui représente une surpression de 25 mbar en début de réaction.

Le TON a été calculé après 20 h car peu d'évolutions étaient observées après ce temps de réaction. Nous avons considéré le TOF après 5 min car le catalyseur montrait

sa plus forte activité dans les premières minutes de la réaction (Tableau 5.1). Cependant l'activité catalytique ne semblait pas démarrer immédiatement après avoir plongé le ballon dans le bain d'huile à 80 °C. Durant la première minute, la vitesse de libération de gaz semblait plus lente que pendant les minutes suivantes. Ce temps de latence pourrait indiquer une période d'induction pour la catalyse.

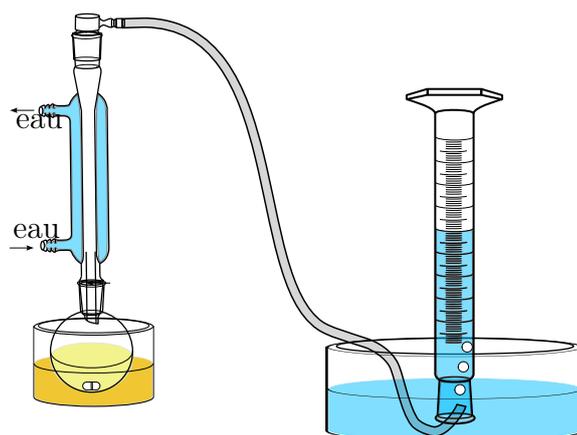


Schéma 5.6 – Montage utilisé pour la déshydrogénation de l'acide formique

Les conditions du premier test ont été reproduites avec ce système et 0.1 mol% de catalyseur qui montre alors une meilleure activité (594 et 1750 h<sup>-1</sup>). Le complexe **V-3** est moins actif dans le toluène (177 et 188 h<sup>-1</sup>). Un autre éther cyclique a été testé : le dioxane dans lequel le catalyseur montre la meilleure activité (2263 h<sup>-1</sup>). Dans des solvants azotés tels que le DMF ou la NMP qui sont souvent utilisés en déshydrogénation de l'acide formique le complexe a montré une activité faible (31 et 188 h<sup>-1</sup> dans le DMF et 115 et 750 h<sup>-1</sup> dans la NMP). Une coordination de ces solvants sur le cobalt pourrait expliquer la faible activité observée. Le carbonate de propylène est un solvant intéressant, souvent qualifié de "vert" du fait de sa faible toxicité. Malheureusement, **V-3** ne présente ni une bonne activité ni une grande stabilité dans ce solvant (TON de 21 et TOF de 31 h<sup>-1</sup>). Un éther acyclique a aussi été testé, le diméthoxyéthane (DME), dans lequel **V-3** présente une activité moyenne (938 h<sup>-1</sup>). Enfin, il est particulièrement intéressant de noter que le catalyseur utilisé présente une activité moyenne et bonne stabilité dans l'eau (380 et 938 h<sup>-1</sup>).

Finalement, le dioxane est le solvant dans lequel le catalyseur montre la meilleure activité et la meilleure stabilité. La concentration de l'acide formique dans le dioxane influence l'activité de **V-3**. En effet, son activité et sa stabilité sont maximales lorsque la concentration d'acide formique est de 2 mol L<sup>-1</sup>.

Nous avons ensuite cherché à comprendre comment **V-3** promeut la déshydrogénation

Tableau 5.1 – Déshydrogénation de l'acide formique par **V-3**

$$\text{HCOOH} \xrightarrow[\text{Solvant, } 80^\circ\text{C}]{\text{V-3 (0.1 mol\%)}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

Solvant	Concentration d'acide formique (mol L <sup>-1</sup> )	TON après 20h	TOF après 5min (h <sup>-1</sup> )
THF	2	594	1750
Toluène	2	177	188
Dioxane	2	323	2263
DMF	2	31	188
NMP	2	115	750
DME	2	89	938
Carbonate de propylène	2	21	31
Eau	2	380	938
Dioxane	1	146	875
Dioxane	3	236	1538

de l'acide formique. En effet, lorsque de l'acide formique est ajouté sur une solution de **V-3**, celle-ci passe du marron au jaune immédiatement indiquant peut-être un changement de complexe.

## 5.4 Identification de l'espèce active

Le complexe **V-3** étant un complexe de cobalt(II), il est paramagnétique donc le spectre RMN proton n'est pas très indicatif sur sa structure. Différents tests de cristallisation de **V-3** ont été essayés mais aucun n'a pu permettre d'identifier **V-3** par diffraction des rayons X. En revanche, lors de la diffusion d'eau dans une solution saturée de **V-3** dans le dioxane des cristaux rouges-orangés d'une autre espèce ont été obtenus. Un complexe de cobalt(I) hydrure carbonyle a pu être identifié par analyse DRX (Figure 5.1). L'atome de cobalt est dans un environnement à géométrie bipyramide trigonale déformée. Les deux groupes dicyclohexylphosphine et le CO occupent les positions équatoriales et l'hydrure et l'aminophosphine les sites axiaux. Les ligands hydrure et carbonyle ont une plus forte influence *trans* que les ligands phosphines c'est pourquoi ces deux ligands ne sont pas en *trans* l'un de l'autre.

L'angle entre l'atome de phosphore de l'aminophosphine, l'atome de cobalt et l'hydrure est de 163(1)° ce qui montre une distorsion par rapport à la géométrie parfaite de bipyramide trigonale. Les distances Co–P sont plus courtes que celles observées

dans un complexe similaire :  $[\text{Co}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$  à cause de l'effet chélate (2.1224(7) Å pour la liaison entre l'atome de cobalt et l'atome de phosphore de l'aminophosphine et 2.1534(9) Å en moyenne pour celles entre l'atome de cobalt et les atomes de phosphore des dicyclohexylphosphines *versus* une distance entre 2.195(4) Å et 2.176(5) Å pour le complexe  $[\text{Co}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$ .<sup>13</sup> Les longueurs de liaisons Co–H et Co–C sont comparables entre **V-4** et  $[\text{Co}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$  (1.46(2) Å et 1.731(3) Å respectivement pour **V-4** *versus* 1.41(9) Å et 1.704(17) Å pour  $[\text{Co}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$ ).

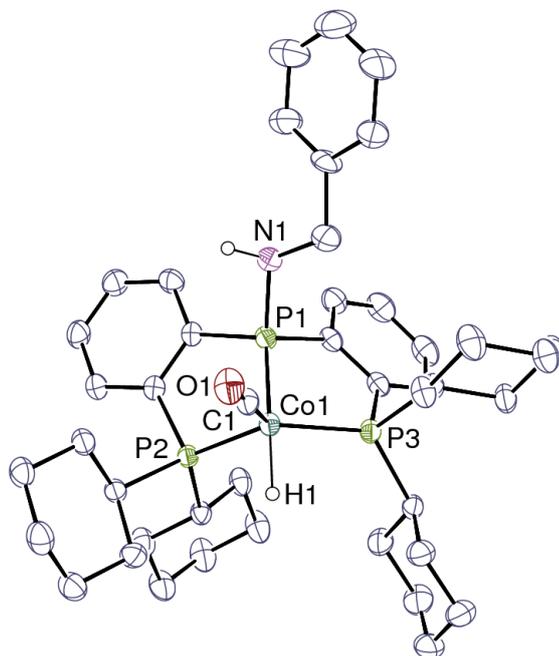


Figure 5.1 – Structure cristalline de **V-4**

Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 40 %. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone et les molécules de solvant ne sont pas représentés. Distances et angles significatifs : Co1-P1 2.1224(7) Å ; Co1-P2 2.1529(7) Å ; Co1-P3 2.1540(7) Å ; Co1-H1 1.46(2) Å ; Co1-C1 1.731(3) Å ; H1-Co1-P1 163(1)°.

Le tube dans lequel les cristaux ont crû contenait les cristaux et une poudre jaune amorphe. Le mélange eau/dioxane a été retiré et séché afin de pouvoir analyser ce mélange de cristaux et de poudre en RMN. En RMN proton découplé phosphore, un pic à –11 ppm est observé, caractéristique de l'hydruro de **V-4**. En RMN  $^1\text{H}$  non découplé, ce singulet devient un doublet de triplet avec deux constantes de couplage :  $^2J_{\text{H-Ptrans}} = 77.0 \text{ Hz}$  et  $^2J_{\text{H-Pcis}} = 51.4 \text{ Hz}$ . Le reste du spectre n'a pas pu être analysé

13. J. M. Whitfield, S. F. Watkins, G. B. Tupper, W. H. Baddley, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1977**, 1, 407-413.

à cause de la présence résiduelle de solvants non deutérés. Cependant le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  montre quatre signaux (159.7 ppm, 97.2 ppm, 25.9 ppm et  $-8.5$  ppm, Figure 5.2) signifiant probablement que deux complexes sont présents en solution. En supposant que ces pics sont caractéristiques des phosphores d'un ligand non dégradé, les signaux à 159.7 ppm et 25.9 ppm correspondraient à l'aminophosphine et ceux à 97 ppm et  $-8.5$  ppm à la dicyclohexylphosphine du ligand. Parmi ces deux paires de pics, l'une est probablement caractéristique de **V-4**. L'autre complexe observé n'est pas **V-3** car celui-ci est paramagnétique.

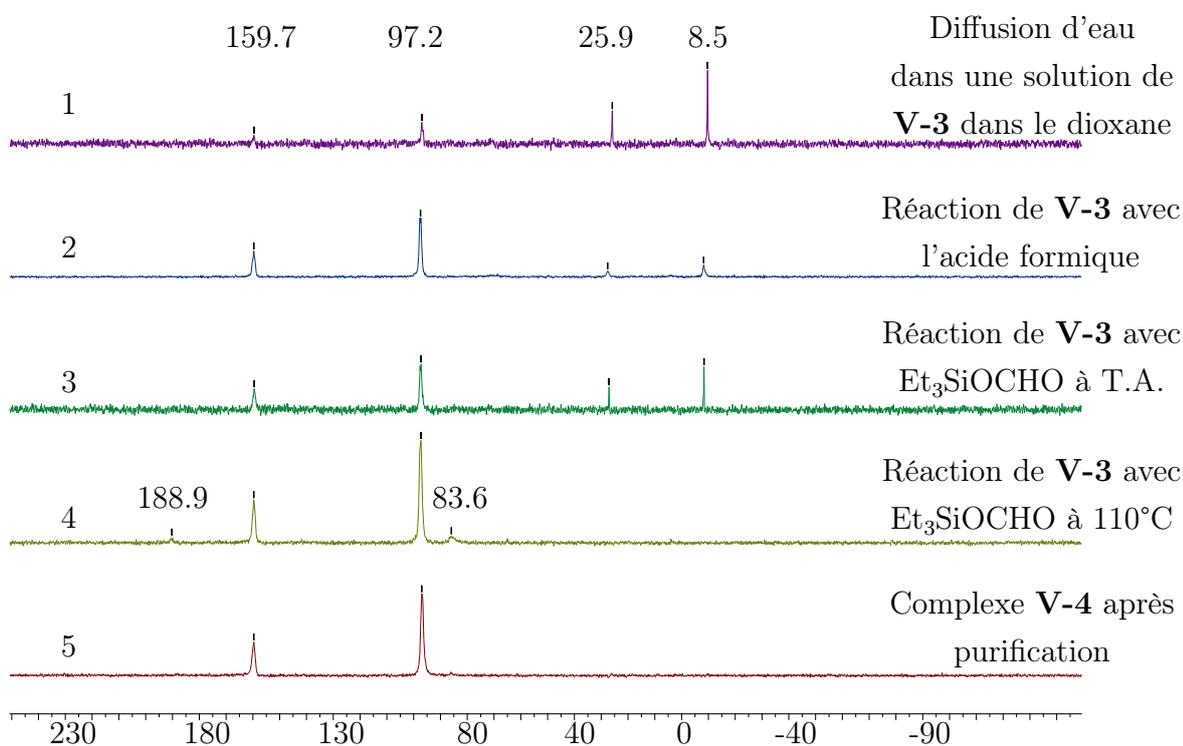


Figure 5.2 – Spectres  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  des réactions d'indentification de **V-4**

Nous avons décidé de faire réagir **V-3** avec un excès (5 équivalents) d'acide formique afin d'identifier l'espèce dormante du cycle catalytique. Après 1 h à 80 °C, **V-3** a déshydrogéné les trois équivalents d'acide formique introduits en début de réaction. La RMN du proton montre un hydrure à  $-11$  ppm et la RMN du phosphore montre quatre pics aux mêmes déplacements chimiques que la RMN de la solution des cristaux (Figure 5.2, spectres 1 et 2). Le complexe **V-4** est donc bien une des espèces produites lors de la réaction de **V-3** avec l'acide formique (Schéma 5.7). Le complexe **V-4** est ainsi probablement présent dans le cycle catalytique de déshydrogénation de l'acide formique.

En présence d'acide formique les deux acétates de **V-3** sont remplacés par des ligands formate. L'un d'eux est alors décarboxylé pour donner un cobalt(II) formate hydrure.

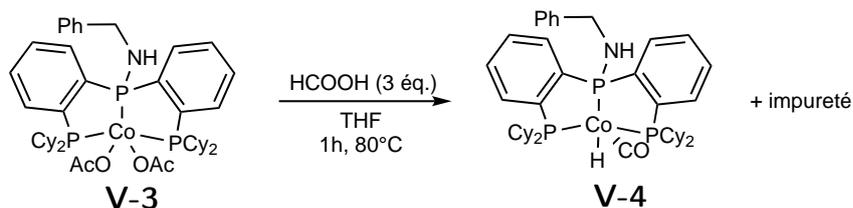


Schéma 5.7 – Synthèse de **V-4** à partir d'acide formique

Ce type d'espèce Co(II)H est connu pour être instable et pour se transformer en Co(I) en libérant un demi-équivalent de H<sub>2</sub>.<sup>14</sup> Le formate de cobalt(I) ainsi formé peut alors décarbonyler une nouvelle molécule d'acide formique menant ainsi au complexe de formate de cobalt carbonyle. Le dernier ligand formate est alors décarboxylé pour former l'hydruure de cobalt carbonyle **V-4** (Schéma 5.8).

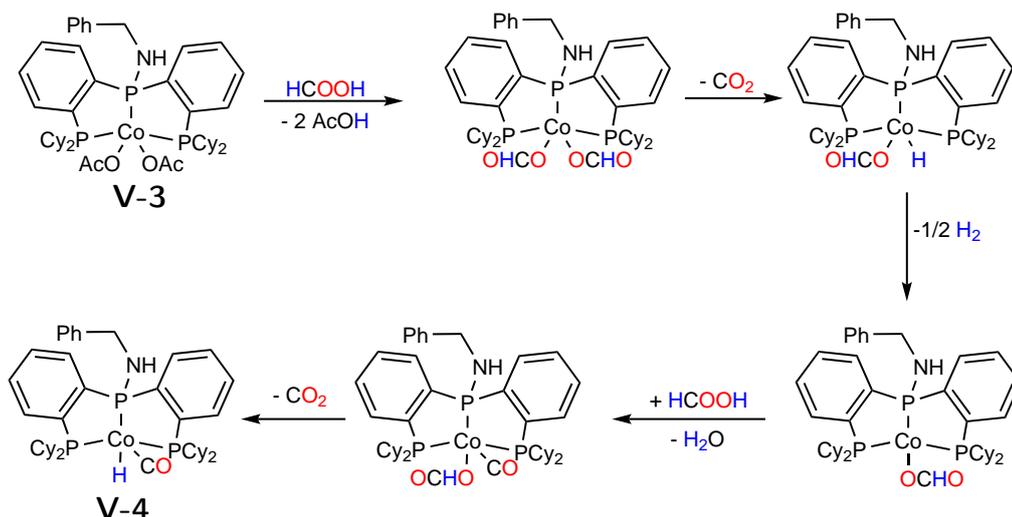


Schéma 5.8 – Proposition de mécanisme pour l'obtention de **V-4**

Le même mélange de complexes est présent ici que lors de la cristallisation, le complexe non identifié peut être soit un produit de dégradation soit un intermédiaire réactionnel pour l'obtention de **V-4**. La déshydrogénation rapide de l'acide formique ne permet pas de choisir l'une ou l'autre des hypothèses.

Un dérivé de l'acide formique ne pouvant pas être déshydrogéné a donc été choisi pour obtenir **V-4** pur : le triéthylformate de silicium Et<sub>3</sub>SiOCHO. Après 20 h à température ambiante dans le THF, les mêmes espèces qu'avec l'acide formique sont observées (Figure 5.2, spectres 2 et 3). Après 20 h à 110 °C deux espèces proches sont observées en RMN <sup>31</sup>P (159.7 ppm et 97.2 ppm, 188.9 ppm et 83.6 ppm, Figure 5.2, spectres 4).

14. V. M. Krishnan, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 1435-1441.

Une RMN du proton montre un pic à  $-11$  ppm, indiquant que **V-4** est présent, que ce soit après 20 h à température ambiante ou  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figure 5.2, spectres 3 et 4). Ce complexe est donc caractérisé par les signaux communs aux spectres 3 et 4 (Figure 5.2), c'est-à-dire les pics à  $159.7$  ppm et  $97.2$  ppm en RMN du phosphore.

L'espèce caractérisée par les signaux à  $25.9$  ppm et  $-8.5$  ppm en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figure 5.2, spectre 2 et 3) semble donc être un intermédiaire réactionnel. En effet, elle disparaît lorsque **V-3** est chauffé en présence de  $\text{Et}_3\text{SiOCHO}$ . Lorsque **V-3** réagit avec l'acide formique il y a plusieurs réactions qui sont en compétition : la déshydrogénation de l'acide formique et la formation de **V-4**. L'acide formique est probablement décomposé trop vite pour que **V-3** soit complètement converti en **V-4**.

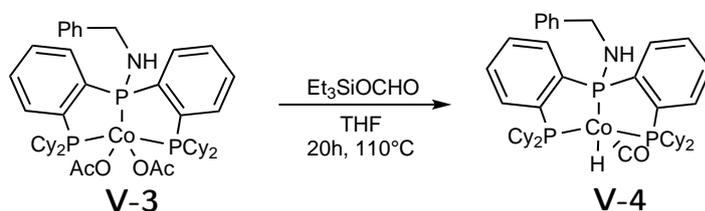


Schéma 5.9 – Synthèse de **V-4** à partir de  $\text{Et}_3\text{SiOCHO}$

L'impureté non identifiée (Figure 5.2, pics à  $188.9$  ppm et  $83.6$  ppm) présente lors de la réaction avec  $\text{Et}_3\text{SiOCHO}$  peut être retirée par un lavage au pentane (Figure 5.2, spectre 5), **V-4** est ainsi obtenu avec un rendement moyen ( $52\%$  par rapport au ligand) (Schéma 5.9). La RMN proton de **V-4** est donnée dans le Schéma 5.10. Ce complexe a également été analysé en spectroscopie infrarouge, il est caractérisé par un pic à  $1902\text{ cm}^{-1}$ , révélateur du ligand carbonyle.

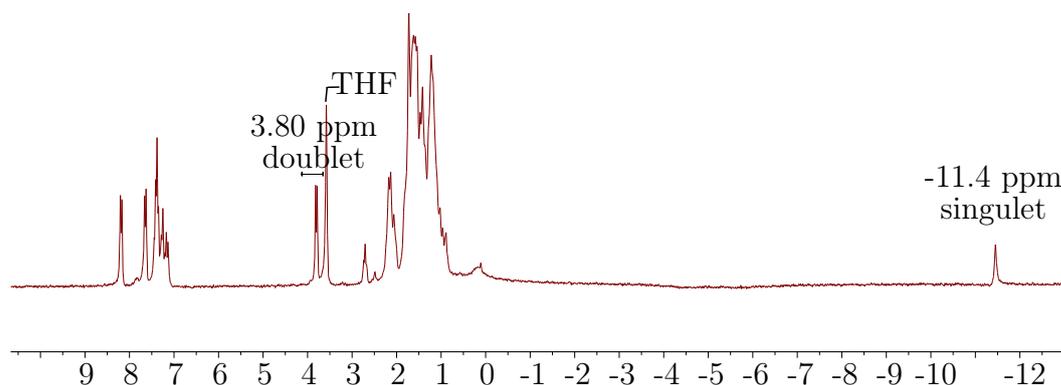


Schéma 5.10 – Spectre RMN  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  de **V-4**

Le complexe **V-4** a été testé, dans les mêmes conditions que **V-3** afin de mesurer son activité catalytique. Dans le dioxane,  $0.1\text{ mol}\%$  de **V-4** déshydrogène l'acide formique

avec un TON et un TOF de 510 et 3250 h<sup>-1</sup>. L'activité et la stabilité de **V-4** sont donc meilleures que celles de **V-3**. Lorsque **V-3** réagit avec l'acide formique la conversion en **V-4** est incomplète. Si l'espèce active est **V-4**, la charge catalytique serait en fait moins importante dans le cas de **V-3**. De plus, le temps d'induction observé durant la première minute de réaction pourrait être dû la formation de **V-4** à partir de **V-3** et d'acide formique.

Le complexe **V-4** est peu soluble dans l'eau et son activité est plus faible que celle observée avec **V-3** (TON et TOF de 109 et 188 h<sup>-1</sup>). L'espèce active et le mécanisme sont donc probablement différents dans les solvants organiques et dans l'eau.

## 5.5 Mécanisme de la déshydrogénation de l'acide formique calculé par DFT

Nous avons décidé d'utiliser des calculs DFT afin de mieux comprendre le mécanisme de déshydrogénation de l'acide formique par **V-4**. Pour cela, nous avons utilisé  $\omega$ b97xd<sup>15</sup> comme fonctionnelle, Def2TZVP<sup>16,17</sup> comme base pour le cobalt, 6-311+G\*\*<sup>18,19</sup> pour les atomes d'hydrogène ayant une action dans le mécanisme et 6-31G\*<sup>20-29</sup> pour les autres atomes. Nous avons utilisé le modèle SMD pour prendre en compte le solvant : le dioxane.<sup>30</sup>

Nous avons calculé l'énergie de **V-4**, mais aussi de son isomère où le ligand carbonyle et non l'hydrure est en position *trans* de l'aminophosphine : **V-A**. Celui-ci est plus haut en énergie de 3.87 kcal mol<sup>-1</sup>.

- 
15. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
  16. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
  17. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
  18. A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
  19. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
  20. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
  21. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
  22. P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
  23. P. Hariharan, J. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209-214.
  24. M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163-168.
  25. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
  26. R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206-1216.
  27. J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016-5021.
  28. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223-1229.
  29. V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976-984.
  30. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.

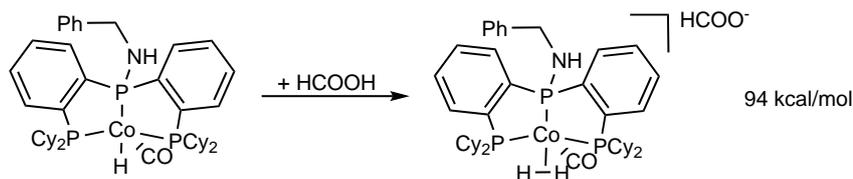


Schéma 5.11 – Formation d'un complexe Co–H<sub>2</sub> par déprotonation de l'acide formique par **V-4**

Dans le cycle catalytique calculé par Yang et al. présenté dans l'introduction de ce chapitre, le premier intermédiaire d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en acide formique était la formation d'un complexe [Co(H<sub>2</sub>)].<sup>12</sup> De plus, le groupe de Xiao a décrit que la déshydrogénation de l'acide formique par un complexe d'iridium passe aussi par un intermédiaire [Cp\*Ir(L)(H<sub>2</sub>)] (où L est un ligand aryle-imidazoline).<sup>31</sup> Nous avons décidé de calculer une espèce où H<sub>2</sub> est coordiné au cobalt, qui peut être produite en déprotonant l'acide formique. Par rapport à **V-4**, cette espèce est très haute en énergie : la réaction de déprotonation de l'acide formique pour donner un complexe M–H<sub>2</sub> est défavorable de 94.2 kcal mol<sup>-1</sup> (Schéma 5.11). Il est donc impossible que ce type d'espèce soit impliqué dans le cycle catalytique.

Les complexes formates sont souvent décrits comme des intermédiaires clés dans les réactions de déshydrogénation de l'acide formique. Les deux isomères du complexe de cobalt ont été calculés (le ligand formate en position *trans* de l'aminophosphine **V-B** ou le ligand carbonyle en *trans* de l'aminophosphine **V-C**). La réaction de **V-4** avec l'acide formique libérant **V-B** et H<sub>2</sub> est favorable de –3.81 kcal mol<sup>-1</sup>. L'isomérisation de **V-B** en **V-C** est similaire à celle de **V-4** en **V-A** avec une différence de –2.91 kcal mol<sup>-1</sup> en faveur de l'isomère **V-B** où l'acide formique est en position *trans* de l'aminophosphine.

Nous avons alors envisagé un mécanisme concerté pour la formation de ces espèces formates de cobalt. Pour cet état de transition quatre approches de l'acide formique sont possibles : deux par isomères. Pour la formation de chaque isomère **V-B** et **V-C** l'acide formique peut s'approcher du côté du ligand carbonyle ou du côté du ligand **IV-1**. Les différentes configurations sont résumées dans le Schéma 5.12 : **V-Da**, **V-Db**, **V-Ea** et **V-Eb** (Figure 5.3).

Dans le cas de **V-Da**, H<sub>2</sub> est éliminé par un état de transition à six centres qui permet d'obtenir le complexe formate **V-B**. L'acide formique n'est probablement pas déshydrogéné en passant par l'état de transition **V-Da** car il est trop haut en énergie (28.04 kcal mol<sup>-1</sup> au dessus de **V-4** avec l'acide formique). Malgré de nombreuses tentatives l'état de transition **V-Db** n'a pas pu être calculé.

31. J. H. Barnard, C. Wang, N. G. Berry, J. Xiao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1234-1244.

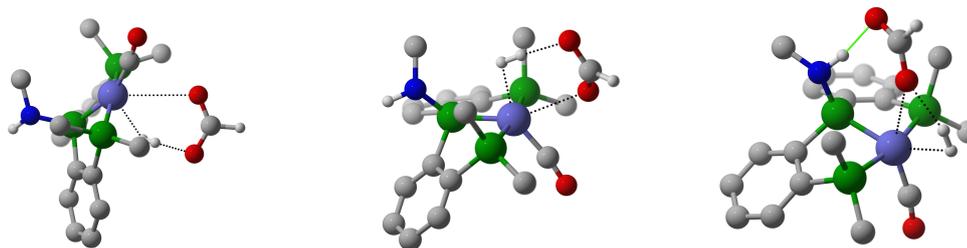


Figure 5.3 – Etats de transition **V-Da**, **V-Ea** et **V-Eb**

Les liaisons créées et cassées dans les états de transition sont représentées par des pointillés. Les liaisons hydrogène sont représentées par un trait vert.

**V-Ea** est aussi un état de transition à six centres mais, encore une fois, trop haut en énergie pour que la déshydrogénation soit possible grâce à cette espèce ( $31.91 \text{ kcal mol}^{-1}$  au dessus de **V-4** avec l'acide formique). Contrairement aux autres états de transition calculés, **V-Eb** est concerté à quatre centres. C'est probablement dû à la liaison hydrogène créée entre le proton de l'aminophosphine et l'oxygène de la  $\text{C}=\text{O}$  de l'acide formique. Cet état de transition est, lui, accessible avec une énergie de  $17.52 \text{ kcal mol}^{-1}$  par rapport à **V-4** avec l'acide formique. Le début du mécanisme réactionnel passe probablement donc par une isomérisation de **V-4** en **V-A**. Une molécule d'hydrogène est alors libérée en passant par l'état de transition **V-Eb** et **V-C** est formé.

Même si dans les autres cas, cette liaison hydrogène ne peut pas se créer, nous avons essayé de calculer des états de transition à quatre centres dans les deux autres cas aussi mais sans succès. Ce sont probablement des espèces trop peu stables pour que nous puissions obtenir ces états de transitions.

Comme Yang et al. l'ont décrit il peut y avoir ensuite une rotation du ligand formate autour de l'acide formique pour passer d'une coordination par l'oxygène à une coordination par l'hydrogène. Dans ce cas, deux isomères sont à nouveau présents : **V-F** et **V-G**, respectivement à  $18.45 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $14.77 \text{ kcal mol}^{-1}$  au-dessus des complexes formates correspondants. Ces espèces sont donc accessibles dans le cycle catalytique (Schéma 5.12).

Fonctionnelle: ωb97xd

Base:

Co Def2TZVP

H 6-311+G\*\*

C, H, N, O, P 6-31G\*

SMD dioxane

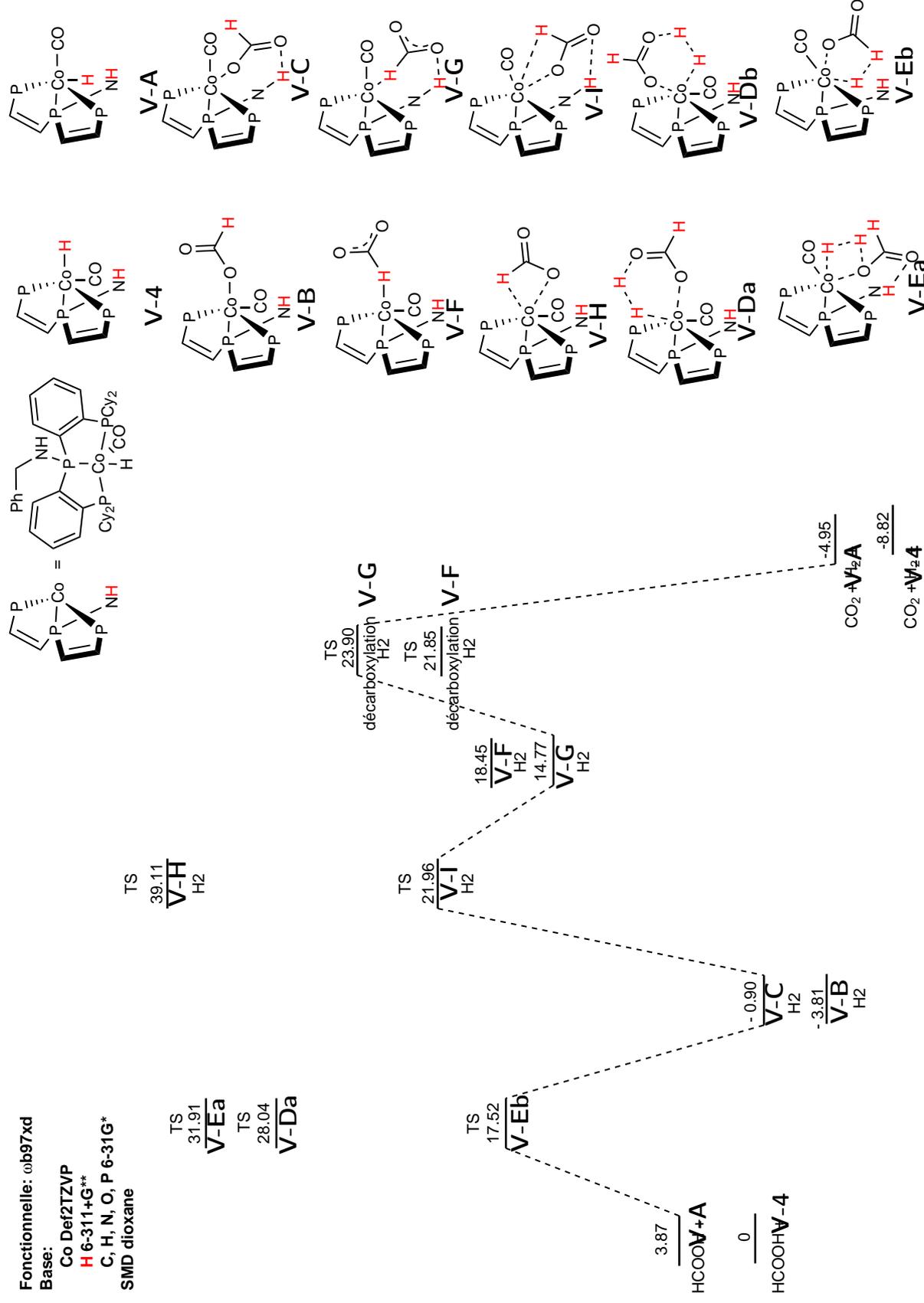


Schéma 5.12 – Mécanisme proposé de déshydrogénation de l'acide formique catalysée par V-4

Nous avons donc calculé les états de transitions **V-H** et **V-I** permettant de relier **V-B** à **V-F** et **V-C** à **V-G** respectivement (Figure 5.4). Ces états de transition sont une simple rotation autour du carbone du formate. L'énergie de **V-H** est trop élevée pour que cet état de transition ait lieu ( $39.11 \text{ kcal mol}^{-1}$  par rapport à **V-B**). En revanche, il semble plus cohérent que **V-C** obtenu lors de la libération d'hydrogène ne s'isomérise pas en **V-B** mais que le formate se retourne directement en passant par l'état de transition **V-I** qui est  $22.86 \text{ kcal mol}^{-1}$  au-dessus de **V-C**. Ainsi, **V-G** est obtenu.

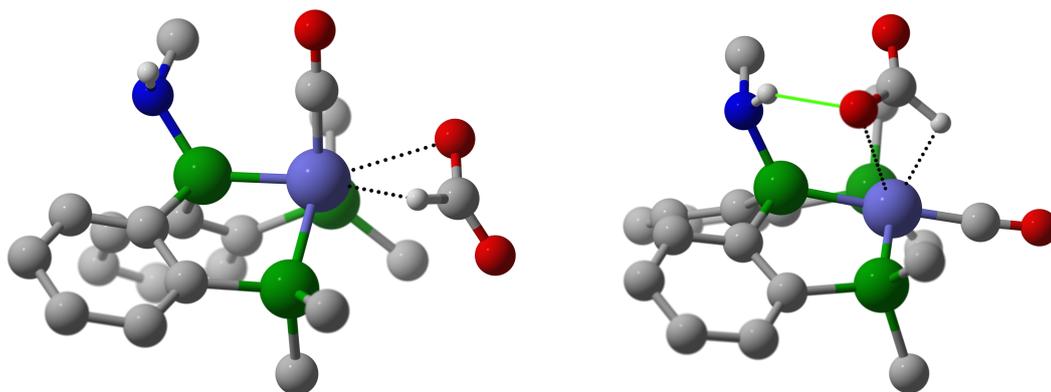


Figure 5.4 – Etats de transition **V-H** et **V-I**

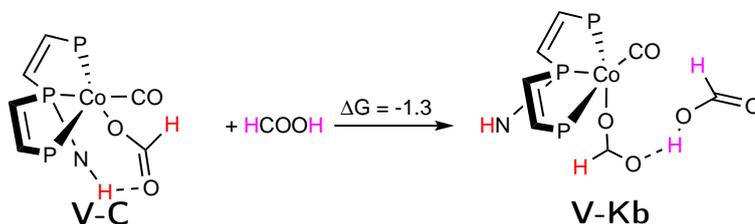
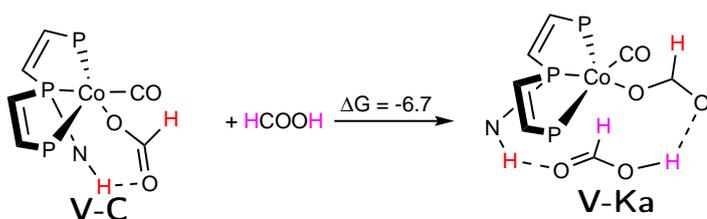
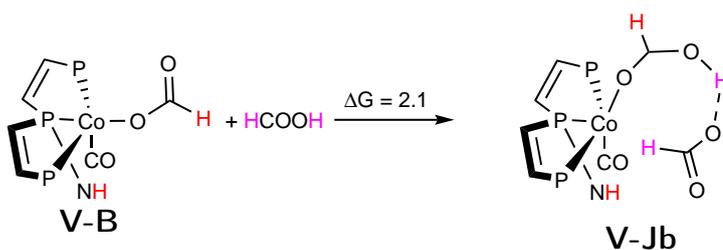
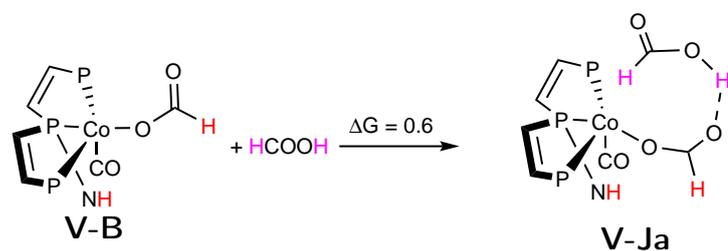
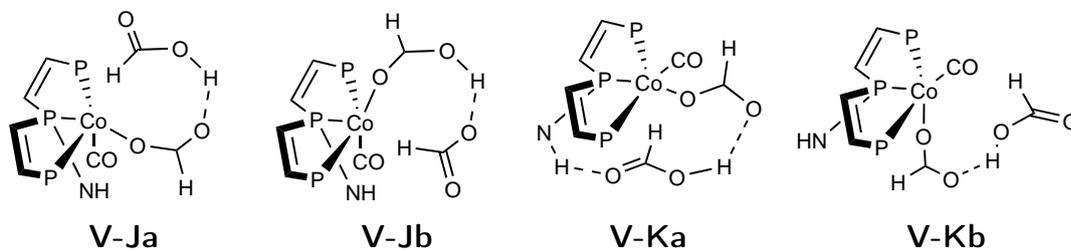
Les liaisons créées et cassées dans les états de transition sont représentées par des pointillés. Les liaisons hydrogène sont représentées par un trait vert.

Le dernier état de transition est celui permettant de relier **V-G** et **V-4**. Cet état de transition est une simple décarboxylation de **V-G** par rupture de la liaison C–H (Figure 5.5). L'hydrure **V-A** est alors formé qui permet d'obtenir **V-4** par isomérisation.

L'étape cinétiquement limitante de ce cycle catalytique est la décarboxylation du formate **V-C** ( $24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Une autre possibilité est envisagée : une autre molécule d'acide formique pourrait assister la décarboxylation du ligand formate (Schéma 5.13). Ici aussi, quatre isomères sont envisagables (**V-Ja**, **V-Jb**, **V-Ka**, **V-Kb**) : deux sont des intermédiaires entre les espèces où le ligand carbonyle est en position *trans* de l'aminophosphine (**V-Ja**, **V-Jb**) alors que les deux autres relient les espèces où le ligand carbonyle est en position *cis* de l'aminophosphine (**V-Ka**, **V-Kb**). L'autre différence réside dans l'approche de la molécule d'acide formique : du côté du ligand phosphine (**V-Ja**, **V-Ka**) ou du côté du ligand carbonyle (**V-Jb**, **V-Kb**).

Ces espèces stables sont accessibles d'un point de vue énergétique puisque l'addition d'une molécule d'acide formique sur **V-B** pour donner **V-Ja** nécessite  $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , pour obtenir **V-Jb**  $2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , celle sur **V-C** libre  $-6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour donner **V-**



Fonctionnelle: @b97xd  
 Base:  
 Co Def2TZVP  
 H, H 6-311+G\*\*  
 C, H, N, O, P 6-  
 31G\*  
 SMD dioxane  
 ΔG en kcal.mol<sup>-1</sup>

Schéma 5.13 – Espèces stables menant à la décarboxylation d'un ligand formate assisté par une autre molécule d'acide formique

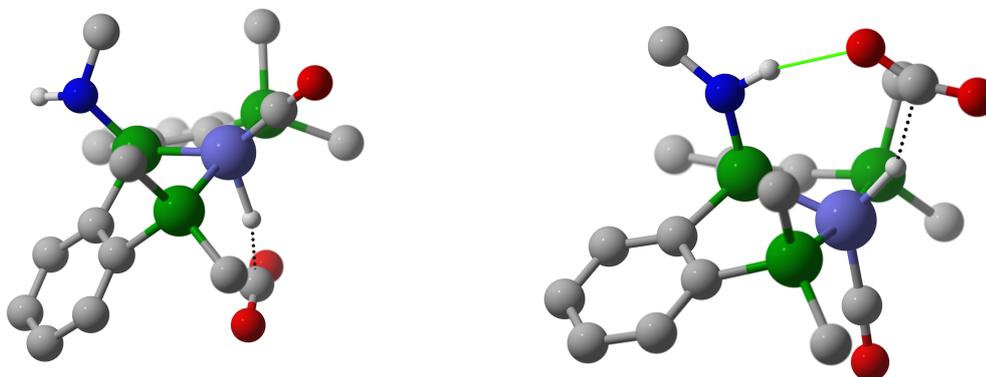


Figure 5.5 – États de transition de décarboxylation

Les liaisons créées et cassées dans les états de transition sont représentées par des pointillés. Les liaisons hydrogène sont représentées par un trait vert.

**Ka** et  $-1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour obtenir **V-Kb**. Les états de transition associés à ces espèces sont en cours de calcul au laboratoire.

## 5.6 Conclusion

Nous avons décrit ici le premier système catalytique basé sur du cobalt capable de déshydrogéner l'acide formique. L'espèce active de la catalyse est le complexe **V-4** qui déshydrogène l'acide formique dans le dioxane avec un bon TON et TOF de 510 et  $3250 \text{ h}^{-1}$ . Le complexe **V-4** présente une meilleure activité et stabilité que **V-3**.

La concentration de l'acide formique semble avoir une influence sur l'activité catalytique de **V-3**. En particulier, une plus faible concentration entraîne une diminution de la stabilité du complexe. Il serait intéressant de savoir si cette tendance est aussi observée avec l'espèce active **V-4**. Si le même phénomène est observé, un nouveau montage sera envisagé pour garder constante la concentration en acide formique dans le milieu réactionnel. Le ballon utilisé (voir Schéma 5.6) sera remplacé par un ballon bicol avec une entrée raccordée à une seringue montée sur un pousse-seringue afin de contrôler précisément l'ajout d'acide formique pour que la quantité d'acide formique en solution ne varie pas.

Des calculs DFT ont permis de proposer un mécanisme de cette réaction de déshydrogénation. D'autres calculs sont en cours afin de le valider et d'envisager d'autres chemins réactionnels. Lors de ces calculs, nous avons pu mettre en évidence que le ligand est participatif grâce à des liaisons hydrogène. En effet, lorsqu'un état de transition est calculé sans liaison hydrogène avec l'aminophosphine celui-ci est trop haut en énergie.

De plus, la diminution de l'activité observée lors d'une diminution de la concentration en acide formique dans le milieu réactionnel pourrait s'expliquer par le passage par des intermédiaires où plusieurs molécules d'acide formique sont nécessaires.

## 5.7 Bibliographie

1. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Homogeneous Cobalt Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.
2. C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller, Catalytic hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonates with a well-defined cobalt dihydrogen complex, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 72-75.
3. M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan, A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> under ambient conditions, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11533-11536.
4. Y. M. Badiei, W. H. Wang, J. F. Hull, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, Y. Himeda, E. Fujita, Cp\*Co(III) catalysts with proton-responsive ligands for carbon dioxide hydrogenation in aqueous media, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12576-12586.
5. A. Z. Spentzos, C. L. Barnes, W. H. Bernskoetter, Effective Pincer Cobalt Pre-catalysts for Lewis Acid Assisted CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8225-8233.
6. K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols, *Chem. Rev.* **2017**, 372-433.
7. Z. Wang, S. M. Lu, J. Li, J. Wang, C. Li, Unprecedentedly High Formic Acid Dehydrogenation Activity on an Iridium Complex with an N,N'-Diimine Ligand in Water, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12592-12595.
8. G. A. Filonenko, R. Van Putten, E. N. Schulpen, E. J. Hensen, E. A. Pidko, Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formates using a ruthenium PNP-pincer catalyst, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1526-1530.
9. N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, A new Cu-based system for formic acid dehydrogenation, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61514-61517.
10. T. W. Myers, L. A. Berben, Aluminium-ligand cooperation promotes selective dehydrogenation of formic acid to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771-2777.

11. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.
12. H. Ge, Y. Jing, X. Yang, Computational Design of Cobalt Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide and Dehydrogenation of Formic Acid, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12179-12184.
13. J. M. Whitfield, S. F. Watkins, G. B. Tupper, W. H. Baddley, Preparation and crystal structure of trans-carbonylhydridotris(triphenylphosphine)cobalt(I): A quantitative assessment of trigonal bipyramidal geometry, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1977**, *1*, 407-413.
14. V. M. Krishnan, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, Preparation and reactivity of a square-planar PNP cobalt(II)-hydrido complex: isolation of the first {Co-NO}-hydride, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1435-1441.
15. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
16. F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
17. F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
18. A. D. McLean, G. S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z = 11-18$ , *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
19. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
20. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
21. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
22. P. C. Hariharan, J. A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.

23. P. Hariharan, J. Pople, Accuracy of AHn equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209-214.
24. M. S. Gordon, The isomers of silacyclopropane, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163-168.
25. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
26. R. C. Binning, L. A. Curtiss, Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206-1216.
27. J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016-5021.
28. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, 6-31G \* basis set for atoms K through Zn, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223-1229.
29. V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, 6-31G\* basis set for third-row atoms, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976-984.
30. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.
31. J. H. Barnard, C. Wang, N. G. Berry, J. Xiao, Long-range metal-ligand bifunctional catalysis: Cyclometallated iridium catalysts for the mild and rapid dehydrogenation of formic acid, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1234-1244.

## Quatrième partie

### Conclusion



---

## Chapitre 6

### Conclusion générale

---



## 6.1 Conclusion générale

Dans le chapitre introductif nous avons vu l'importance de maîtriser les réactions impliquant du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{CO}$ , du méthanol, de l'acide formique et de l'hydrogène. En effet, le réchauffement climatique observé actuellement a pour cause directe l'augmentation du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère qui est due à l'utilisation massive de ressources fossiles carbonées. Cependant comme l'ont écrit Goeppert, Prakash et Olah dans l'Actualité Chimique : "Nous ne sommes pas à vrai dire en face d'une crise énergétique. [...] Le Soleil délivre chaque heure sur la Terre l'équivalent de l'énergie consommée par l'humanité entière en une année. Plutôt qu'un problème énergétique, nous avons un problème de collecte et de stockage de l'énergie."<sup>1</sup> L'hydrogène est de plus en plus considéré comme un moyen de stockage de l'énergie efficace : il peut être obtenu de façon renouvelable grâce à l'électrolyse de l'eau et son utilisation dans une pile à combustible permet de récupérer l'énergie stockée. Le problème de l'hydrogène est que sa production par électrolyse de l'eau est encore chère et n'est pas compétitive avec la vaporéformage du gaz naturel.

Un autre problème se pose pour ce qui est du secteur du transport (rappelons qu'en Europe il représente 23.6 % des émissions de GES). L'hydrogène étant un gaz, son énergie volumique est très faible :  $0.003 \text{ kW h L}^{-1}$ . A titre de comparaison, le diesel a une énergie volumique de  $8.7 \text{ kW h L}^{-1}$ . Une solution envisagée est d'utiliser l'acide formique ( $1.8 \text{ kW h L}^{-1}$ ) et surtout le méthanol ( $4.4 \text{ kW h L}^{-1}$ ) comme stockage de l'hydrogène.

L'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  pourrait permettre d'obtenir du méthanol et de l'acide formique alors que la déshydrogénation de ces molécules régènerait l'hydrogène. Il est donc important de maîtriser au mieux ces réactions qui ne se produisent qu'en présence d'un catalyseur. Une autre réaction a été étudiée : la dismutation de l'acide formique qui permet d'obtenir du méthanol. Cette thèse s'est donc concentrée sur l'étude et le développement de nouveaux complexes qui sont capables d'activer ces petites molécules, et sur le développement d'un savoir fondamental sur ces complexes.

Dans ce but, nous avons développé des nouveaux ligands. Dans les chapitres 2 et 3 nous avons étudié deux ligands en s'inspirant de la triphos qui est largement utilisée pour coordiner des complexes actifs en catalyse d'hydrogénation et de déshydrogénation (Schéma 6.1).<sup>2-4</sup> Ces deux ligands ont pu être complexés à des métaux de transition : Fe (II), Co (II) et Cu (I).

---

1. Actualité Chimique, *Actual. Chim.* **2013**.

2. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.

3. S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502.

4. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.

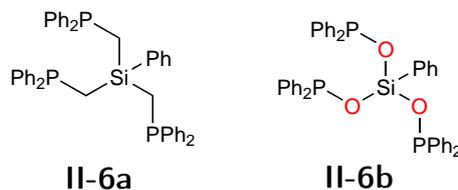


Schéma 6.1 – Synthèse des ligands **II-6a** et **II-6b**

Les complexes ainsi formés se sont montrés actifs en hydroboration du CO<sub>2</sub>. Cependant le ligand **II-6b** s'est révélé sensible à la température c'est pourquoi la suite s'est concentrée sur le ligand **II-6a**.

Nous avons choisi de greffer ce ligand sur silice afin d'immobiliser le complexe de ruthénium correspondant. En effet, le complexe [Ru(triphos)(TMM)] est un des seuls à s'être montré actif en catalyse de dismutation de l'acide formique.<sup>5</sup> Afin de diminuer le coût de la catalyse le greffage a été envisagé. Des premiers tests catalytiques ont été effectués avec le complexe greffé qui s'est révélé capable de dismuter l'acide formique, bien que les rendements soient encore faibles.

Dans une deuxième partie nous avons élaboré un autre ligand avec des propriétés participatives (Schéma 6.2). En effet, nombreux sont les complexes coordonnés par des ligands participatifs capables de promouvoir des réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation.<sup>6-10</sup>

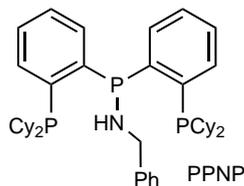


Schéma 6.2 – Ligand **IV-1**

Nous avons tout d'abord choisi d'étudier la complexation de ce ligand sur du

5. S. Savourey, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466-10470.

6. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.

7. Y. Pan, C. L. Pan, Y. Zhang, H. Li, S. Min, X. Guo, B. Zheng, H. Chen, A. Anders, Z. Lai, J. Zheng, K. W. Huang, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1357-1360.

8. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladioli, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.

9. E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162-14166.

10. M. Anderez-Fernandez, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.

cuivre(I). Nous avons réussi, en utilisant la participation du ligand, à activer  $H_2$  et à synthétiser deux espèces hydrure de cuivre.

Enfin, dans le dernier chapitre nous nous sommes servis de ce ligand pour coordiner un complexe qui est le premier basé sur du cobalt à s'être révélé actif en catalyse de déshydrogénation de l'acide formique. Nous avons aussi réussi à identifier l'espèce active capable d'effectuer cette déshydrogénation : un complexe hydrure de cobalt(I) carbonyle coordonné par **IV-1**

## 6.2 Perspectives

Dans la première partie, une optimisation des conditions catalytiques de la dismutation de l'acide formique doit être menée pour obtenir un rendement maximal en méthanol avec le complexe de ruthénium greffé (Schéma 6.3).

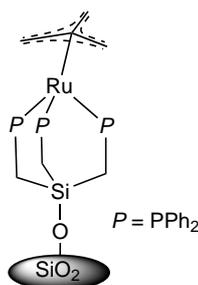


Schéma 6.3 – Complexe de ruthénium greffé

Une fois les conditions optimales trouvées nous nous efforcerons de tester le recyclage de ce complexe. Nous évaluerons alors le relargage du complexe greffé en solution. Si nécessaire nous envisagerons une modification structurale du ligand afin d'augmenter son attache à la silice, et ce sans modifier la coordination sur la ruthénium qui est primordiale pour la catalyse (Schéma 6.4).

Le ligand triphos coordonné sur un complexe de cobalt s'est révélé actif en hydrogénation du  $CO_2$  en méthanol.<sup>4</sup> Il serait intéressant d'utiliser le ligand greffé que nous avons synthétisé pour coordiner du cobalt et évaluer l'activité du complexe ainsi formé en hydrogénation du  $CO_2$ .

Dans le chapitre 4, nous n'avons pas réussi à synthétiser un hydrure de cuivre terminal. Cependant, le groupe de Bertrand a pu obtenir un cuivre hydrure terminal en solution mais pas en phase solide. Limiter la dimérisation apparaît comme une solu-

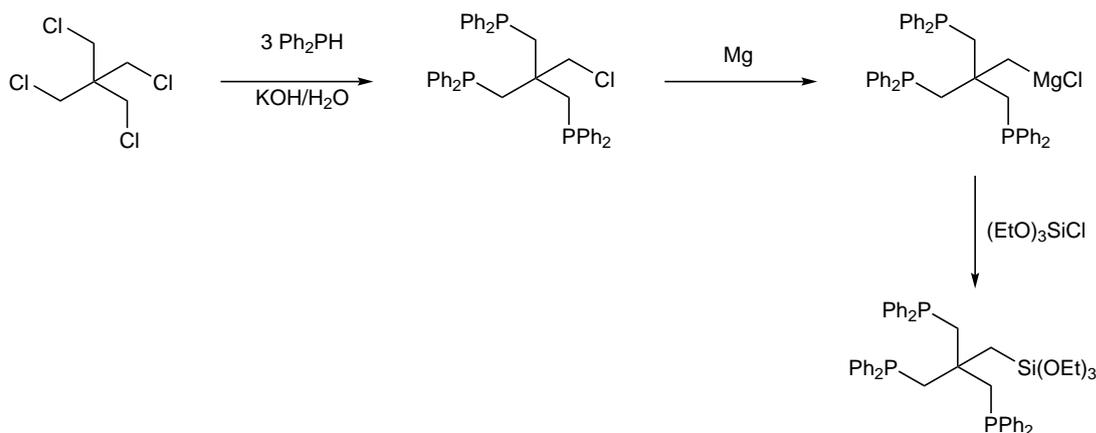


Schéma 6.4 – Proposition d'une voie de synthèse pour un nouveau ligand<sup>11</sup>

tion efficace pour obtenir des hydrures de cuivre terminaux.<sup>12</sup> Le groupe de Sollogoub synthétise actuellement des ligands NHC liés à des cyclodextrines (Schéma 6.5).<sup>13</sup>

Du cuivre pourrait être complexé par ce type de ligand et par activation de H<sub>2</sub>, ou d'autres méthodes classiques de synthèses de cuivre hydrure (utilisation de super hydrures, de silanes ou de boranes), un cuivre hydrure monomérique pourrait être synthétisé car une dimérisation est impossible dans ce cas.

La synthèse d'un hydrure monomérique permettrait de confirmer que ce sont bien des intermédiaires possibles lors des catalyses d'hydrogénation de liaisons C=O comme c'est postulé pour l'instant.<sup>2,14</sup>

De plus, le cuivre est un bon métal en catalyse hétérogène d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> mais les activités observés avec des catalyseurs homogènes à base de cuivre sont assez faibles, avec des TOF de l'ordre de la dizaine pour l'hydrogénation et la déshydrogénation de l'acide formique.<sup>2,15,16</sup> Il n'y a pas encore d'étude indiquant quelle est l'étape limitante du mécanisme. Dans le cas de l'hydrogénation, comme de la déshydrogénation il est possible que ce soit la formation de l'hydrure de cuivre. Des études mécanistiques sont donc nécessaires pour mieux comprendre pourquoi ces catalyses sont limitées.

Le ligand **IV-1** s'est révélé efficace lorsqu'il était complexé à du cobalt pour déshydrogéner l'acide formique. Toutefois, sa stabilité est moyenne avec des TON de l'ordre

12. E. A. Romero, P. M. Olsen, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, M. Gembicky, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4024-4027.

13. M. Guitet, P. Zhang, F. Marcelo, C. Tugny, J. Jiménez-Barbero, O. Buriez, C. Amatore, V. Mouriès-Mansuy, J. P. Goddard, L. Fensterbank, Y. Zhang, S. Roland, M. Ménand, M. Sollogoub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7213-7218.

14. J. X. Chen, J. F. Daeuble, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2153-2166.

15. N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61514-61517.

16. R. Watari, Y. Kayaki, S.-i. Hirano, N. Matsumoto, T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 1369-1373.

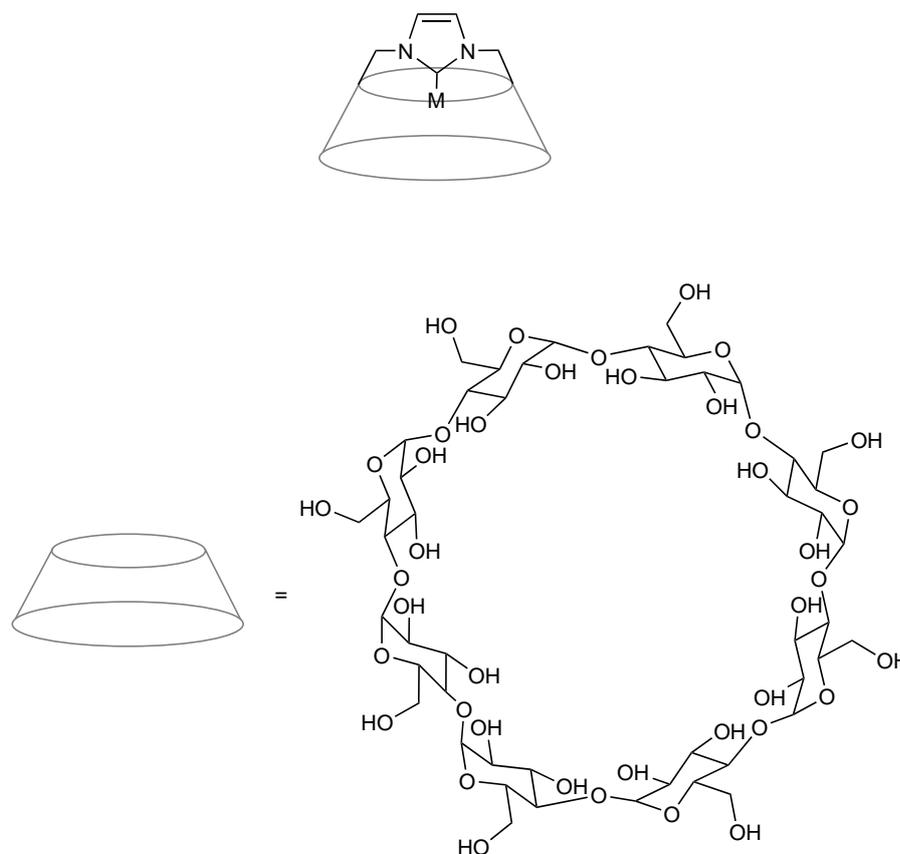


Schéma 6.5 – NHC lié à une cyclodextrine synthétisé par le groupe de Sollogoub<sup>13</sup>

de la centaine alors que les TOF sont de l'ordre du millier. Il semblerait aussi qu'une concentration plus faible d'acide formique diminue l'activité du complexe **V-4**. Il est possible que lorsque la concentration en acide formique baisse au cours de la réaction le catalyseur se dégrade petit à petit et perde son activité catalytique. Une réaction en flux permettrait de savoir si la stabilité et l'activité de **V-4** augmenterait avec une quantité d'acide formique constante.

De plus, le catalyseur non noble le plus efficace est basé sur du fer et un ligand macho : **I-6**.<sup>6</sup> Il serait alors intéressant de coordonner ce ligand macho sur du cobalt pour savoir si la même efficacité est observée qu'avec le ligand **IV-1**. La liaison NH de **IV-1** semblait nécessaire à la catalyse. La liaison NH du ligand macho pourrait se révéler efficace mais il se peut que celle-ci soit trop près du centre métallique pour avoir une influence bénéfique.

Une étude de la coordination du ligand **IV-1** sur du fer et des effets en catalyse serait aussi intéressante car ce métal est particulièrement efficace en catalyse de déshydrogénation de l'acide formique.

De plus, toujours dans une optique de diminuer les coûts le ligand **IV-1** pourrait être greffé sur un support. Si l'étude en flux est concluante et donne de bons résultats, greffer le catalyseur permettrait d'obtenir un système intéressant d'un point de vue industriel. Un éventuel greffage devra prendre en compte la participation du ligand et ne pas bloquer la coopération métal-ligand.

Enfin, les transformations liées au CO n'ont pas été étudiées dans cette thèse. Pourtant nous avons vu dans l'introduction que ce gaz et plus particulièrement le syngas sont des pierres angulaires de l'industrie chimique actuellement. L'acide formique pourrait être une source d'hydrogène par décarboxylation et une source de CO par décarbonylation (Schéma 6.6). Des travaux sont en cours pour étudier ces réactions au laboratoire.

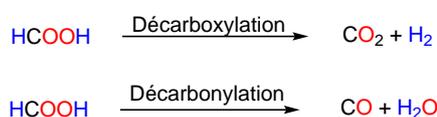


Schéma 6.6 – Réactions de décarboxylation et de décarbonylation de l'acide formique

## 6.3 Bibliographie

1. Actualité Chimique, Où en sommes-nous ? La chimie relève les défis, *Actual. Chim.* **2013**.
2. C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel, A Molecular Copper Catalyst for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formate, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5301-5305.
3. S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502.
4. J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Homogeneous Cobalt Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.
5. S. Savourey, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, Efficient disproportionation of formic acid to methanol using molecular ruthenium catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10466-10470.
6. E. A. Bielinski, P. O. Lagaditis, Y. Zhang, B. Q. Mercado, C. Würtele, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, S. Schneider, Lewis acid-assisted formic acid dehydrogenation using a pincer-supported iron catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234-10237.

7. Y. Pan, C. L. Pan, Y. Zhang, H. Li, S. Min, X. Guo, B. Zheng, H. Chen, A. Anders, Z. Lai, J. Zheng, K. W. Huang, Selective hydrogen generation from formic acid with well-defined complexes of ruthenium and phosphorus-nitrogen PN<sub>3</sub>-pincer ligand, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1357-1360.
8. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladioli, M. Beller, Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.
9. E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, Selective hydrogen production from methanol with a defined Iron pincer catalyst under mild conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162-14166.
10. M. Anderez-Fernandez, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, A Stable Manganese Pincer Catalyst for the Selective Dehydrogenation of Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.
11. E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik, A Simple Synthesis and Some Synthetic Applications of Substituted Phosphide and Phosphinite Anions, *Synthesis* **1986**, *1986*, 198-208.
12. E. A. Romero, P. M. Olsen, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, M. Gembicky, G. Bertrand, Spectroscopic Evidence for a Monomeric Copper(I) Hydride and Crystallographic Characterization of a Monomeric Silver(I) Hydride, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4024-4027.
13. M. Guitet, P. Zhang, F. Marcelo, C. Tugny, J. Jiménez-Barbero, O. Buriez, C. Amatore, V. Mouriès-Mansuy, J. P. Goddard, L. Fensterbank, Y. Zhang, S. Roland, M. Ménand, M. Sollogoub, NHC-capped cyclodextrins (ICyDs): Insulated metal complexes, commutable multicoordination sphere, and cavity-dependent catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7213-7218.
14. J. X. Chen, J. F. Daeuble, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, Highly chemoselective catalytic hydrogenation of unsaturated ketones and aldehydes to unsaturated alcohols using phosphine-stabilized copper(I) hydride complexes, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2153-2166.
15. N. Scotti, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria, A new Cu-based system for formic acid dehydrogenation, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61514-61517.

16. R. Watari, Y. Kayaki, S.-i. Hirano, N. Matsumoto, T. Ikariya, Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formate Catalyzed by a Copper/1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene System, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 1369-1373.

# Cinquième partie

## Annexes



---

## Chapitre 7

### Synthèse et analyses des composés décrits

---



## 7.1 Généralités

Toutes les manipulations ont été effectuées à l'abri de l'air et de l'humidité grâce à des méthodes de Schlenk classiques et à une boîte à gants. Les solvants non deutérés utilisés ont été séchés sur sodium/benzophénone ou CaH<sub>2</sub> puis distillé et stockés en boîte à gants sur tamis moléculaire. Les solvants deutérés C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF-D<sub>8</sub> et toluène-D<sub>8</sub> ont été rentrés tels quels en boîte à gants et séchés sur tamis pendant une semaine avant utilisation. Le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et le CD<sub>3</sub>CN ont été séchés sur CaH<sub>2</sub> puis distillé et stocké en boîte à gants sur tamis moléculaire. Les produits commerciaux ont été, si nécessaire, séchés et dégazés avant utilisation. **II-6a**,<sup>1</sup> (EtO)SiCl<sub>3</sub>, CuOtBu<sup>2</sup> et KHB(OiPr)<sub>3</sub> ont été synthétisés selon des procédures de la littérature.

### Spectroscopie RMN

Les analyses RMN ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker DPX 200 MHz ou un Bruker DPX 500 MHz. Les déplacements chimiques pour les spectres <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H sont référencés par rapport au pic de solvant non-deutééré résiduel. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz, en utilisant les abréviations suivantes pour décrire les pics des spectres : s singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet, m multiplet.

### Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées par la société MEDAC Ltd., située en Angleterre.

### ICP-MS

Les analyses ICPMS ont été faites sur un iCAP Q (Thermo Scientific) par le LIONS (Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire) au CEA Saclay. Les échantillons sont ionisés à l'aide d'une torche au plasma puis sont analysés par spectrométrie de masse.

---

1. F. Neumeyer, M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3, 6075-6078.  
2. T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 658-659.

## 7.2 Synthèse des composés du chapitre 2

### Synthèse de **II-6b** $\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3$

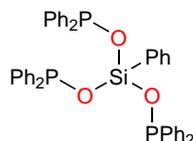


Schéma 7.1 – **II-6b**  $\text{PhSi}(\text{OPPh}_2)_3$

De l'oxyde de diphénylphosphine  $\text{Ph}_2\text{HPO}$  (230 mg, 1.1 mmol), de la triéthylamine  $\text{NEt}_3$  (175  $\mu\text{l}$ , 1.2 mmol), du phényltrichlorosilane  $\text{PhSiCl}_3$  (60  $\mu\text{l}$ , 0.37 mmol) et du toluène (5 ml) sont introduits dans un ballon. Après 5 h à température ambiante, le sel  $(\text{HNEt}_3)\text{Cl}$  a été filtré sur fritté et lavé avec 5 ml de diéther. Le filtrat est récupéré et les solvants sont évaporés sous vide pour donner **II-6b** avec un bon rendement (huile incolore, 228 mg, 88 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{THF}-\text{D}_8$ ):  $\delta$  100.93  $^1\text{H}$ -NMR ( 200.2 MHz,  $\text{THF}-\text{D}_8$ ):  $\delta$  7.63–7.27 (m, 35 H, aromatiques)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 50.3 MHz,  $\text{THF}-\text{D}_8$ ):  $\delta$  144.04 (d,  $^1J_{\text{P}} = 23$  Hz,  $\text{C}_i$  PPh) 135.17 (s,  $\text{C}_{m,o}$  SiPh) 131.45 (s,  $\text{C}_p$  SiPh) 129.70 (s,  $\text{C}_p$  PPh) 128.46 (s,  $\text{C}_{m,o}$  SiPh) 130.67–128.46 (m,  $\text{C}_{m,o}$  PPh)

### Synthèse de **II-7a** $[\text{Co}(\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Cl}_2]$

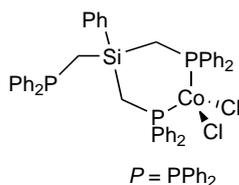


Schéma 7.2 – **II-7a**  $[\text{Co}(\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Cl}_2]$

Une solution de **II-6a** ( $0.014 \text{ mol L}^{-1}$ ) dans du THF (10 ml) a été ajoutée sur du  $\text{CoCl}_2$  (15 mg, 0.12 mmol) et laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Le THF a été évaporé sous pression réduite et la poudre bleue obtenue a été lavée avec du pentane ( $3 \times 5 \text{ ml}$ ) puis séchée sous vide pour donner **II-7a** (solide bleu, 56 mg, 49 %). Des cristaux de **II-7a** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de **II-7a** dans du THF.

$^1\text{H}$ -NMR ( 200.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  18.2 (s,  $W_{1/2} = 36$  Hz, 1 H) 17.1 (s,  $W_{1/2} = 48$  Hz, 1 H) 13.9 (s,  $W_{1/2} = 63$  Hz, 18 H) 8.4–7.6 (br.m, 15 H) 2.3 (s,  $W_{1/2} = 295$  Hz, 6 H)

## Synthèse de **II-7b** [Co(PhSi(OPPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]

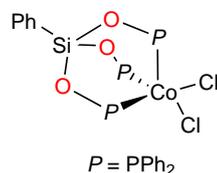


Schéma 7.3 – **II-8b** [Fe(PhSi(OPPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)][OTf]<sub>2</sub>

Une solution de **II-6b** (0.023 mol L<sup>-1</sup>) dans du THF (10 ml) a été ajoutée sur du CoCl<sub>2</sub> (25 mg, 0.20 mmol) et laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Le THF a été évaporé sous pression réduite et la poudre rouge obtenue a été lavée avec du diéthyl éther (3 × 5 ml) et du pentane (3 × 5 ml) puis séchée sous vide pour donner **II-7b** (solide rouge, 60 mg, 36 %). Des cristaux de **II-7b** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de **II-7b** dans du dichlorométhane.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 11.1 (s, W1/2 = 390 Hz 12 H) 7.8–7.2 (m, 23 H)

## Synthèse de **II-8a** [Fe(PhSi(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)][OTf]<sub>2</sub>

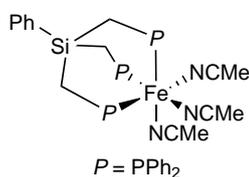


Schéma 7.4 – **II-8a** [Fe(PhSi(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)][OTf]<sub>2</sub>

Une solution de **II-6a** (0.02 mol L<sup>-1</sup>) dans de l'acétonitrile (10 ml) a été ajoutée sur du Fe(OTf)<sub>2</sub> (65 mg, 0.18 mmol) et laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. L'acétonitrile a été évaporé sous pression réduite et la poudre rouge obtenue a été lavée avec du pentane (3 × 5 ml) puis séchée sous vide pour donner **II-8a** (solide rouge, 117 mg, 55 %). Des aiguilles cristallines rouges ont été obtenues par diffusion lente de diéthyl éther dans un solution saturée de **II-8a** dans de l'acétonitrile.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200.2 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 7.80–7.54 (m, 35 H) 2.06 (m, 6 H) 1.94 (signaux de CH<sub>3</sub>CN) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 30.2 (s) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( 50.3 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 134.5 (s) 134.3 (s) 134.1 (s) 133.8 (s) 132.0 (q, J = 2.9 Hz) 131.4 (s) 130.6 (s) 128.9 (q, J = 3.1 Hz) 128.6 (s) 5.8 (m, CH<sub>2</sub>)

## Synthèse de **II-8b** [Fe(PhSi(OPPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[OTf]<sub>2</sub>

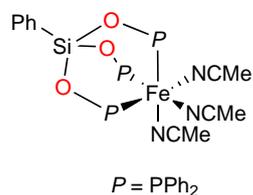


Schéma 7.5 – **II-8b** [Fe(PhSi(OPPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>[OTf]<sub>2</sub>

Une solution de **II-6b** (0.03 mol L<sup>-1</sup>) dans de l'acétonitrile (10 ml) a été ajoutée sur du Fe(OTf)<sub>2</sub> (100 mg, 0.28 mmol) et laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. L'acétonitrile a été évaporé sous pression réduite et la poudre orange obtenue a été lavée avec du diéthyl éther (3 × 5 ml) et du pentane (3 × 5 ml) puis séchée sous vide pour donner **II-8b** (solide orange, 172 mg, 52 %). Des cristaux orange ont été obtenus par diffusion lente de diéthyl éther dans un solution saturée de **II-8b** dans de l'acétonitrile.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200.2 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 8.45 (m, 1 H) 7.90 (m, 4 H) 7.51 (m, 8 H) 7.28 (m, 23 H) 1.94 (signaux de CH<sub>3</sub>CN) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ 147.9 (s) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( 50.3 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 135.4 (s, *C<sub>m,o</sub>*, SiPh) 134.9 (s, *C<sub>p</sub>*, SiPh) 133.8 (s, *C<sub>i</sub>*, SiPh) 133.2 (s, *C<sub>i</sub>*, PPh) 131.1 (s, *C<sub>p</sub>*, PPh) 129.5 (d, J = 7.5 Hz, *C<sub>m,o</sub>*, PPh) 129.4 (d, J = 7.5 Hz, *C<sub>m,o</sub>*, PPh) 128.7 (d, J = 7 Hz, *C<sub>m,o</sub>*, PPh) 128.6 (d, J = 7.5 Hz, *C<sub>m,o</sub>*, PPh)

## Synthèse de **II-9a** [Cu(PhSiCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Br

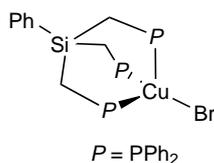


Schéma 7.6 – **II-9a** [Cu(PhSiCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Br

Une solution de **II-6a** (0.014 mol L<sup>-1</sup>) dans du THF (10 ml) a été ajoutée sur du CuBr (17 mg, 0.12 mmol) et laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Le THF a été évaporé jusqu'à ce qu'il reste environ 3 ml de solution et du pentane (6 ml) a été ajouté afin que **II-9a** précipite. Celui-ci a été isolé par filtration avec un bon rendement (solide blanc, 77 mg, 76 %). Des cristaux de **II-9a** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de **II-9a** dans du THF.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200.2 MHz,  $\text{THF-D}_8$ ):  $\delta$  7.67–7.08 (m, 35 H) 1.71 (s, 6 H)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  137.0 (br.s,  $\text{W1/2} = 30$  Hz, *Ci* PPh) 136.2 (d,  $^3J_{\text{P}} = 7$  Hz, *Ci* SiPh) 133.4 (s, *Cm,o* SiPh) 131.5 (d,  $J_{\text{P}} = 11$  Hz, *Cm,o* PPh) 131.4 (d,  $J_{\text{P}} = 11$  Hz, *Cm,o* PPh) 130.4 (s, *Cp* SiPh) 129.3 (s, *Cp* PPh) 128.5 (s, *Cm,o* SiPh) 128.4 (d,  $J_{\text{P}} = 6.3$  Hz, *Cm,o* PPh) 128.3 (d,  $J_{\text{P}} = 6.3$  Hz, *Cm,o* PPh) 8.33 (s,  $\text{CH}_2$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -33 (d,  $^1J_{6329\text{Cu}} \sim 840$  Hz,  $^1J_{6529\text{Cu}} \sim 900$  Hz)

## Synthèse de II-9b [ $\text{Cu}(\text{PhSiOPPh}_{23})\text{I}$ ]

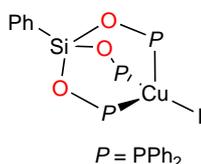


Schéma 7.7 – **II-9b** [ $\text{Cu}(\text{PhSiOPPh}_{23})\text{I}$ ]

Une solution de **II-6b** ( $0.021 \text{ mol L}^{-1}$ ) dans du THF (10 ml) a été ajoutée sur du  $\text{CuI}$  (30 mg, 0.16 mmol) et laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Le THF a été évaporé jusqu'à ce qu'il reste environ 3 ml de solution et du pentane (6 ml) a été ajouté afin que **II-9b** précipite. Celui-ci a été isolé par filtration avec un bon rendement (solide blanc, 125 mg, 88 %). Des cristaux incolores ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de **II-9b**.

$^1\text{H-NMR}$  ( 200.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.02–7.99 (m, 2 H) 7.70–7.49 (m, 17 H) 7.19–7.03 (m, 16 H)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  137.2 (br.s,  $\text{W1/2} = 33$  Hz, *Ci* PPh) 134.4 (s, *Cm,o* SiPh) 128.6 (s, *Cm,o* SiPh) 132.6 (s, *Cp* SiPh) 130.2 (s, *Cp* PPh) 129.3 (d,  $J_{\text{P}} = 13$  Hz, *Cm,o* PPh) 129.2 (d,  $J_{\text{P}} = 13$  Hz, *Cm,o* PPh) 128.3 (d,  $J_{\text{P}} = 6.9$  Hz, *Cm,o* PPh) 128.2 (d,  $J_{\text{P}} = 6.9$  Hz, *Cm,o* PPh) 126.3 (s, *Ci* SiPh)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  80 (m,  $^1J_{\text{Cu}} \sim 860$  Hz)

## Synthèse de II-9c [ $\text{Cu}(\text{PhSiOPPh}_{23})\text{Br}$ ]

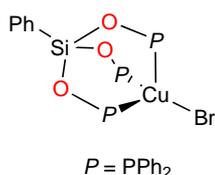


Schéma 7.8 – **II-9c** [ $\text{Cu}(\text{PhSiOPPh}_{23})\text{Br}$ ]

Une solution de **II-6b** ( $0.015 \text{ mol L}^{-1}$ ) dans du THF (10 ml) a été ajoutée sur du CuBr (20 mg, 0.14 mmol) et laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Le THF a été évaporé jusqu'à ce qu'il reste environ 3 ml de solution et du pentane (6 ml) a été ajouté afin que **II-9c** précipite. Celui-ci a été isolé par filtration avec un bon rendement (solide blanc, 98 mg, 82 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200.2 MHz, THF- $\text{D}_8$ ):  $\delta$  8.05–8.02 (m, 2 H) 7.69–7.57 (m, 17 H) 7.13–7.02 (m, 16 H)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81.0 MHz, THF- $\text{D}_8$ ):  $\delta$  81 (very broad singlet)

## 7.3 Synthèse des composés du chapitre 3

### Synthèse de **III-1** $\text{EtOSi}(\text{OPPh}_2)_3$

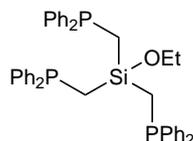


Schéma 7.9 – **III-1**  $\text{EtOSi}(\text{OPPh}_2)_3$

704 mg de  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$  (2.1 mmol) sont dissous dans 20 ml de toluène. Cette solution est refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ , une solution de 126 mg (0.7 mmol) de  $(\text{EtO})\text{SiCl}_3$  dans 2 ml de pentane est ajoutée goutte à goutte. Après 15 min à  $-78^\circ\text{C}$ , le bain de carboglace est retiré. La solution est laissée à agiter à température ambiante pendant 2 h. 2 ml d'eau sont ajoutés et le toluène est récupéré par décantation puis séché sur  $\text{MgSO}_4$ . La suspension est filtrée puis le toluène est évaporé pour donner 194.8 mg d'une huile composée à 95 % de **III-1** (0.28 mmol, 13 % de rendement).

Attention la quantité molaire de  $(\text{EtO})\text{SiCl}_3$  a été calculée comme si ce produit était pur mais il s'agissait en fait d'un mélange de  $(\text{EtO})\text{SiCl}_3$  et  $(\text{EtO})_2\text{SiCl}_2$ .

### Greffage de $\text{EtOSi}(\text{OPPh}_2)_3$ sur silice et complexation

L'huile obtenue précédemment (194.8 mg dont 185.5 mg de **III-1**) a été mélangée avec 1.92 g de silice, préalablement séchée, dans 25 ml de toluène. La solution est agitée à  $60^\circ\text{C}$  pendant 20 h. Un aliquot du surnageant est alors prélevé pour être analysé en RMN  $^1\text{H}$ . D'après le spectre RMN, 98 % du ligand a été greffé (intégration effectuée par rapport à  $\text{Ph}_2\text{PMe}$  restant). La suspension a alors été filtrée et rincée avec 2 fois 5 ml de toluène. Le filtrat a été récupéré et conservé pour être analysé en ICP-MS (solution 1).

La poudre obtenue est à nouveau mise en suspension dans 25 ml de toluène et 101.2 mg de  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{méthylallyle})_2]$  sont ajoutés. La solution est agitée pendant 20 h à 100 °C. La suspension est alors filtrée pour donner une poudre marron qui est rincée avec 2 fois 5 ml de toluène (solution 2) et 2 fois 5 ml de THF (solution 3). La poudre marron est alors séchée sous vide pendant une nuit et on obtient 2.08 g de poudre.

## Analyses par ICP-MS

Lorsque c'était nécessaire les solvants organiques ont été évaporés. Les poudres obtenues et la poudre de complexes greffés ont été dissoutes dans du  $\text{HNO}_3$  concentré (70 %). Les solutions obtenues ont été rediluées autant de fois que nécessaire pour obtenir des solutions avec des concentrations de l'ordre de 20 ppb. Pour analyser la quantité de phosphore, du  $\text{HNO}_3$  a été utilisé pour effectuer les dilutions successives alors que pour analyser le ruthénium du  $\text{HCl}$  a été utilisé.

## Expérience catalytique avec **III-3** $[(\text{EtOSi}(\text{OPPh}_2)_3)\text{Ru}]$ greffé

Ces expériences catalytiques ont été menées dans un tube RMN saphir pouvant supporter des hautes pression de  $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}_2$  et une haute température. 20 mg de **III-2** greffé (2.4  $\mu\text{mol}$ ), 180  $\mu\text{l}$  d'acide formique (4.8 mmol), 300  $\mu\text{l}$  de THF sont ajoutés dans ce tube. La réaction est mise à chauffer à 150 °C. La RMN  $^1\text{H}$  a permis de suivre la réaction.

## 7.4 Synthèse des composés du chapitre 4

### Synthèse de **IV-8** $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PCl}$

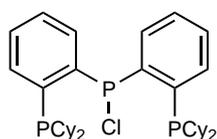


Schéma 7.10 – **IV-8**  $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PCl}$

2 g de (2-bromophényl)dicyclohexylphosphine (5.7 mmol) dans 15 ml de diéthyl éther est refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ . 2.5 ml d'une solution de n-BuLi dans l'hexane (2.5 mol  $\text{L}^{-1}$ , 6.3 mmol) est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel a été réchauffé à température ambiante et agité pendant 1 h. La suspension a été refroidie à  $-78^\circ\text{C}$  et 250  $\mu\text{L}$

de trichlorophosphine (2.9 mmol) dans une solution de 3 ml d'éther sont ajoutés. La solution est laissée à température ambiante pendant une nuit. La suspension est filtrée sur célite et le filtrat est récupéré. L'éther est évaporé sous vide pour donner une poudre jaune pâle de **IV-8** avec un rendement de 93 % (1.62 g, 2.6 mmol).

$^1\text{H-NMR}$  ( 200.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.95–7.15 (m) 2.29–1.01 (m)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  66.9 (t,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 263$  Hz) –13.2 (d,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 263$  Hz)

### Synthèse de **IV-1H** $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PNBz}$

1.62 g de **IV-8** est dissous dans 50 ml de toluène. 0.55 ml de triéthylamine (4 mmol) puis 0.3 ml (2.7 mmol) de benzylamine sont ajoutés et la solution est agitée pendant une nuit. La solution est filtrée et le toluène est évaporé sous vide pour obtenir une poudre beige de **IV-1H** avec un rendement de 69 % (1.25 g, 1.8 mmol).

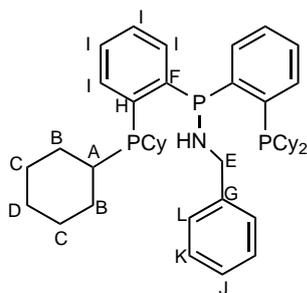


Schéma 7.11 – Attribution des signaux RMN

$^1\text{H-NMR}$  ( 200.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.55–7.13 (m) 4.27 (pseudo-triplet,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} \sim ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H) 2.21–1.28 (m, 45H)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  32.6 (dd,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 145$  Hz, 149 Hz) –12.6 (d,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 145$  Hz)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  27.0 (d,  $^4\text{J}_{\text{P}} = 5$  Hz, D) 27.7 (m, C) 30.5 (m, B) 34.8 (t,  $^1\text{J}_{\text{P}} = 17$  Hz, A) 52.3 (d,  $^2\text{J}_{\text{P}} = 18$  Hz, E) 126.9 (s, J) 127.7 (s, K) 128.4 (s, L) 132.4 (m, I) 140.3 (dd,  $^1\text{J}_{\text{P}} = 29$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{P}} = 19$  Hz, H) 142.8 (d,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 7$  Hz, G) 151.4 (m, F)

### Synthèse de **IV-1K** $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PNKBz}$

On mélange 9.5 mg de  $\text{PhCH}_2\text{K}$  et 50 mg de **IV-1H** (0.07 mmol). 15 ml d'éther sont condensés sur les poudres grâce à de l'azote liquide. La solution est laissée à revenir à température ambiante pendant 17 h. La suspension obtenue est ensuite filtrée pour obtenir un poudre jaune avec un rendement de 81 % (43.4 mg, 0.06 mmol)

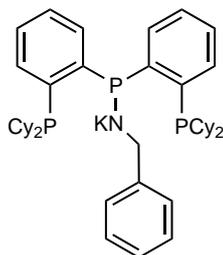


Schéma 7.12 – **IV-1K**  $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{PNKBz}$

$^1\text{H-NMR}$  ( 200.2 MHz,  $\text{THF-D}_8$ ):  $\delta$  7.46–7.04 (m) 4.01 (d,  $^3J_{\text{H-P}} = 11.4$  Hz) 2.05–1.08 (m)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  39.1 (t,  $^3J_{\text{P-P}} = 105$  Hz) –11.4 (d,  $^3J_{\text{P-P}} = 105$  Hz)

### Synthèse de **IV-9** $\text{ch}[(\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{PNBzCuI}]$

74.2 mg (0.11 mmol) de **IV-1H** et 19 mg de  $\text{CuI}$  (0.1 mmol) ont été dissous dans 5 ml de THF. La solution a été agitée pendant 1 h à température ambiante. Le THF a été évaporé sous vide pour obtenir une poudre jaune qui a été lavée deux fois avec 2 ml de pentane. Après séchage sous vide, **IV-9** a été obtenu avec un rendement de 95 % (82.9 mg, 0.095 mmol). Des cristaux orange de **IV-9** ont été obtenus par reflux d'une solution de **IV-9** dans le benzène.

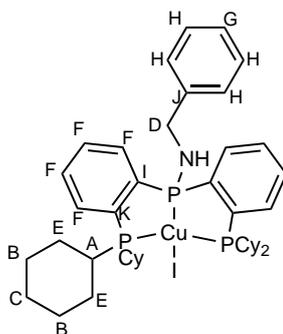


Schéma 7.13 – Attribution des signaux RMN

$^1\text{H-NMR}$  ( 200.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.87–7.19 (m, 14H) 4.10 (pseudo-triplet,  $^3J_{\text{H-P}} \sim ^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 2H) 2.43–1.10 (m, 45H)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  26.3 (t,  $^3J_{\text{P-P}} \sim 166$  Hz) 5.4 (s,  $W_{1/2} \sim 330$  Hz)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  26.4 (s, C) 26.6 (s, B) 27.3 (m, E) 28.7 (s, B) 29.3 (m, B) 32.5 (d,  $^1J_{\text{P}} = 15$  Hz, A) 35.0 (m, A) 50.9 (d,  $^2J_{\text{P}} = 20$  Hz, D) 127.3 (s, G) 128.5 (m, H) 130.9 (m, F) 138.2 (m, K) 141.4 (d,  $^1J_{\text{P}} = 11$  Hz J) 148.3 (m, I)

## Synthèse de IV-11 [(Cy<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>2</sub>PNBzCu]<sub>2</sub>

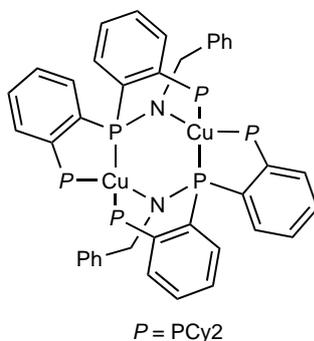


Schéma 7.14 – IV-11 IV-1Cu<sub>2</sub>

5 ml de THF ont été condensés sur 87.3 mg de **IV-9** (0.1 mmol) et 10 mg de KH (0.25 mmol) grâce à de l'azote liquide. La solution s'est réchauffée à température ambiante et a été agitée pendant une nuit. Le THF a été évaporé sous vide pour donner une poudre orange. Celle-ci a été solubilisée dans du diéthyl éther. La solution a été filtrée pour enlever les sels de potassium ; la poudre est rincée à l'éther jusqu'à ce qu'elle devienne grise. **IV-11** a été obtenu avec un rendement de 73 % (54.4 mg, 0.073 mmol). Des cristaux jaunes ont été obtenus par diffusion de pentane dans un solution de **IV-11** dans le THF.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7.77–6.57 (m) 5.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 25 Hz, 2 H) 3.01–0.26 (m, 44 H) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 56.3 (s, W<sub>1/2</sub> ~ 350 Hz) –3.7 (s, W<sub>1/2</sub> ~ 280 Hz) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( 125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 39.6–25.2 (m, Cy<sub>2</sub>P) 59.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18 Hz, NCH<sub>2</sub>) 156.7–124.1 (m)

## Synthèse de IV-12 [IV-1<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>H]

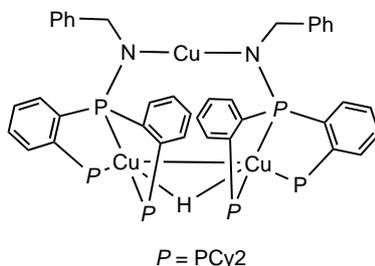


Schéma 7.15 – IV-12 [IV-1<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>H]

5 ml de THF ont été condensés sur 72.2 mg de **IV-9** (0.08 mmol) et 25 mg de tBuOK grâce à de l'azote liquide. La solution s'est réchauffée à température ambiante et a été

agitée pendant 1 h. Le THF a été évaporé sous vide pour donner une poudre orange. Celle-ci a été solubilisée dans du toluène et est mise au contact de 1 atm de H<sub>2</sub>. La solution est agitée 1 h à température ambiante. Le toluène est évaporé et la poudre orange obtenue est lavée deux fois avec 2 ml de pentane afin d'obtenir **IV-12** avec un rendement de 69 % (28.6 mg, 0.018 mmol). Des cristaux orange ont été obtenus par reflux d'une solution de **IV-12** dans le benzène.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 8.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 6.9 Hz, 2H) 7.63–6.88 (m) 4.62 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> ~ <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.9 Hz, 2H) 4.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> ~ <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.9 Hz, 2H) 2.39–0.48 (m, 44H) –1.98 (singulet large, W1/2 ~ 76 Hz, 1H) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 43.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 154 Hz) 10.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 154 Hz) –6.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 154 Hz) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( 125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 37.2–26.2 (m, C<sub>y2</sub>P) 55.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15 Hz, NCH<sub>2</sub>) 151.1–125.7 (m)

### Synthèse de **IV-14** (**IV-1H**)Cu<sub>3</sub>(OtBu)<sub>2</sub>

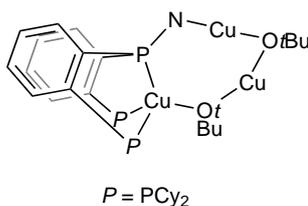


Schéma 7.16 – **IV-14** (**IV-1H**)Cu<sub>3</sub>(OtBu)<sub>2</sub>

11.2 mg de **IV-1H** et 6.7 mg de CuOtBu ont été dissous dans 400 µl. Après 5 min à température ambiante, **IV-14** est formé avec une conversion complète. Des cristaux orange de **IV-14** ont été obtenus en plaçant un solution saturée de **IV-14** dans l'éther plusieurs jours à –35 °C.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 8.08 (s, 2H) 7.43–7.04 (m) 4.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 9.8 Hz, 2H) 2.98–0.97 (m, 62H) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 27.2 (t, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 178 Hz) 2.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 178 Hz)

### Synthèse de **IV-15** (**IV-1H**)CuHBEt<sub>3</sub>

20 mg de **IV-9** (22.9 µmol) ont été dissous dans 400 µl de benzène et 23 µl de KHBET<sub>3</sub> ont été ajoutés (1 mol L<sup>-1</sup> dans le THF, 23 µmol). Après 5 min à température ambiante, le solvant est évaporé mais le milieu est laissé sous vide le minimum de temps afin que **IV-15** ne soit pas dégradé. Du benzène est de nouveau ajouté pour pouvoir analyser

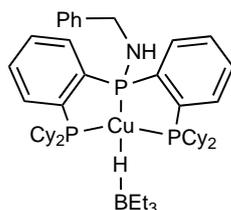


Schéma 7.17 – **IV-15 (IV-1H)CuHBEt<sub>3</sub>**

le composé en RMN, celle-ci indique une conversion totale. Des traces de THF sont toujours observées en RMN.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7.42–7.01 (m) 4.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> ~ <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz) 2.63–1.14 (m) –1.39 (singulet large, W1/2 ~ 32 Hz) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 34.4 (s, W1/2 ~ 613 Hz) 10.1 (s, W1/2 ~ 613 Hz) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( 125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 39.9–13.0 (m, Cy<sub>2</sub>P) 50.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19 Hz, NCH<sub>2</sub>) 147.9–126.3 (m)

### Tentative de synthèse de **IV-17 (IV-1H)CuHB(OiPr)<sub>3</sub>**

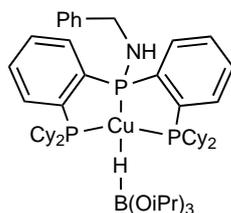


Schéma 7.18 – **IV-17 (IV-1H)CuHB(OiPr)<sub>3</sub>**

5.2 mg de **IV-9** (6 µl) ont été dissous dans 400 µl de benzène et 30 µl de KHB(OiPr)<sub>3</sub> ont été ajoutés (0.8 mol L<sup>-1</sup> dans le benzène, 24 µmol). Après 2 h à température ambiante, un nouvel hydrure est formé : **IV-17**.

<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR ( 200.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 8.24–7.06 (m) 4.85 (signal élargi) 4.54 (m) 1.80–1.07 (m) –1.39 (singulet large, W1/2 ~ 32 Hz) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 39.6 (s, W1/2 ~ 160 Hz) 18.4 (s, W1/2 ~ 450 Hz)

### Tentative de synthèses de **IV-15** et **IV-17** à partir de **H<sub>2</sub>**

#### Expériences avec **BEt<sub>3</sub>**

74.6 mg de **IV-11** (0.1 mmol) est solubilisé dans 1 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> afin de préparer une solution à 0.1 mol L<sup>-1</sup>. 120 µl de cette solution sont placés dans un tube RMN puis 280 µl de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sont ajoutés. 1.7 mg de triméthoxybenzène sont ajoutés pour servir d'étalon

interne, et enfin 1.9  $\mu\text{l}$  de  $\text{BET}_3$  (13  $\mu\text{mol}$ ) sont ajoutés. L'atmosphère d'argon est retirée pour être remplacée par une atmosphère de  $\text{H}_2$ . La réaction est agitée à température ambiante. Après 24 h, le conversion de **IV-11** en **IV-15** est de 20 %, aucune autre espèce n'est observée. La conversion n'évolue plus, même en laissant la réaction à température ambiante pendant plusieurs semaines.

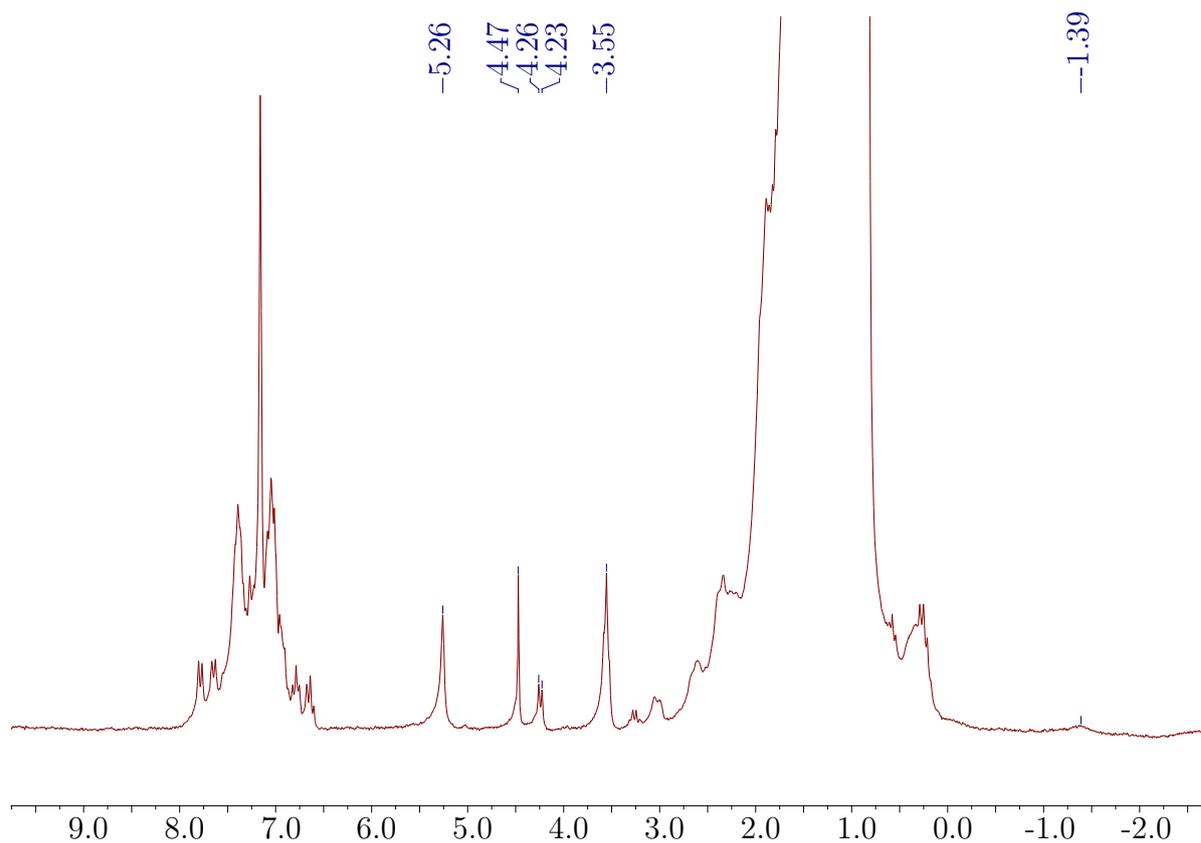


Schéma 7.19 – RMN de la réaction de la tentative de synthèse de **IV-15** avec  $\text{H}_2$

Différentes expériences ont été menées en faisant varier les quantités de **IV-11** (entre 6.8  $\mu\text{mol}$  et 13  $\mu\text{mol}$ ) et  $\text{BET}_3$  (entre 9  $\mu\text{mol}$  et 13  $\mu\text{mol}$ ) mais aucune n'a mené à une meilleure conversion.

### Tentative de synthèse de **IV-17**

120  $\mu\text{l}$  d'une solution de **IV-11** dans du  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.1  $\text{mol L}^{-1}$ , 12  $\mu\text{mol}$ ) sont placés dans un tube RMN puis 280  $\mu\text{l}$  de  $\text{C}_6\text{D}_6$  sont ajoutés. 1.7 mg de triméthoxybenzène sont ajoutés pour servir d'étalon interne, et enfin 3  $\mu\text{l}$  de  $\text{B(OiPr)}_3$  (13  $\mu\text{mol}$ ) sont ajoutés. L'atmosphère d'argon est retirée pour être remplacée par une atmosphère de  $\text{H}_2$ . La réaction est agitée à température ambiante. Après un mois deux hydrures sont observés :  $-1.97$  ppm

qui est caractéristique de **IV-12** et  $-1.6$  ppm qui pourrait correspondre à **IV-17**. Il est difficile dans ce cas de quantifier la conversion de **IV-11** à cause du nombre important de pics dans la zone 5.5-4 ppm

## Synthèse de **IV-16** ((**IV-1H**)CuOCHO) à partir de **IV-15** et de $\text{CO}_2$

La solution de l'expérience précédente (**IV-15** dans du benzène) est exposée à 1 atm de  $\text{CO}_2$ . Après 1 h à température ambiante, **IV-16** est observé quantitativement.

## Synthèse de **IV-16** à partir de **IV-11** et de $\text{HCOOH}$

51.2 mg de **IV-11** (0.07 mmol) sont solubilisés dans 15 ml de THF et 5  $\mu\text{l}$  d'acide formique sont ajoutés (0.13 mmol). Après 5 min à température ambiante, le solvant est évaporé pour donner une huile jaune. Celle-ci est lavée deux fois avec 2 ml de pentane afin d'obtenir **IV-16** avec un rendement de 96 % (52.1 mg, 0.066 mmol).

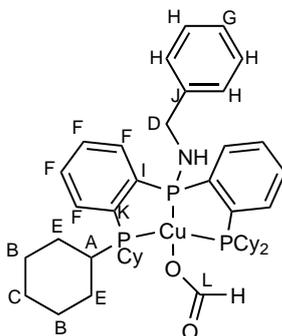


Schéma 7.20 – Attribution des signaux RMN

$^1\text{H-NMR}$  ( 200.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.72 (s, 1 H) 7.84–7.17 (m, 13 H) 4.08 (t,  $^3\text{J}_{\text{H-P}} \sim ^2\text{J}_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2 H) 2.40–0.88 (m, 45 H)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  26.9 (t,  $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 154$  Hz) 7.3 (s,  $W_{1/2} \sim 359$  Hz)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( 50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  26.0 (s, C) 26.2 (s, B) 26.9 (m, E) 28.3 (s, B) 28.7 (m, B) 32.1 (m, A) 34.6 (m, A) 50.5 (d,  $^2\text{J}_{\text{P}} = 20$  Hz, D) 126.9 (s, G) 128.5 (m, H) 130.6 (m, F) 137.8 (m, K) 141.0 (d,  $^1\text{J}_{\text{P}} = 10.6$  Hz J) 147.9 (m, I) 167.6 (s, L)

## 7.5 Synthèse des composés du chapitre 5

### Synthèse de **V-3** (IV-1H)Co(OAc)<sub>2</sub>

158.2 mg de **VII-1** (0.23 mmol) et 40.9 mg (0.23 mmol) de CoOAc<sub>2</sub> sont dissous dans 25 ml de THF. Après 1 h à 80 °C, le THF est évaporé pour donner une poudre marron : **V-3** quantitativement.

<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR ( 200.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 13.2–6.2 (m) 4.19 (s) 2.5–1.07 (m)

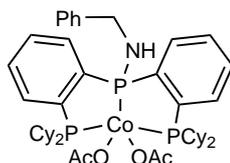


Schéma 7.21 – **V-3** (IV-1H)Co(OAc)<sub>2</sub>

### Synthèse de **V-4** (IV-1H)Co(H)(CO)

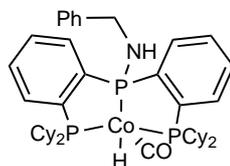


Schéma 7.22 – **V-4** (IV-1H)Co(H)(CO)

199.1 mg de **V-3** (0.23 mmol) sont dissous dans du THF et 174 mg de Et<sub>3</sub>SiOCHO sont ajoutés goutte à goutte. Après 20 h à 110 °C, le THF est évaporé sous vide pour donner une poudre orange. Celle-ci est lavée deux fois avec 2 ml de pentane afin d'obtenir **V-4** avec un rendement de 52 % (92.5 mg ,0.12 mmol). Des cristaux orange de **V-4** sont obtenus par diffusion d'eau dans une solution saturée de **V-3** dans le dioxane.

<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR ( 200.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 7.66–7.14 (m) 3.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 6.6 Hz) 2.18–1.03 (m) –11.46 (s) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ( 81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 159.7 (s, W1/2 ~ 78 Hz) 97.2 (s, W1/2 ~ 94 Hz) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( 50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 6.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16.4 Hz, Cy<sub>2</sub>P) 29.5–26.8 (m, Cy<sub>2</sub>P) 39.8–38.4 (m, Cy<sub>2</sub>P Ci) 48.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>N) 129.4–127.1 (m) 141.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.4 Hz) 147.8–146.4 (m) 151.9–150.1 (m)

## Expériences catalytique de déshydrogénation de l'acide formique en système ouvert

Dans une expérience classique, 1.7 mg de **V-3** (2  $\mu\text{mol}$ ) sont dissous dans 2 ml de solvant puis 75  $\mu\text{l}$  d'acide formique (2 mmol) sont ajoutés à température ambiante. Le ballon est ensuite connecté au montage sous atmosphère protégée, le flux d'argon est coupé puis le ballon est plongé dans un bain à 80 °C. L'avancement de la réaction est suivi en notant la quantité de gaz libéré au cours du temps.

---

## Chapitre 8

# Données cristallographiques

---



## 8.1 Généralités

Les structures cristallines ont été résolues par le Dr. Pierre Thuéry (Laboratoire de Cristallographie du NIMBE/LCMCE).

Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel et utilisant la raie d'émission  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Les cristaux ont été enrobés dans une couche protectrice d'huile « Paratone » (Hampton Research), introduits dans des capillaires en verre de Lindemann et refroidis à la température de 150(2) K au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Les paramètres de maille ont été affinés sur l'ensemble des réflexions. Durant la collecte des données, une combinaison de balayages en  $\varphi$  et  $\omega$  a été effectuée, afin d'obtenir des données complètes jusqu'à  $\theta = 25.7^\circ$  au minimum et une redondance minimum d'au moins 4 pour 90 % des réflexions.<sup>1</sup> Les données ont été traitées et corrigées des effets de Lorentz-polarisation au moyen du programme HKL2000.<sup>2</sup> Les effets d'absorption ont été corrigés empiriquement au moyen du programme SCALEPACK.<sup>2</sup> Les structures ont été résolues par la méthode dite « intrinsic phasing » avec SHELXT,<sup>3</sup> complétées par synthèse de Fourier-différence et affinées par moindres carrés sur  $F^2$  (matrice complète) avec SHELXL-2014.<sup>4</sup> Tous les atomes ont été affinés avec des paramètres de déplacement anisotropes à l'exception des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène liés à des atomes d'azote, de bore ou de cuivre ont été trouvés et, lorsque cela était possible, affinés avec des paramètres de déplacement isotropes. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été introduits en positions idéales et inclus dans le calcul en tant que « riding atoms », avec un paramètre de déplacement isotrope égal à 1,2 (CH, CH<sub>2</sub>) ou 1,5 (CH<sub>3</sub>) fois celui de l'atome de carbone correspondant. Dans quelques structures, des groupes d'atomes sont désordonnés sur deux positions (cycles aromatiques dans **II-7a**, **IV-15** et **V-4**, cyclohexyles dans **IV-11** et **IV-12** et contre-ion trifluorométhanesulfonate dans **II-8a**). Ces positions ont été affinées avec des paramètres d'occupation ayant pour somme l'unité et, lorsque c'était nécessaire, des contraintes sur les longueurs et angles de liaisons et les paramètres de déplacement. Les dessins ont été faits avec ORTEP-3.<sup>5</sup>

Les principaux paramètres structuraux et les résultats des affinements sont données dans la suite.

---

1. R. W. W. Hooft, COLLECT, **1998**.

2. Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods Enzym. T.* **276**, **1997**, p. 307-326.

3. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **2015**, *71*, 3-8.

4. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C* **2015**, *71*, 3-8.

5. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565-565.

## 8.2 Paramètres structuraux des composés cristallisés

	II-7a	II-7b	II-8a
Formule chimique	$C_{45}H_{41}Cl_2CoP_3Si$	$C_{42}H_{35}Cl_2CoO_3P_3Si$	$C_{53}H_{50}F_6FeN_3O_6P_3S_2Si$
M ( $g\ mol^{-1}$ )	832.61	838.53	1179.93
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	13.5425(9)	9.8162(3)	13.8465(10)
$b$ (Å)	13.5858(5)	20.6578(7)	14.2314(8)
$c$ (Å)	24.5419(17)	19.1760(7)	15.3249(12)
$\alpha$ (°)	90	90	73.403(5)
$\beta$ (°)	105.036(4)	101.210(2)	79.675(4)
$\gamma$ (°)	90	90	70.236(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4360.8(5)	3814.3(2)	2712.1(3)
$Z$	4	4	2
$\mu$ (Mo $K\alpha$ ) ( $mm^{-1}$ )	0.683	0.787	0.538
Nombre de réflexions mesurées	121962	128536	117414
Nombre de réflexions indépendantes	8275	7220	10290
Nombre de réflexions "observées" [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5168	5649	6157
$R_{int}$	0.058	0.047	0.073
Nombre de paramètres affinés	469	494	716
R1 <sup>a</sup>	0.051	0.039	0.057
wR2 <sup>b</sup>	0.112	0.106	0.153
$S$	0.983	1.132	1.090
$\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	-0.40	-0.81	-0.75
$\Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.54	0.76	2.10

<sup>a</sup> $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$  (réflexions "observées"); <sup>b</sup> $wR2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$  (toutes réflexions)

	<b>II-8b</b>	<b>II-9a. 3THF</b>	<b>II-9b. THF</b>
Formule chimique	$C_{50}H_{44}F_6FeN_3O_9P_3S_2Si$	$C_{57}H_{65}BrCuO_3P_3Si$	$C_{46}H_{43}CuIO_4P_3Si$
M (g mol <sup>-1</sup> )	1185.85	1062.54	971.24
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$Pn$	$Pbca$
<i>a</i> (Å)	13.2856(5)	10.2468(8)	19.0061(3)
<i>b</i> (Å)	23.6456(9)	14.6429(11)	21.5469(5)
<i>c</i> (Å)	17.1443(4)	17.7472(7)	21.4927(5)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	102.994(2)	97.487(4)	90
$\gamma$ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	5251.0(3)	2640.1(3)	8801.8(3)
<i>Z</i>	4	2	8
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.560	1.327	1.376
Nombre de réflexions mesurées	194968	87659	284218
Nombre de réflexions indépendantes	9959	9799	11344
Nombre de réflexions "observées" [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8074	8535	8933
$R_{int}$	0.024	0.101	0.016
Nombre de paramètres affinés	679	505	0.035
R1 <sup>a</sup>	0.037	0.060	0.035
wR2 <sup>b</sup>	0.095	0.161	0.098
<i>S</i>	1.026	1.070	1.061
$\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	-0.48	-0.47	-0.74
$\Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.40	0.72	1.02

<sup>a</sup>R1 =  $\Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$  [(réflexions "observées")]; <sup>b</sup>wR2 =  $[\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2]/\Sigma w|F_o|^2$  (toutes réflexions)

	Dégradation1	Dégradation2	IV-1m. 0.5C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Formule chimique	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>45</sub> ClCuO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>67</sub> NP <sub>3</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	931.43	1066.07	726.91
Système cristallin	Monoclinique	Cubique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>Pa-3</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
<i>a</i> (Å)	22.3076(10)	22.2970(4)	9.7027(5)
<i>b</i> (Å)	8.4153(3)	22.2970(4)	14.9577(14)
<i>c</i> (Å)	21.1830(10)	22.2970(4)	15.7676(14)
$\alpha$ (°)	90	90	102.666(4)
$\beta$ (°)	118.621(2)	90	97.816(5)
$\gamma$ (°)	90	90	107.537(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3490.7(3)	11 085.1(6)	2078.1(3)
<i>Z</i>	4	8	2
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	3.110	0.640	0.175
Nombre de réflexions mesurées	60399	119259	95072
Nombre de réflexions indépendantes	5263	3506	7903
Nombre de réflexions "observées" [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	4550	2617	5532
<i>R<sub>int</sub></i>	0.045	0.027	0.059
Nombre de paramètres affinés	197	205	452
<i>R1</i> <sup>a</sup>	0.032	0.047	0.047
w <i>R2</i> <sup>b</sup>	0.086	0.130	0.125
<i>S</i>	1.064	1.099	1.043
$\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	-1.00	-0.37	-0.52
$\Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>3</sup> )	1.08	0.32	0.55

$${}^a R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / |F_c| \text{ (réflexions "observées")}; {}^b wR2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2]^{1/2} \text{ (toutes réflexions)}$$

	IV-11	IV-9. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	IV-11
Formule chimique	C <sub>86</sub> H <sub>118</sub> K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>66</sub> CuINP <sub>3</sub>	C <sub>86</sub> H <sub>118</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>6</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	1443.84	925.37	1492.72
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C <sub>2</sub> /c	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	C <sub>2</sub> /c
<i>a</i> (Å)	21.1164(14)	9.6286(3)	26.6110(14)
<i>b</i> (Å)	16.3848(11)	21.7365(11)	13.9570(5)
<i>c</i> (Å)	28.9356(18)	22.3243(12)	22.1589(12)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	96.931(4)	98.688(3)	107.389(3)
$\gamma$ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	9938.2(11)	418.7(4)	7853.9(7)
<i>Z</i>	4	4	4
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.228	1.279	0.709
Nombre de réflexions mesurées	141218	132277	126903
Nombre de réflexions indépendantes	9354	8755	7458
Nombre de réflexions "observées" [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	4648	7179	6085
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.060	0.035	0.041
Nombre de paramètres affinés	471	496	433
R1 <sup>a</sup>	0.056	0.029	0.035
wR2 <sup>b</sup>	0.156	0.065	0.081
<i>S</i>	0.874	1.015	1.049
$\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	-0.24	-0.47	-0.33
$\Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.23	0.47	0.29

<sup>a</sup>R1 =  $\Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$  (réflexions "observées"); <sup>b</sup>wR2 =  $[\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2]^{1/2}$  (toutes réflexions)

	<b>IV-12a.</b> $2C_6H_6$	<b>IV-12b</b>	<b>IV-14.</b> $Et_2O$
Formule chimique	$C_{98}H_{131}Cu_3N_2P_6$	$C_{86}H_{119}Cu_3N_2P_6$	$C_{55}H_{87}Cu_3NO_3P_3$
M ( $g\ mol^{-1}$ )	1713.48	1557.26	1093.78
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$	$C2/c$	$P2_1/n$
$a$ (Å)	21.8653(9)	49.6025(7)	10.4439(6)
$b$ (Å)	17.6907(12)	15.6734(3)	18.3296(13)
$c$ (Å)	24.2933(14)	22.2839(4)	29.9815(17)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	111.725(3)	114.186(2)	97.743(4)
$\gamma$ (°)	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	8729.5(9)	15 803.7(5)	5687.1(6)
$Z$	4	8	4
$\mu$ (Mo $K\alpha$ ) ( $mm^{-1}$ )	0.882	0.967	1.236
Nombre de réflexions mesurées	140285	224582	239826
Nombre de réflexions indépendantes	8286	14989	10773
Nombre de réflexions "observées" [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6173	9797	6555
$R_{int}$	0.044	0.060	0.069
Nombre de paramètres affinés	522	878	594
$R1^a$	0.054	0.048	0.046
wR2 <sup>b</sup>	0.125	0.096	0.089
$S$	1.056	1.008	0.951
$\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	-0.75	-0.43	-0.43
$\Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.96	0.55	0.33

$${}^a R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| \text{ (réflexions "observées")}; \quad {}^b wR2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)]^2 / \Sigma w |F_o|^2 \text{ (toutes réflexions)}$$

	IV-15	V-4. 2.5O <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Formule chimique	CC <sub>49</sub> H <sub>76</sub> BCuNP <sub>3</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>81</sub> CoNO <sub>6</sub> P <sub>3</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	846.36	992.03
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11.0631(3)	9.7525(7)
<i>b</i> (Å)	24.0948(8)	14.4386(8)
<i>c</i> (Å)	18.0702(7)	19.8509(14)
$\alpha$ (°)	90	90.861(3)
$\beta$ (°)	93.352(2)	103.951(3)
$\gamma$ (°)	90	105.460(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4808.6(3)	2605.2(3)
<i>Z</i>	4	2
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.586	0.470
Nombre de réflexions mesurées	162739	98082
Nombre de réflexions indépendantes	9125	9861
Nombre de réflexions "observées" [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	7201	7379
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.037	0.063
Nombre de paramètres affinés	538	662
R1 <sup>a</sup>	0.049	0.045
wR2 <sup>b</sup>	0.136	0.123
<i>S</i>	1.035	1.040
$\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	-0.38	-0.59
$\Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.98	0.38

<sup>a</sup>R1 =  $\Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$ (réflexions "observées"); <sup>b</sup>wR2 =  $[\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)|^2]^{1/2}/\Sigma w|F_o|^2$ (toutes réflexions)

---

## Chapitre 9

### Etudes théoriques

---



## 9.1 Généralités sur la méthode QTAIM

La méthode QTAIM a été développée essentiellement par le groupe de Bader dans les années 1970. Elle s'intéresse à la topologie des atomes et des liaisons entre atomes. Cette méthode permet d'étudier les électrons dans une molécule et ainsi de caractériser les liaisons chimiques. On prendra ici l'exemple de  $\text{HFC}=\text{O}$  afin d'apporter une vision plus concrète de cette méthode. On peut voir dans le Schéma 9.1 la densité électronique  $\rho$  dans  $\text{HFC}=\text{O}$ .<sup>1</sup>

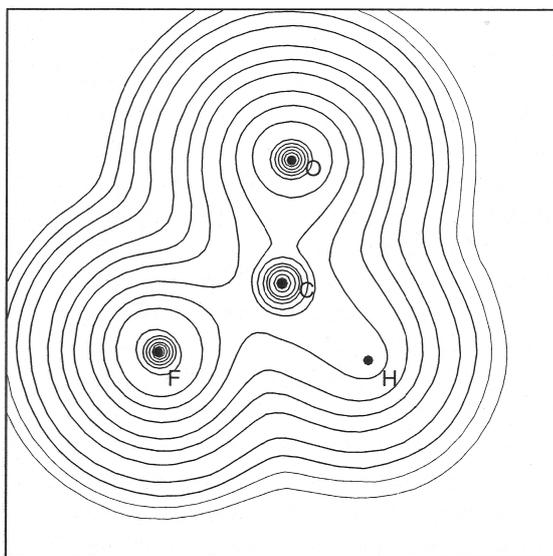


Schéma 9.1 – Densité électronique de  $\text{HFC}=\text{O}$ <sup>1</sup>

Celle-ci augmente très vite lorsqu'on s'approche des noyaux ce schéma indique seulement la présence des noyaux. En première approximation on peut aussi dire que dans une interaction ionique,  $\rho$  est faible (environ 0.01) car les électrons sont plus proches des atomes alors que dans une liaison covalente,  $\rho$  a une valeur plus grande (environ 0.1) car les électrons se trouvent entre les atomes. La méthode QTAIM définit alors les "gradient path" qu'on peut traduire par chemin de gradient (noté GP par la suite). Ces GP sont une succession de vecteur gradient de la densité électronique noté  $\nabla\rho$ .

Les GP ont un début et une fin. Ce début et cette fin sont caractérisés par le fait que  $\nabla\rho = 0$ . On appelle ces points particuliers des points critiques (CP, Schéma 9.2). Le GP le plus courant part de l'infini et s'arrête sur un maximum de  $\rho$  pour les trois dimensions de l'espace : le noyau. Il y a un autre type de GP (en gras sur le Schéma 9.3) qui s'arrête à un point appelé point critique de liaison (BCP).

1. P. L. A. Popelier in *Chem. Bond*, (éd. : G. Frenking, S. Shaik), **2014**, chap. The QTAIM, p. 271-308.

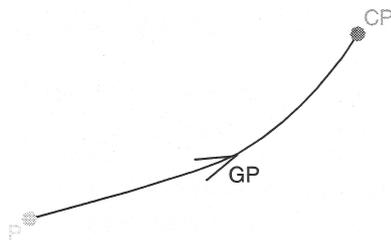


Schéma 9.2 – Chemin de gradient qui commence et s'arrête à un point critique<sup>1</sup>

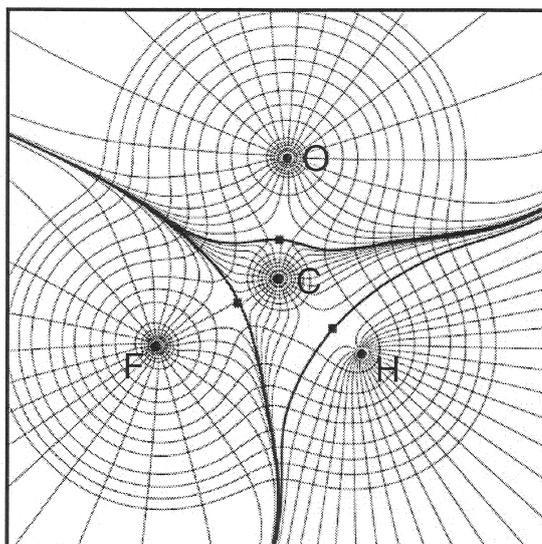


Schéma 9.3 – GP dans la molécule HFC=O<sup>1</sup>

Le long des liaisons de HFC=O le BCP est un minimum alors que dans les autres directions c'est un maximum : c'est un point selle (Figure 9.1).

La valeur du Laplacien de la densité électronique  $\nabla^2\rho$  en ce point va être très révélatrice du type de liaison rencontré.  $\nabla^2\rho$  est positif selon la liaison (en axial) mais  $\nabla^2\rho$  est négatif selon les directions radiales. Le signe global de  $\nabla^2\rho$  est donc dépendant de la prédominance de ces composantes axiale et radiales. Le signe du Laplacien au point critique de liaison BCP permet de caractériser les liaisons chimiques. Dans le cas d'une liaison covalente la répartition des électrons est relativement plus homogène le long de la liaison alors que la densité électronique le long d'une liaison ionique est très faible : la selle est plus profonde. Mathématiquement, cela se traduit par, dans le cas d'une interaction ionique, un Laplacien avec une forte composante axiale et de faibles composantes radiales ; il va donc être du signe de sa composante axiale : positif. C'est l'inverse dans le cas d'une liaison covalente : les composantes radiales sont plus grandes donc  $\nabla^2\rho < 0$ .

Cependant, le signe du Laplacien seul n'est pas suffisant pour décrire les liaisons

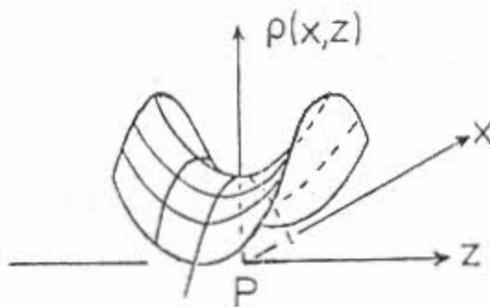


Figure 9.1 – Exemple de point selle

chimiques. Nous avons vu que la densité électronique pouvait aussi donner un indice sur la nature de la liaison chimique. Il existe des cas où ce n'est pas suffisant.

Dans le cas de  $F_2$ , par exemple, le signe du Laplacien est positif alors qu'on ne se trouve pas dans le cas d'une liaison ionique. Ce résultat est dû à la forte électronégativité des atomes de fluor.

Pour des interactions plus complexes deux nouveaux indicateurs ont été mis en place :  $H$  (densité de l'énergie locale) et  $G$  (densité de l'énergie cinétique). On doit aussi introduire  $V$  qui est la densité de l'énergie potentielle électronique. On peut alors établir des équations reliant ces grandeurs.

$$2G + V = \frac{1}{4}\nabla^2\rho \quad (1)$$

$$H = G + V \quad (2)$$

$$G = \left(\frac{3}{10}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}} + \left(\frac{1}{72}\right)\frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} + \left(\frac{1}{6}\right)\nabla^2\rho \quad (\text{relation d'Abramov})^2$$

Dans ce cas la relation d'Abramov est simplifiée car  $\nabla\rho = 0$ , le deuxième terme est donc nul. Ainsi,  $\rho$  et  $\nabla^2\rho$  sont calculés, on en déduit  $G$  grâce à la relation d'Abramov puis  $V$  par l'équation (1) et enfin  $H$  grâce à l'équation (2).

Le signe de  $H$  donne des indices sur la nature des liaisons.  $H < 0$  implique que  $|V| > G$  car  $G$  est toujours positif et  $V$  toujours négatif. Il est alors probable de trouver des électrons au niveau du point critique alors que si  $H > 0$  l'énergie cinétique ne va pas permettre que les électrons restent dans le puit de potentiel. On peut donc caractériser une liaison covalente par un  $H < 0$  alors qu'une interaction ionique va être caractérisée par  $H > 0$ .

La densité de l'énergie cinétique est liée aux mouvements électroniques. S'il y a beaucoup d'électrons  $G$  va être grand (pour des atomes lourds par exemple) alors que s'il y en a peu  $G$  va être petit et cela indépendamment de la liaison chimique. Pour pouvoir utiliser  $G$  pour déterminer une nature de liaison chimique il faut le normaliser par rapport à la densité électronique. L'indicateur ne va donc pas être la densité de l'énergie cinétique mais la densité de l'énergie cinétique par électron :  $G/\rho$ . On peut alors comparer la valeur obtenue à 1 : si elle est supérieure ce sera le cas d'une interaction ionique alors que inférieure c'est une liaison covalente.

Les liaisons chimiques peuvent donc être classées en fonction des valeurs de ces indicateurs comme on peut le voir dans Tableau 9.1.

Tableau 9.1 – Résultats des calculs QTAIM

Liaison	$\rho$	$\nabla^2\rho$	H	$G/\rho$
Covalente	$\sim 0.1$	$<0$	$<0$	$<1$
Ionique	$\sim 0.01$	$>0$	$>0$	$>1$
Donneur-Accepteur	$\sim 0.01$	$>0$	$<0$	$\sim 1$

## 9.2 Calculs QTAIM

Nous avons utilisés la version 2016 d'ADF lors des calculs du chapitre 4. Nous avons utilisé la fonctionnelle PBE0 avec la base ZORA (Zeroth Order Relativistic Approximation, ordre zéro pour l'approximation relativiste) / TZP (triple zeta polarized), avec un petit coeur gelé (small frozen core).<sup>3-6</sup> La grille utilisée est celle définie comme good dans le logiciel ADF.

## 9.3 Calculs DFT

Dans le chapitre 5 nous avons utilisé Gaussian0.9 avec la révision D.01 pour les calculs d'énergies. Nous avons utilisé rwb97xd<sup>7</sup> comme fonctionnelle, Def2TZVP<sup>8,9</sup> comme base

- 
3. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
  4. E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142-1156.
  5. D. P. Chong, E. Van Lenthe, S. Van Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1030-1036.
  6. D. Chong, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 749-761.
  7. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
  8. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
  9. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.

pour le cobalt, 6-311+G\*\*<sup>10,11</sup> pour les atomes d'hydrogène ayant une action dans le mécanisme et 6-31G\*<sup>12-21</sup> pour les autres atomes. Nous avons utilisé le modèle SMD pour prendre en compte le solvant.<sup>22</sup>

## 9.4 Bibliographie

1. P. L. A. Popelier in *Chem. Bond*, (éd. : G. Frenking, S. Shaik), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**, chap. The QTAIM, p. 271-308.
  2. Y. A. Abramov, On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1997**, *53*, 264-272.
  3. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
  4. E. Van Lenthe, E. J. Baerends, Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142-1156.
  5. D. P. Chong, E. Van Lenthe, S. Van Gisbergen, E. J. Baerends, Even-tempered slater-type orbitals revisited: From hydrogen to krypton, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1030-1036.
  6. D. Chong, Augmenting basis set for time-dependent density functional theory calculation of excitation energies: Slater-type orbitals for hydrogen to krypton, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 749-761.
  7. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- 
10. A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
  11. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
  12. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
  13. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
  14. P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
  15. P. Hariharan, J. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209-214.
  16. M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163-168.
  17. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
  18. R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206-1216.
  19. J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016-5021.
  20. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223-1229.
  21. V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976-984.
  22. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.

8. F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
9. F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
10. A. D. McLean, G. S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z =11–18, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
11. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
12. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
13. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
14. P. C. Hariharan, J. A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
15. P. Hariharan, J. Pople, Accuracy of AHn equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209-214.
16. M. S. Gordon, The isomers of silacyclopropane, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163-168.
17. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
18. R. C. Binning, L. A. Curtiss, Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206-1216.
19. J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016-5021.
20. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, 6-31G \* basis set for atoms K through Zn, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223-1229.

21. V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, 6-31G\* basis set for third-row atoms, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976-984.
22. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.





**Titre :** Synthèse de nouveaux ligands tripodes et de leurs complexes de coordination pour l'activation de petites molécules

**Mots clés :** Chimie organométallique, chimie de coordination, petites molécules, réduction

**Résumé :** L'utilisation massive de ressources fossiles carbonées pour des applications énergétiques est aujourd'hui pointée du doigt comme responsable du changement climatique. Le CO<sub>2</sub> émis lors de la combustion de ces ressources augmente l'effet de serre, induisant ainsi un réchauffement de la planète. Afin d'atténuer ce changement climatique, l'utilisation des énergies renouvelables est de plus en plus favorisée et le stockage de cette énergie sous forme d'hydrogène semble prometteur pour pallier à l'intermittence saisonnière de ces ressources. Une voie de stockage de l'hydrogène consiste à le faire réagir avec du CO<sub>2</sub> afin d'obtenir des carburants liquides telles que l'acide formique et le méthanol. Ces liquides peuvent alors être transportés facilement et lorsque l'énergie vient à manquer l'hydrogène peut être régénéré par déshydrogénation de ces molécules grâce à des catalyseurs. Dans cette thèse nous avons développé des complexes organométalliques en vue d'activer CO<sub>2</sub> et

H<sub>2</sub>, ce qui nous a permis d'acquérir un savoir fondamental. Le ligand triphos étant très connu pour coordiner des complexes qui catalysent ces réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation, nous nous sommes d'abord concentrés sur le développement de ligands similaires. Nous avons synthétisé de nouveaux complexes de Fe (II), Co (II) et Cu (I) avec ces ligands. Ceux-ci se sont révélés actifs en hydroboration du CO<sub>2</sub>. Un complexe de ruthénium a été greffé sur silice par son ligand, afin de pouvoir être recyclé lors des catalyses. Dans une deuxième partie, nous avons synthétisé un nouveau ligand aux des propriétés participatives potentielles. Un complexe de cuivre(I) coordonné par ce ligand a permis d'activer H<sub>2</sub> grâce à une participation métal-ligand. Enfin, un complexe de cobalt(I) coordonné par ce ligand est le premier composé à base de cobalt capable de déshydrogéner l'acide formique.

**Title :** Synthesis of new tripodal ligands and their coordination complexes for small molecules activation

**Keywords :** Organometallic chemistry, coordination chemistry, small molecules, reduction

**Abstract :** The extensive use of fossil fuel is currently causing climate change. Anthropogenic emissions of CO<sub>2</sub> enhance the greenhouse effect, resulting in global warming. In order to mitigate this climate change, the share of renewable energy is increasing and hydrogen seems to be a good candidate to store energy to compensate the seasonal variations of those energies. One way to store H<sub>2</sub> is the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to synthesise liquid molecules as formic acid and methanol. Those liquids can be conveyed in an easier way. In case of a lack of energy, H<sub>2</sub> can be recovered through dehydrogenation of those molecules thanks to catalysts. In this thesis, we studied the synthesis of organometallic complexes able to activate those small molecules, thus,

growing a fundamental knowledge. As a number of triphos-metal complexes are known to catalyse hydrogenation and dehydrogenation reactions, we focused on the elaboration of ligands alike. With those ligands in hand, several non-noble metal based complexes (Fe (II), Co (II) and Cu (I)) were synthesized, which are active in CO<sub>2</sub> hydroboration catalysis. A complex of ruthenium(II) was grafted on silica through one of this ligand, in order to recycle it when it used as a catalyst. On the second hand, we designed a new ligand which could favor metal-ligand cooperativity. H<sub>2</sub> was successfully activated with a copper(I) complex coordinated by this ligand, demonstrating that cooperation of the ligand. Finally, the first known cobalt complex active in dehydrogenation of formic acid was synthesised.

