



HAL
open science

Etude mécanistique de réactions de couplage catalysées par des complexes du cuivre et du fer

Guillaume Lefèvre

► **To cite this version:**

Guillaume Lefèvre. Etude mécanistique de réactions de couplage catalysées par des complexes du cuivre et du fer. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66236 . tel-00833319

HAL Id: tel-00833319

<https://theses.hal.science/tel-00833319>

Submitted on 12 Jun 2013

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité:
CHIMIE ORGANIQUE – ED 406

Présentée par
M. Guillaume LEFEVRE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse:

ÉTUDE MÉCANISTIQUE DE RÉACTIONS DE COUPLAGE CATALYSÉES PAR DES COMPLEXES DU CUIVRE ET DU FER

Soutenue le 6 septembre 2012 devant le jury composé de:

Pr. Vincent GANDON

Rapporteur

Pr. Olivier Riant

Rapporteur

Dir. Dr. Ilaria CIOFINI

Examinatrice

Pr. Louis FENSTERBANK

Examinateur

Dir. Dr. Virginie RATOVELOMANANA-VIDAL

Examinatrice

Dir. Dr. Marc TAILLEFER

Examinateur

Dir. Dr. Anny JUTAND

Directrice de thèse

Plan du manuscrit

Présentation du sujet	p. 9
Liste des abréviations	p.11
Partie I	p.13
<i>Chapitre 1: Généralités sur la catalyse homogène par les métaux de transition et sur les méthodes utilisées pour l'étude de leur mécanisme</i>	
p.15	
I) <u>Catalyse homogène par les métaux de transition</u>	p.15
I.1) Activation de l'électrophile RX par le complexe métallique [M].....	p.17
I.1.a) Addition oxydante de type S_N2	p.17
I.1.b) Addition oxydante concertée à trois centres.....	p.19
I.1.c) Addition oxydante par transfert d'électron (ou «SET»: Single Electron Transfer).....	p.21
I.2) Coordination du nucléophile.....	p.22
I.3) Elimination Réductrice.....	p.23
II) <u>Méthodes de caractérisation utilisées</u>	p.24
II.1) Voltammétrie Cyclique.....	p.24
II.1.a) Description.....	p.24
II.1.b) Expression et propriétés des potentiels de pic.....	p.28
II.1.c) Expression et propriétés des intensités de pic.....	p.28
II.1.d) Remarques.....	p.30
II.2) Etude de composés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	p.30
II.3) Modélisations théoriques par théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	p.34
II.3.a) Brève présentation de la DFT.....	p.34
II.3.a.1) Historique.....	p.34
II.3.a.2) Equations de base.....	p.35
II.3.a.3) Apport de la théorie Hartree-Fock.....	p.38
II.3.a.4) Bases d'orbitales atomiques.....	p.39
II.3.a.5) Notion de pseudo-potentiels.....	p.41
II.3.b) Modélisation d'une surface d'énergie potentielle.....	p.42
II.3.b.1) Logiciel utilisé.....	p.42

II.3.b.2) Recherche des extrema locaux.....	p.42
II.3.b.3) Contamination de spin.....	p.44
II.3.b.4) Erreur de superposition de base.....	p.44
II.3.b.5) Modélisation du solvant.....	p.45
II.3.b.6) Signification des énergies calculées.....	p.46

Partie II: Etude mécanistique de réactions de couplage cuprocatalysées.....p.49

Chapitre 2: Etude mécanistique de couplages C-N et C-O, catalysés par des complexes du cuivre.....p.51

I) Historique des couplages C-Hét et C-C catalysés par des complexes du cuivre.....p.51

I.1) Réactions de Ullman et Goldberg.....p.51

I.2) Réaction de Hurtley.....p.52

I.3) Réaction de Rosenmund-von Braun.....p.53

II) Développement et état de l'art.....p.53

II.1) Un large spectre de couplages envisageable.....p.53

II.1.a) Couplage C-C.....p.53

II.1.b) Couplages C-Hétéroatome (couplages C-O et C-N exceptés)p.54

II.1.b.1) Carbosulfuration.....p.54

II.1.b.2) Carbosélénation.....p.55

II.1.b.3) Réaction de Finkelstein (échange d'halogène).....p.55

II.2) Etude du couplage C-N.....p.56

II.2.a) Un précurseur: l'arylation de Goodbrand.....p.56

II.2.b) Essor de l'utilisation de systèmes ligandés: travaux de Taillefer et Buchwald.....p.56

II.2.c) Arylation de l'ammoniac.....p.58

II.3) Etude du couplage C-O.....p.58

II.3.a) Arylation de phénols.....p.59

II.3.b) Arylation d'alcoolates aliphatiques.....p.59

II.3.c) Importance du choix de la base associée à l'utilisation de complexes $[(O,O^-)Cu^I]$p.60

II.4) Importance du choix du ligand: chimiosélectivité des systèmes catalytiques.....p.61

III) <u>Etudes mécanistiques des couplages C-O et C-N cuprocatalysés: état de l'art</u>	p.61
III.1) Premières études: le problème du degré d'oxydation de l'espèce active.....	p.61
III.2) Etude mécanistique de couplages C-N et C-O catalysés par des complexes de cuivre (I) associés à des ligands neutres de type (N,N).....	p.62
III.2.a) <i>Etude du couplage C-N</i>	p.62
III.2.a.1) Quelle espèce active ?.....	p.62
III.2.a.2) Quel mécanisme ?.....	p.64
◆ III.2.a.2.i) activation par transfert d'électron (Single Electron Transfer ou SET).....	p.64
◆ III.2.a.2.ii) activation par addition oxydante.....	p.66
III.2.b) <i>Etude du couplage C-O</i>	p.67
III.2.b.1) Activation par transfert d'atome d'iode (IAT).....	p.68
III.2.b.2) Activation par addition oxydante.....	p.68
III.3) Etude mécanistique de couplages C-O et C-N catalysés par des complexes du cuivre (I) associés à des ligands anioniques (O,O ⁻) (1,3-dicétonate).....	p.69
III.3.a) <i>Activation par transfert d'électron par sphère externe (SET)</i>	p.69
III.3.b) <i>Activation par addition oxydante</i>	p.70
IV) <u>Investigations autour du mécanisme des couplages C-N et C-O catalysés par des complexes de type [(O,O⁻)Cu^I]</u>	p.71
IV.1) Etude d'une réaction d'amination.....	p.71
IV.1.a) <i>Réaction étudiée</i>	p.71
IV.1.b) <i>Rappels des résultats expérimentaux concernant la nature du complexe actif</i>	p.72
IV.1.c) <i>Réactivité du complexe [(ket)Cu^I-NHCy]⁻: étude théorique</i>	p.76
IV.1.c.1) Etude des substrats iodoarènes.....	p.77
◆ IV.1.c.1.i) Cas de l'iodobenzène.....	p.77
◆ IV.1.c.1.ii) Cas du perfluoroiodobenzène, C ₆ F ₅ I.....	p.85
IV.1.c.2) Etude théorique des mécanismes d'addition à trois et quatre centres impliquant différents haloarènes.....	p.88
◆ IV.1.c.2.i) Quelques généralités sur la liaison halogène.....	p.88
◆ IV.1.c.2.ii) Réactivité du bromobenzène.....	p.90
◆ IV.1.c.2.iii) Réactivité du chlorobenzène.....	p.92
IV.1.c.3) Conclusion: rôle de la liaison halogène dans le couplage C-N.....	p.93
IV.2) Etude de l'arylation de l'hydroxyde de césium.....	p.94
IV.2.a) <i>Réaction étudiée</i>	p.94
IV.2.b) <i>Mécanisme de formation du phénol</i>	p.95
IV.2.b.1) Résultats expérimentaux.....	p.95

IV.2.b.2) Résultats théoriques.....	p.99
IV.2.c) Mécanisme de formation du biaryléther PhOPh.....	p.103
IV.2.c.1) Résultats expérimentaux.....	p.103
IV.2.c.2) Réactivité du complexe A ₀ Ph: étude théorique.....	p.106
IV.2.d) Conclusion.....	p.107
V) <u>Conclusion générale</u>	p.108
Partie III: Etude mécanistique de réactions ferrocatalysées.....	p.111
Chapitre 3: «Rôle» du fer comme catalyseur de couplage C-N.....	p.113
I) <u>Etat de l'art</u>	p.113
II) <u>Etude électrochimique et théorique du système choisi</u>	p.115
II.1) Réaction étudiée.....	p.115
II.2) Etude du système précurseur {sel de fer; ligand} en présence d'un halogénure d'aryle.....	p.116
II.2.a) Etude du système {[Fe ^{III} (acac) ₃]; phen}.....	p.116
II.2.a.1) Voltammétrie du précurseur [Fe ^{III} (acac) ₃].....	p.116
II.2.a.2) Comportement du [Fe ^{III} (acac) ₃] en présence d'un halogénure aromatique.....	p.116
II.2.a.3) [Fe ^{III} (acac) ₃] en présence de 1,10-phénanthroline (notée phen).....	p.117
◆ II.2.a.3.i) Signature électrochimique du ligand phen.....	p.117
◆ II.2.a.3.ii) Ajout de 1 équivalent de phen à une solution de [Fe ^{III} (acac) ₃].....	p.118
◆ II.2.a.3.iii) Ajout de N (N > 1) équivalents de phen.....	p.122
II.2.a.4) Etude du système précurseur {[Fe ^{III} (acac) ₃] + 2 phen} en présence d'un halogénure aromatique.....	p.128
II.2.a.5) Conclusion de cette étude expérimentale.....	p.131
II.2.b) Etude du système {[Fe ^{III} Cl ₃]; dmeda}.....	p.131
II.2.b.1) Voltammétrie du précurseur [Fe ^{III} Cl ₃]; effet de l'ajout du ligand dmeda.....	p.131
II.2.b.2) Réactivité du complexe électrogénéré [Fe ⁰ (dmeda) ₂] en présence d'un halogénure aromatique.....	p.133
II.2.c) Etude théorique de la réaction d'addition oxydante à partir des deux précurseurs précédents.....	p.135
II.3) Etude du système précurseur {sel de fer; ligand} en présence d'un halogénure aromatique et d'un nucléophile azoté.....	p.138
II.3.a) Précurseur: {[Fe ^{III} (acac) ₃]; phen}.....	p.138
II.3.b) Précurseur: {[Fe ^{III} Cl ₃]; dmeda}.....	p.140
II.3.b.1) Etude de la formation <i>in situ</i> du complexe [Fe ⁰ (dmeda) ₂] à partir du mélange réactionnel.....	p.141

II.3.b.2) Réactivité de complexes arylfer (II) synthétisés préalablement.....	p.141
II.4) Réactivité des complexes arylfer (II) comme nucléophiles.....	p.143
II.4.a) Protonation des arylfers (II).....	p.143
II.4.b) Carboxylation des arylfers (II).....	p.144
II.4.c) Remarques théoriques.....	p.145
III) <u>Conclusion</u>	p.147
<i>Chapitre 4: Etude mécanistique d'un couplage de Kochi entre un réactif de Grignard et un halogénure d'aryle</i>	p.149
I) <u>Etat de l'art du couplage C-C catalysé par des complexes du fer</u>	p.149
I.1) Découverte et développements.....	p.149
I.1.a) Premiers travaux (~ 1970-1980).....	p.149
I.1.b) Extension de la méthodologie de Kochi et développements.....	p.150
I.1.b.1) cas du couplage entre un réactif de Grignard et un électrophile vinylique ou aromatique.....	p.150
◆ I.1.b.1.i) réactivité des substrats électrophiles C _{sp2} -X.....	p.150
◆ I.1.b.1.ii) suppression du produit d'homocouplage.....	p.152
I.1.b.2) cas du couplage entre réactif de Grignard et un halogénure d'alkyle.....	p.153
I.1.b.3) choix du système réducteur.....	p.155
I.1.b.4) autres électrophiles possibles.....	p.157
I.2) Etudes mécanistiques.....	p.157
I.2.a) Cas où le nucléophile est un organométal possédant un hydrogène β-éliminable.....	p.157
I.2.a.1) Degré d'oxydation de l'espèce active.....	p.157
I.2.a.2) Mécanisme d'action.....	p.159
I.2.b) Cas où le nucléophile est un organométal ne possédant pas un hydrogène β-éliminable.....	p.161
I.2.b.1) Réactivité des organométaux méthyliques.....	p.161
I.2.b.2) Réactivité des organométaux aryliques.....	p.164
II) <u>Etude mécanistique d'un couplage aryl-aryl entre un réactif de Grignard et un halogénure aromatique, catalysé par un complexe du fer</u>	p.166
II.1) Réaction étudiée.....	p.166
II.2) Résultats expérimentaux.....	p.167
II.2.a) Réduction du précurseur [Fe ^{III} (acac) ₃] par PhMgBr.....	p.167
II.2.a.1) Réduction du fer (III) en présence d'un léger excès de PhMgBr (< 7 équivalents).....	p.167

II.2.a.2) Réduction du fer (III) en présence d'un large excès de PhMgBr (15 équivalents).....	p.169
◆ II.2.a.2.i) Etude électrochimique.....	p.169
◆ II.2.a.2.ii) Etude en spectroscopie RPE.....	p.170
◆ II.2.a.2.iii) Modélisation DFT de la formation du fer (I).....	p.172
◆ II.2.a.2.iv) Stabilité du complexe de fer (I).....	p.174
II.2.b) Réactivité des complexes $[PhFe^{II}(acac)^2]^-$ et $[PhFe^I(acac)]^-$ vis-à-vis de iodures et de bromures aromatiques.....	p.176
II.2.b.1) Comportement en présence d'un iodure aromatique.....	p.176
II.2.b.2) Comportement en présence d'un bromure aromatique.....	p.179
II.2.b.3) Comportement en présence d'un chlorure aromatique appauvri.....	p.179
◆ II.2.b.3.i) Résultats expérimentaux.....	p.179
◆ II.2.b.3.ii) Mécanisme d'activation de la 2-chloropyridine par le complexe $[PhFe^I(acac)]^-$	p.181
◆ II.2.b.3.iii) Remarque sur la quantité de biphényle formée au cours du processus étudié.....	p.183
III) <u>Conclusion</u>	p.184
<i>Chapitre 5: Etude du mécanisme d'une cyclisation radicalaire catalysée par le fer en présence d'hydrures</i>	p.187
I) <u>Avantages et limitations de l'utilisation d'hydrures d'étain en chimie radicalaire: alternatives</u>	p.187
I.1) Procédés radicalaires; rôle des hydrures d'étain.....	p.187
I.1.a) Deux types de mécanisme.....	p.187
I.1.b) Quelques propriétés du mécanisme en chaîne.....	p.188
I.1.c) Emergence des propagateurs à base d'étain.....	p.190
I.2) Développement de nouveaux systèmes propagateurs sans étain.....	p.192
I.2.a) Utilisation d'hétéroatomes des groupes principaux comme donneurs d'hydrogène.....	p.192
I.2.a.1) Composés du silicium et du germanium (éléments du groupe XIV).....	p.192
I.2.a.2) Utilisation d'autres médiateurs.....	p.194
I.2.b) Développement de nouveaux systèmes métal-hydrure.....	p.195
I.2.c) Utilisation du fer en chimie radicalaire.....	p.197
I.2.c.1) Utilisation du fer en catalyse oxydante.....	p.197
I.2.c.2) Utilisation du fer en catalyse réductrice.....	p.198
II) <u>Etude mécanistique d'une cyclisation radicalaire catalysée par le fer</u>	p.200
II.1) Système et réaction étudiés.....	p.201
II.1.a) Réaction étudiée.....	p.201

II.1.b) Spectre d'application de la méthodologie développée.....	p.201
II.2) Etude mécanistique par voltammétrie cyclique.....	p.202
II.2.a) Nature de l'espèce active et mécanisme: étude expérimentale.....	p.202
II.2.a.1) Etude du précurseur de fer (II).....	p.202
II.2.a.2) Etude du précurseur de fer (II) en présence du substrat halogéné.....	p.205
II.2.b) Hypothèse concurrentielle d'une activation par carboferration intramoléculaire?.....	p.208
II.2.c) Bilan: cycle catalytique.....	p.210
III) <u>Conclusion</u>	p.210
Conclusion générale.....	p.213
Section expérimentale.....	p.215
Articles publiés.....	p.253

Présentation du sujet

L'utilisation de composés du cuivre et du fer en catalyse homogène représente un enjeu majeur en chimie organométallique: ces deux métaux étant peu dispendieux et d'une faible toxicité, ils s'imposent comme deux acteurs incontournables de la «chimie verte». Leur utilisation, après les travaux pionniers d'Ullman (catalyse au cuivre, début du XXème siècle) et de Kochi (catalyse au fer, années 1970) connaît un regain d'intérêt depuis une quinzaine d'années. Toutefois, les mécanismes des réactions organométalliques mises en jeu dans ce type de catalyse sont encore par certains points assez obscurs.

Cette thèse se divise en deux volets: dans un premier temps, le mécanisme réactionnel de couplages C-N et C-O entre des halogénures aromatiques et des nucléophiles azotés et oxygénés catalysés par des complexes du cuivre a été étudié (chapitre 2). Ceci a conduit à s'intéresser tout d'abord d'un point de vue expérimental à la nature du complexe actif en catalyse, en utilisant une approche électrochimique, et ensuite à étudier la réactivité de ce dernier avec divers halogénures aromatiques. La notion d'interaction non covalente entre le catalyseur métallique et le substrat engagé dans la réaction est abordée, et des études théoriques sont proposées en vue de rationaliser le mécanisme des réactions étudiées. Dans un second temps, l'utilisation du fer en catalyse homogène est étudiée pour trois types de réactions. Le rôle du fer est ainsi examiné dans la réaction de formation de liaisons C-N à partir d'un halogénure aromatique et d'une amine (chapitre 3); de même, la formation de liaisons C-C par couplage entre un halogénure aromatique et un réactif de Grignard est étudiée (chapitre 4). Ces exemples ont été à la fois étudiés d'un point de vue expérimental et théorique. Enfin, un exemple d'étude mécanistique expérimentale d'une cyclisation radicalaire catalysée par le fer est également proposé (chapitre 5).

Liste des abréviations

2-Py: <i>groupe 2-pyridinyl</i>	ESI-MS: <i>electrospray-ionization mass spectroscopy</i>
acac ⁻ : <i>ion acétylacétonate</i>	EWG: <i>groupe électroattracteur (electron-withdrawing group)</i>
ACN: <i>acétonitrile</i>	ET (ou TS): <i>état de transition</i>
AcO ⁻ : <i>ion acétate</i>	Et-: <i>groupe éthyle</i>
AIBN: <i>azo-bis-isobutyronitrile</i>	GC-MS: <i>gas-chromatography mass spectroscopy</i>
Ar-: <i>groupe aromatique</i>	GGA: <i>approximation des gradients généralisés (generalized gradients approximation)</i>
BSSE: <i>basis set superposition error</i>	HAT: <i>hydrogen atom transfer</i>
cat.: <i>catalytique</i>	Hét: <i>hétéroatome</i>
CE: <i>mécanisme «chimie-électrochimie»</i>	HOMO: <i>highest occupied molecular orbital</i>
Cp-: <i>groupe cyclopentadiényl</i>	IAT: <i>iodine atom transfer</i>
Cy-: <i>groupe cyclohexyl</i>	Im ⁻ : <i>imidazolate</i>
DBM: <i>dibenzoylméthane</i>	iPr-: <i>groupe isopropyle</i>
DEPO: <i>diéthyloxyde de phosphine</i>	IRC: <i>intrinsic reactionnal coordinate</i>
DFT: <i>théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory)</i>	ISC: <i>croisement intersystème (intersystem crossing)</i>
dmeda: <i>N,N'-diméthyléthylènediamine</i>	LDA: <i>approximation de la densité locale (local density approximation)</i>
DME: <i>diméthyléther</i>	LUMO: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
DMF: <i>N,N-diméthylformamide</i>	Me-: <i>groupe méthyl</i>
DMSO: <i>diméthylsulfoxyde</i>	MS: <i>tamis moléculaire (molecular sieves)</i>
dppe: <i>1,2-(bis)diphénylphosphinoéthane</i>	n-Bu- (ou Bu-): <i>groupe n-butyl</i>
EC: <i>mécanisme «électrochimie-chimie»</i>	n-Hept-: <i>groupe n-heptyl</i>
EDG: <i>groupe électrodonneur (electron-donating group)</i>	n-Hex- (ou Hex-): <i>groupe n-hexyl</i>
ESH: <i>électrode standard à hydrogène</i>	NBO: <i>natural bond orbital</i>
	NEV: <i>nombre d'électrons de valence</i>

LISTE DES ABREVIATIONS

NHC: *carbène N-hétérocyclique (N-heterocyclic carbene)*

NMP: *N-méthylpyrrolidinone*

Np-: *groupe 1-naphtyl*

Nu (ou NuH): *nucléophile*

[M]: *complexe de métal de transition*

TfO⁻: *anion triflate*

Ox: *oxydant*

PBE: *fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof*

PCM: *polarizable continuum model*

Ph-: *groupe phényle*

phen: *1,10-phénanthroline*

PivO⁻: *pivalate*

pTol-: *groupe para-tolyl*

Red-Al: *hydrure de bis(2-méthoxyéthoxy) aluminium*

Réd: *réducteur*

RMN: *résonance magnétique nucléaire*

RPE: *résonance paramagnétique électronique*

RT: *température ambiante (room temperature)*

salen: *2,2'-éthylènebis(nitrilométhylidène) diphénol-N,N'-éthylènebis(salicylimine)*

SCE: *électrode au calomel saturée (saturated calomel electrode)*

SDD: *Stuttgart-Dresden*

SET: *single electron transfer*

S_N2: *substitution nucléophile d'ordre 2*

S_NAr: *substitution nucléophile aromatique*

t-Bu-: *groupe tertibutyl*

THF: *tétrahydrofurane*

tmeda: *N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diamine*

TMHD: *2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione*

TS: *voir «ET»*

Ts-: *groupe tosyl*

TTMSS: *tris-triméthylsilylsilane*

XC: *échange-corrélation*

Partie I

Introduction générale

-
Chapitre 1 - Préliminaire

*Généralités sur la catalyse homogène par les métaux de transition
et sur les méthodes utilisées pour l'étude de leur mécanisme.*

Généralités sur la catalyse homogène par les métaux de transition et sur les méthodes utilisées pour l'étude de leur mécanisme.

I) Catalyse homogène par les métaux de transition¹

L'utilisation de complexes de métaux de transition en catalyse homogène a connu un immense essor au cours de ces dernières décennies: depuis les années 1970, des avancées cruciales ont pu être réalisées grâce aux nombreux procédés développés dans ce domaine, qui ont permis l'accès à de nouvelles stratégies de synthèse qui étaient jusqu'alors impossible à mettre en œuvre.

Ainsi, en 1971, Jay Kochi² décrit un protocole de couplage croisé entre des bromures vinyliques et des réactifs de Grignard utilisés comme nucléophiles, utilisant des sels de fer comme catalyseurs (schéma 1.1). Il s'agit du premier couplage $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ décrit en catalyse organométallique.

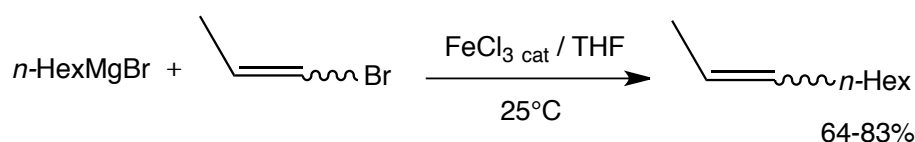


Schéma 1.1: Couplage $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ de Kochi. La configuration de l'oléfine est conservée

La même année, il présente également un procédé de couplage $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ entre des iodures d'alkyle et des réactifs de Grignard, utilisant cette fois le complexe Li_2CuCl_4 comme catalyseur³ (schéma 1.2).

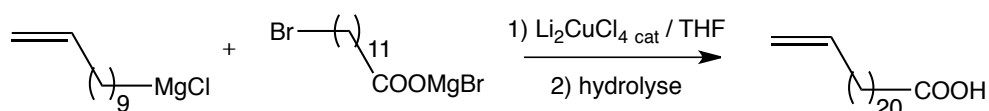


Schéma 1.2: Couplage $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ de Kochi Cu-catalysé

On peut également citer comme réaction pionnière le couplage croisé entre un réactif de Grignard et un bromure ou un chlorure aromatique catalysé par des complexes du nickel décrit concomitamment par Kumada et Tamao⁴ (schéma 1.3) ainsi que par Corriu et Masse⁵ (schéma 1.4):

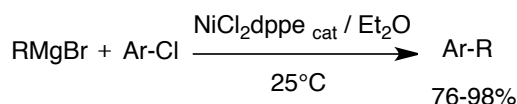


Schéma 1.3: couplage de Kumada-Tamao entre un chloroarène et un réactif de Grignard

¹ voir notamment: Astruc, D. *Chimie Organométallique*, éd. EDP Sciences, 2000

² Tamura, M.; Kochi J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1487

³ Tamura, M.; Kochi, J. *Synthesis* **1971**, 303

⁴ Tamao, K.; Suminai, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374

⁵ Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1972**, 144a

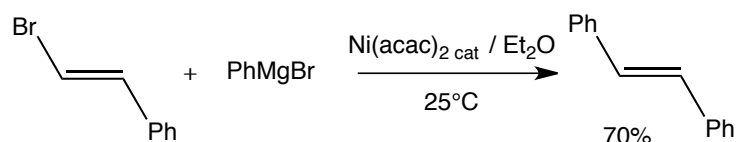


Schéma 1.4: couplage de Corriu entre un bromure vinylique et un réactif de Grignard

Les réactions de couplage catalysées par les métaux de transition permettent une très vaste gamme de fonctionnalisations en synthèse organique. A ce titre, il convient de citer la récente attribution du Prix Nobel de Chimie (2010) à Richard Heck, Ei-ichi Negishi, et Akira Suzuki pour leurs travaux sur le couplage croisé pallado-catalysé et ses applications synthétiques:

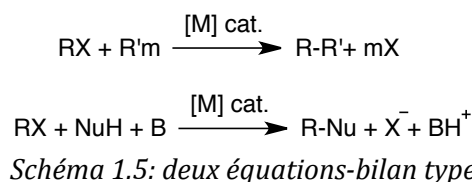


Richard Heck, Ei-ichi Negishi, et Akira Suzuki (©2010, site web de la fondation Nobel)

Ce prix met ainsi à l'honneur trois réactions fondamentales du domaine du couplage croisé (c'est-à-dire un couplage entre deux partenaires différents) catalysé par le palladium et appliqué à la synthèse organique: la réaction de Mizoroki-Heck, qui couple un halogénure aromatique et une oléfine,⁶ le couplage de Negishi, qui couple un réactif organozincique et un halogénure aromatique,⁷ ainsi que la réaction de Suzuki-Miyaura, qui permet le couplage entre un acide arylboronique ou vinylboronique et un halogénure aromatique.⁸

Dans toute la suite de cette partie, on s'intéressera uniquement aux réactions de couplage croisé entre un composé électrophile (halogénure aromatique notamment) noté RX dans le cas le plus général, et un nucléophile, catalysées par des complexes de métaux de transition.

Selon que le partenaire nucléophile est un organométal (R'm) ou un nucléophile neutre (NuH, de type amine, alcool, thiol, ...) déprotonné *in situ* (par une base B), le bilan de la réaction peut s'écrire sous l'une des formes suivantes (schéma 1.5):



⁶ Article séminal: Heck, R.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5518

⁷ Article séminal: King, A.O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, *19*, 683

⁸ Article séminal: Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Letters*, **1979**, *20*, 3437

De manière schématique, une réaction de couplage métallocatalysée peut se résumer par le cycle catalytique suivant (schéma 1.6), faisant intervenir trois étapes élémentaires:

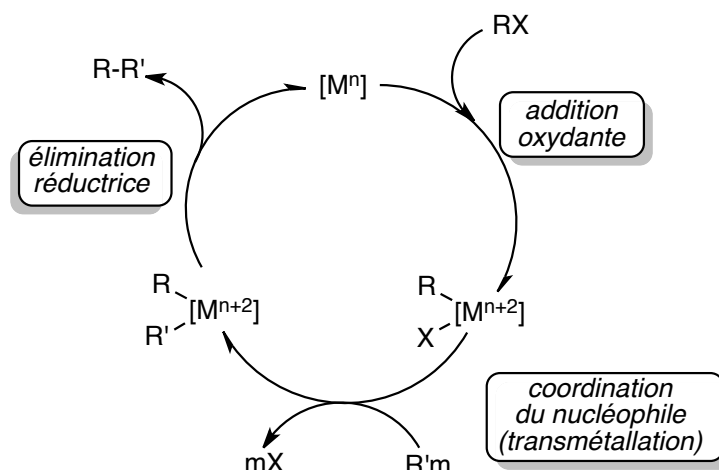


Schéma 1.6: un exemple typique de cycle catalytique de couplage croisé entre un électrophile (RX) et un nucléophile organométallique (R'm), catalysé par un complexe métallique [Mⁿ]⁹

Les principales étapes «classiques» de ce type de réaction métallo-catalysée sont exposées ci-dessous.

I.1) Activation de l'électrophile RX par le complexe métallique [M]

La première étape commune à toutes ces réactions concerne l'activation de l'entité électrophile (l'halogénure aromatique ici) par le complexe métallique, qui aboutit à la création d'une nouvelle entité organométallique avec formation d'une liaison carbone-métal. On parle alors d'*addition oxydante*. Au cours de cette étape, le degré d'oxydation du métal a augmenté de deux unités, et le nombre d'électrons de valence du complexe a lui même généralement augmenté de deux unités:

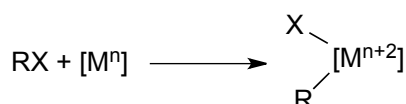


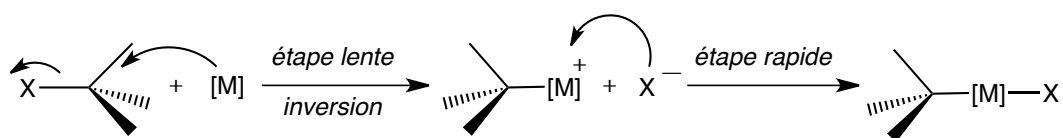
Schéma 1.7: bilan formel d'une addition oxydante

Plusieurs mécanismes sont à distinguer pour cette étape d'addition oxydante, selon la nature du substrat et du complexe métallique. Néanmoins, la faisabilité de cette réaction étant directement liée au pouvoir réducteur du complexe métallique (puisque, formellement, il y a oxydation du métal), elle sera facilitée pour les complexes relativement riches en électrons et qui possèdent un bas degré d'oxydation.

I.1.a) Addition oxydante de type S_N2

Ce mécanisme s'applique aux substrats RX fortement polaires et présente toutes les caractéristiques de la réaction S_N2: cinétique du deuxième ordre, accélération par les solvants polaires et par les bons groupes partants (TsO⁻ > I⁻ > Br⁻ >> Cl⁻), ainsi que par la nucléophilie du métal. Elle se déroule en deux étapes comme suit (schéma 1.8):

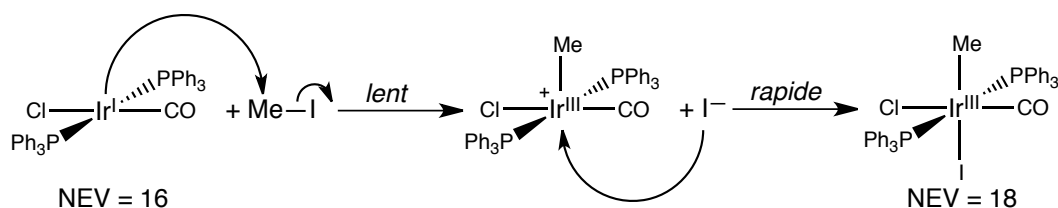
⁹ Ici l'étape de coordination du nucléophile au métal M est une étape de transmétallation, ce n'est évidemment pas le cas si le nucléophile utilisé n'est pas un organométal.

Schéma 1.8: addition oxydante de type S_N2

La géométrie du substrat RX est fondamentale pour ce type de réaction: l'attaque de type S_N2 du complexe métallique sur le substrat étant de type *anti* avec inversion de Walden, elle ne peut se produire que si l'atome de carbone de la liaison C-X est de géométrie tétraédrique (sp^3). Cette réaction sera de plus favorisée pour les complexes de métaux nucléophiles et riches en électrons (Pd(0), Ir(I), complexes à 16 électrons,¹⁰ ...).

Selon le nombre d'électrons de valence du complexe de départ, un ligand devra se décoordiner du métal afin que l'anion X^- puisse entrer dans sa sphère de coordination (deuxième étape du schéma 1.8): par exemple, si un complexe possédant déjà 18 électrons de valence est ligandé par l'anion X^- sans perte préalable d'un autre ligand, ceci aboutirait à la formation d'un complexe à 20 électrons de valence, ce qui est rarement favorable.

A l'inverse, les complexes de type ML_4 à 16 électrons de valence comme le complexe de Vaska donnent facilement ce type d'addition oxydante, sans avoir besoin de perdre intermédiairement un ligand, ce qui aboutit souvent à une trans-addition (schéma 1.9):

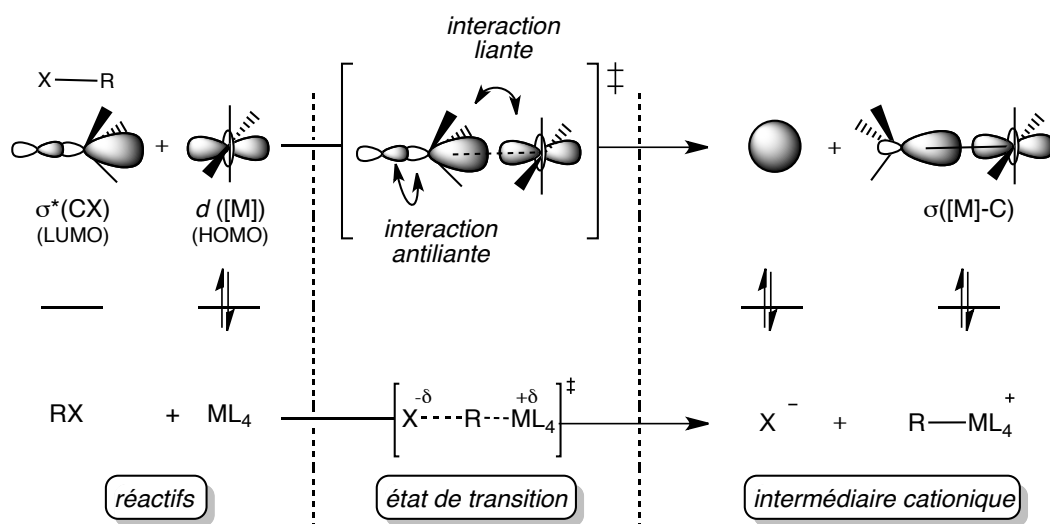
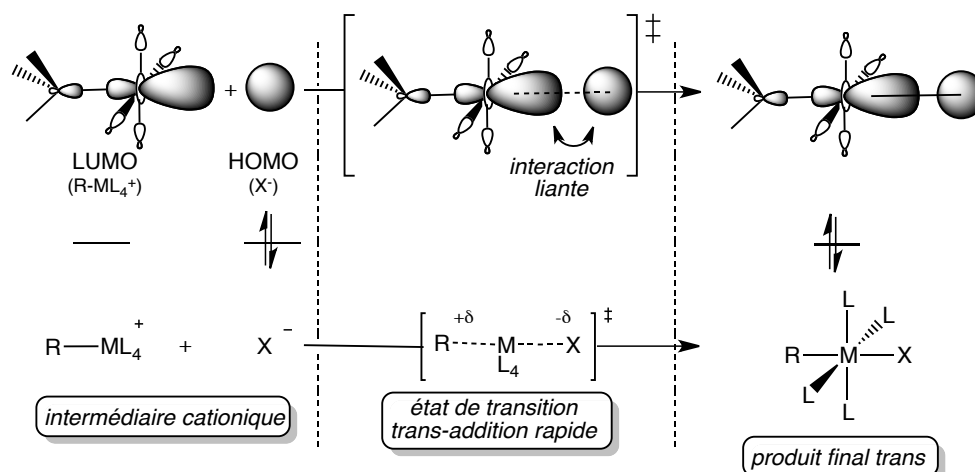
Schéma 1.9: trans-addition de type S_N2 du complexe de Vaska $[Ir^I(CO)Cl(PPh_3)_2]$ sur CH_3I

D'un point de vue orbitalaire, le complexe métallique nucléophile intervient dans une première étape, lente, par une orbitale $d([M])$ peuplée de deux électrons (niveau HOMO), à symétrie axiale. Cette orbitale interagit avec l'orbitale σ^* antiliante (niveau LUMO, vide), de la liaison C-X pour aboutir à la création d'une liaison C-M (dans un intermédiaire cationique) et à l'expulsion du groupe partant X^- (voir schéma 1.10,¹¹ donné pour un exemple de complexe plan-carré type ML_4).¹² Dans une deuxième étape, rapide, l'anion X^- nucléophile, interagit avec l'orbitale vacante électrophile (niveau LUMO) de l'intermédiaire cationique pour aboutir à la création d'une liaison M-X (voir schéma 1.11).

¹⁰ Ce mécanisme est alors assez favorisé puisqu'il aboutit à la formation d'une entité à 18 électrons de valence.

¹¹ Le groupe partant X^- a formellement récupéré les deux électrons de la liaison C-X de départ (l'orbitale liante $\sigma(C-X)$ correspondante n'a pas été représentée pour des raisons de clarté).

¹² Pour une étude théorique exhaustive prenant en compte la symétrie des complexes et l'intégralité de leur diagramme d'orbitales, voir: Mathey, F.; Sevin, A. *Chimie moléculaire des Eléments de Transition*, Presses de l'Ecole Polytechnique éd., 2000.

Schéma 1.10: première étape du mécanisme d'addition oxydante type S_N2 Schéma 1.11: deuxième étape du mécanisme d'addition oxydante type S_N2

Ainsi, les deux électrons qui constituaient la liaison C-X du réactif et les deux électrons qui étaient dans l'orbitale $d([M])$ du complexe métallique se retrouvent dans la sphère de coordination du métal dans le produit final. On a donc bien dans ce complexe deux électrons qui décrivent la liaison nouvellement formée C-[M], et deux électrons qui décrivent la deuxième liaison formée, [M]-X.

Il est également important de préciser que, sur des substrats aromatiques appauvris, des réactions d'addition oxydante suivant un mécanisme de type S_NAr peuvent avoir lieu.

1.1.b) Addition oxydante concertée à trois centres

Elle concerne surtout les dérivés soit peu polaires, soit possédant une géométrie rendant impossible l'approche *anti* du complexe métallique nucléophile (et qui rend donc impossible le mécanisme de type S_N2 décrit précédemment). Ainsi, des dérivés de type $C_{sp^2}-X$ seront plutôt enclins à donner une addition oxydante concertée à trois centres plutôt qu'une addition oxydante de type S_N2 car la géométrie sp^2 du carbone fonctionnel empêche toute approche *anti* nécessaire à un mécanisme S_N2 . Elle procède en un seul acte élémentaire comme le montre le schéma 1.12:



Schéma 1.12: addition oxydante élémentaire concertée à trois centres

Comme toute réaction concertée, elle est assez peu sensible à la polarité du solvant. En dehors des considérations stéréochimiques décrites précédemment, les liaisons activées par ce processus sont pour la plupart peu polaires, comme les liaisons H-H, O-O, H-Si, etc.

D'un point de vue orbitalaire, elle correspond à l'interaction d'une orbitale d occupée du complexe avec l'orbitale antiliante (niveau LUMO), non peuplée, σ^* de la liaison R-X. La principale différence avec le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ précédemment décrit est que le métal interagit avec les *deux* centres R et X dans ce mécanisme, et non avec l'atome le plus électrodéficient de la liaison R-X (voir schéma 1.13).¹³

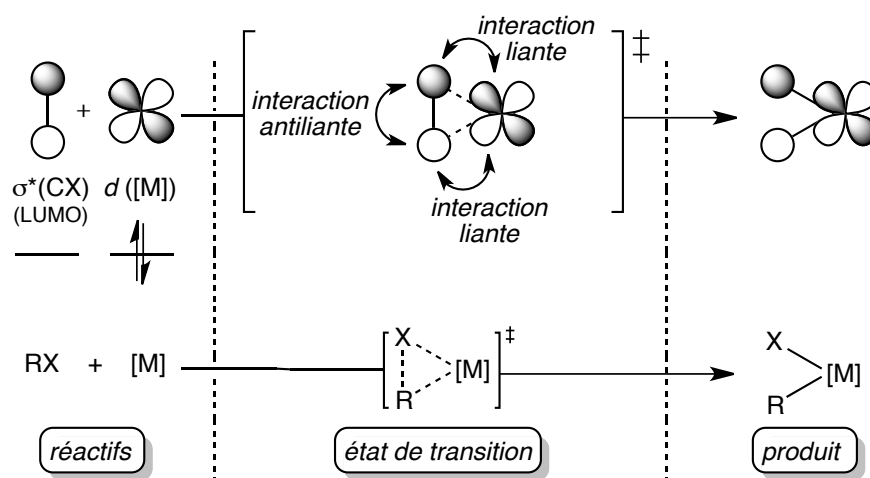


Schéma 1.13: mécanisme d'addition oxydante concertée (deuxième étape)

Contrairement à l'addition oxydante de type $\text{S}_{\text{N}}2$ qui était relativement favorisée pour les complexes riches en électrons, ce mécanisme à trois centres sera plus difficile pour des complexes qui possèdent déjà 18 électrons de valence. En effet, au cours de cette réaction, deux électrons supplémentaires sont apportés à la sphère de coordination du complexe, alors que la première étape de l'addition oxydante de type $\text{S}_{\text{N}}2$ n'apporte aucun électron supplémentaire à l'édifice (puisque le groupe partant récupère la paire électronique qui le liait au radical carboné).¹⁴

De plus, on s'aperçoit que la stéréochimie de ce type d'addition oxydante est de type *cis*: les groupes «R» et «X» se trouvent en effet dans des positions adjacentes lorsqu'ils sont coordonnés au métal dans le produit final (une *trans*-isomérisation pouvant se produire ultérieurement).

¹³ Tout comme dans le cas précédent, les deux électrons qui peuplaient l'orbitale liante de la liaison C-X et les deux électrons qui peuplaient l'orbitale $d([\text{M}])$ du complexe se retrouvent dans la sphère de coordination du métal: on a donc en tout deux électrons qui décrivent la liaison $[\text{M}]\text{-X}$ du produit final et deux électrons qui décrivent la liaison $[\text{M}]\text{-C}$ du même produit.

¹⁴ Si un complexe à 18 électrons de valence ne peut réagir que par un mécanisme d'addition oxydante à trois centres (par exemple pour des raisons géométriques), le mécanisme sera alors de type dissociatif: le complexe perdra préalablement un ligand, ce qui aura pour effet de diminuer son nombre d'électrons de valence. Ensuite, il pourra s'engager dans la réaction d'addition oxydante qui lui apportera deux nouveaux électrons.

1.1.c) Addition oxydante par transfert d'électron (ou «SET»: Single Electron Transfer).

Deux processus d'activation par transfert d'électron sont à distinguer: le transfert d'électron par sphère externe (*outer-sphere*) qui correspond à un échange d'électron entre deux réactifs séparés, et le transfert d'électron par sphère interne (*inner-sphere*), qui correspond à un échange d'électron entre deux réactifs reliés entre eux (formation d'un pré-complexe moléculaire), comme le résume le schéma 1.14. Le pontage entre les deux complexes peut se faire via un ligand pontant (ligand «μ» type CO, CN⁻, halogénure, sulfure, ...)

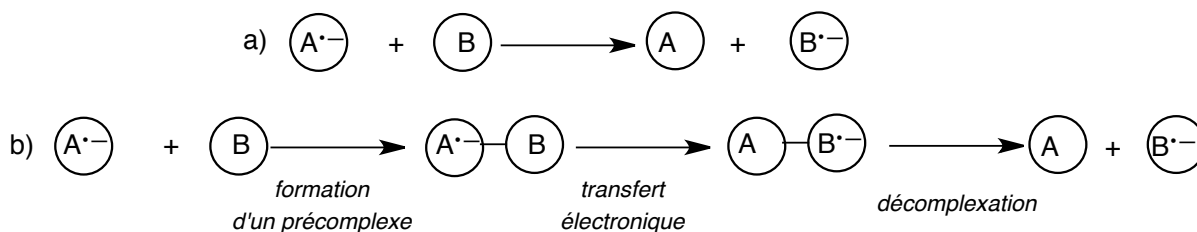


Schéma 1.14: transfert électronique (SET)
 a) par sphère externe: les deux réactifs sont séparés;
 b) par sphère interne: les deux réactifs sont reliés temporairement

Le mécanisme par sphère externe (schéma 1.15) fait intervenir une première étape de réduction du substrat (RX) par le complexe, aboutissant à la formation d'un radical-anion:

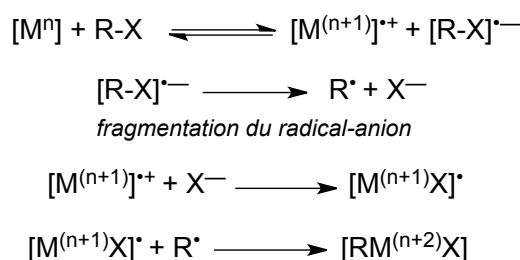


Schéma 1.15: addition oxydante par transfert électronique (sphère externe)

A l'inverse, le mécanisme par sphère interne (schéma 1.16) fait intervenir comme première étape un transfert de l'atome «X»: ce processus sera d'autant plus facile que la transférabilité de «X» sera grande (pour la série halogène: I >> Br > Cl).¹⁵

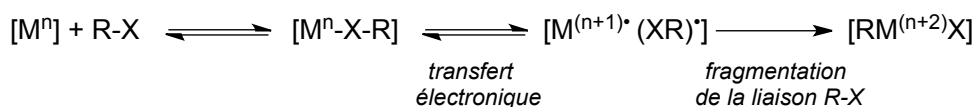


Schéma 1.16: addition oxydante par transfert électronique (sphère interne)

Le mécanisme d'addition oxydante par transfert électronique sera plutôt favorisé pour les complexes métalliques à fort pouvoir réducteur (par exemple Pt(0), Fe(I), Ir(I), ...).

Remarque:

Comme de nombreux processus radicalaires, l'addition oxydante par transfert d'électron peut donner naissance à des mécanismes impliquant un processus en chaîne ou non.

¹⁵ Pour un transfert d'atome d'iode, on parle couramment de IAT (pour *Iodine Atom Transfer*), pour un transfert d'atome d'hydrogène, on parlera également de HAT (*Hydrogen Atom Transfer*).

I.2) Coordination du nucléophile

Avant ou après la réaction d'addition oxydante, le partenaire nucléophile de la réaction de couplage doit se coordonner au centre métallique.

Selon Kochi,¹⁶ le nucléophile (qui est par exemple un organométal, noté «R'm» dans le schéma ci-dessous) peut se coordonner au métal de transition «M» par transmétallation *après* l'addition oxydante de celui-ci sur le substrat électrophile (noté «RX») comme le montre le schéma 1.17a. Cette réaction s'apparente formellement à un échange de ligands puisque le ligand R'⁻ prend la place du ligand X⁻ sur le métal.

Une deuxième possibilité est que le nucléophile R'm transmétalle sur le métal [Mⁿ] *avant* l'étape d'addition oxydante (schéma 1.17b).

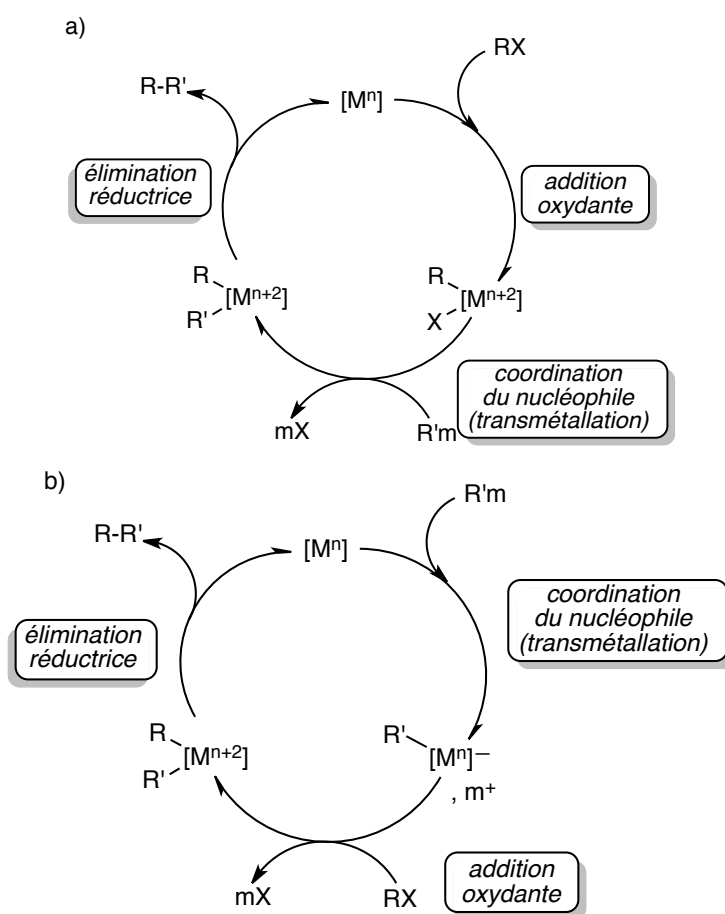


Schéma 1.17: deux types de coordination possibles du nucléophile:
a) après addition oxydante, b) avant addition oxydante

Dans le cas où le nucléophile n'est pas un organométal mais un nucléophile fonctionnalisé portant un proton acide (alcool, amine, thiol, ...), une base est généralement présente dans le milieu.

¹⁶ Kochi, J.K. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press New York ed., 1978

Les deux processus décrits précédemment restent alors valables (voir schéma 1.18), le nucléophile se coordonnant souvent au métal après l'étape d'addition oxydante; l'étape de déprotonation du nucléophile pouvant elle-même se produire avant ou après coordination de ce dernier.¹⁷

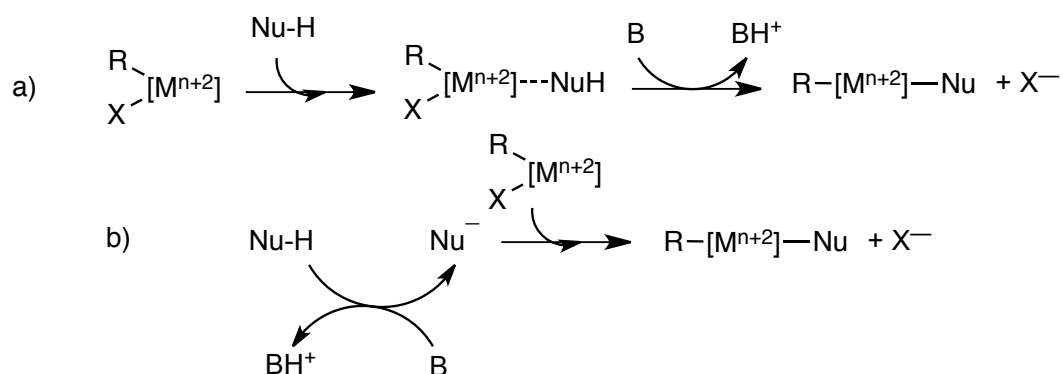


Schéma 1.18: cas où le nucléophile doit être déprotonné; a) après coordination sur le métal; b) avant coordination sur le métal

I.3) Elimination Réductrice

L'élimination réductrice (voir schéma 1.19) constitue dans le cas d'une réaction de couplage l'étape du cycle catalytique où le produit de couplage est effectivement formé à partir du complexe obtenu après addition oxydante et coordination du nucléophile.

A la fin de cette réaction, le métal retrouve son degré d'oxydation originel (régénération du catalyseur):

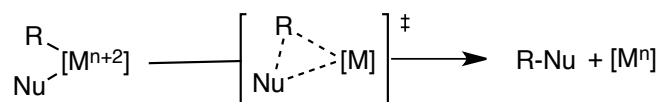


Schéma 1.19: réaction d'élimination réductrice

L'interprétation orbitale en est donnée ci-dessous (schéma 1.20): en début de réaction, quatre électrons décrivent les deux liaisons R-M et Nu-M; en fin de réaction, deux de ces électrons ont formé une nouvelle liaison R-Nu, et les deux électrons restants ont été retransférés au centre métallique.

Au cours de cette réaction, le métal est donc réduit, et son degré d'oxydation diminue de deux unités (il passe de «n+2» à «n»).

¹⁷ Pour des nucléophiles relativement peu acides comme des alcools ou des amines, la déprotonation s'effectue souvent après coordination du nucléophile sur le métal, qui exacerbe l'acidité du proton porté par ce même nucléophile. Divers complexes où le nucléophile est coordonné au métal sans encore être déprotonné ont également pu être isolés, notamment des dérivés de la morpholine se coordonnant à des complexes d'arylpalladium (II) obtenus par addition oxydante d'un précurseur de Pd(0) sur des halogénures aromatiques (ce qui correspond donc typiquement à un mécanisme décrit par le schéma 1.18.a): voir notamment Jutand, A.; Negri, S.; Principaud, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 631).

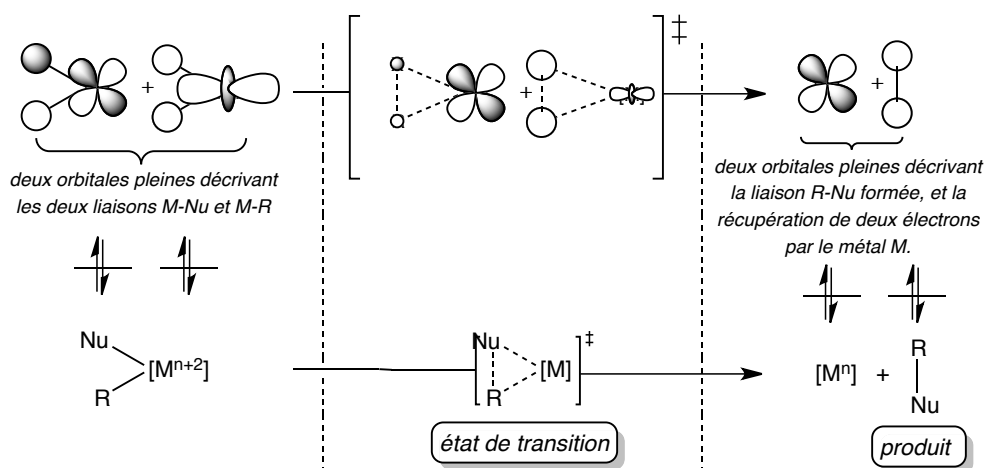


Schéma 1.20: interprétation orbitale de la réaction d'élimination réductrice

Cette étape aboutissant à la réduction du métal, elle est ainsi favorisée pour les complexes métalliques pauvres en électrons, ou possédant un haut degré d'oxydation. Il ne sera pas rare qu'un complexe perde dans une première étape un de ses ligands ancillaires, ce qui aura pour effet de l'appauvrir électroniquement, pour ensuite s'engager dans une réaction d'élimination réductrice ainsi facilitée par cet appauvrissement électronique.¹⁸

L'une des difficultés concernant l'étude des mécanismes de réactions organométalliques est que les complexes intermédiaires sont souvent d'une assez grande réactivité et donc d'une durée de vie assez faible. Ainsi, il est commode d'avoir recours à des techniques permettant de sonder la nature de ces complexes (degré d'oxydation et état de spin du métal, cinétique des étapes du cycle catalytique, ...). Les techniques qui ont été utilisées dans ce travail sont présentées ci-dessous.

II) Méthodes de caractérisation utilisées

Trois méthodes de caractérisation seront essentiellement employées dans cette thèse: l'analyse électrochimique par voltammétrie cyclique, la Résonance Paramagnétique Electronique, et la modélisation théorique par théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.1) Voltammétrie Cyclique^{19,20}

II.1.a) Description

La voltammétrie cyclique est une méthode d'analyse électrochimique potentiodynamique *transitoire*²¹ consistant à étudier la réponse en courant faradique (i.e. en courant dû à une

¹⁸ Pour une étude théorique complète de la réaction d'élimination réductrice, voir Hoffmann, R. *Frontiers of Chemistry*, Pergamon ed., **1982**.

¹⁹ voir *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Bard, A.J.; Faulkner, L.R., Wiley & Sons ed., **2000**, et *Electrochimie Physique et Analytique*, H.H. Girault, PPUR éd., **2001**.

²⁰ Il existe deux types de voltammétries cycliques: stationnaire et non-stationnaire. Seule la deuxième a été utilisée ici.

²¹ Expérimentalement, des conditions transitoires (i.e. qui sont régies par des équations dépendantes du temps) sont obtenues en travaillant en solution non agitée: ainsi, la couche de diffusion, située au voisinage de l'électrode, n'est approvisionnée en permanence que par diffusion en espèces électroactives par le reste de la solution (et non par convection). La diffusion étant un phénomène de cinétique lente, ceci aboutit à une distribution non-stationnaire des concentrations dans la couche de diffusion.

réaction d'oxydoréduction faisant intervenir des espèces électroactives en solution) d'un système électrochimique à une rampe de potentiel imposée.

Le montage utilisé dans ce but est un montage classique à trois électrodes (schéma 1.21): le potentiel est imposé, via une alimentation stabilisée, entre l'électrode dite de mesure (ou électrode de *travail*, la plupart du temps constituée d'un disque d'or, de platine, ou de carbone vitreux de surface connue; elle est notée **E.T.**) et la contre-électrode, notée **C.E.**. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de mesure et une électrode de référence notée **Réf.**, ici une Electrode au Calomel Saturée (en abrégé: *ECS* ou *SCE* en anglais; le potentiel de référence de cette électrode étant $E_{\text{réf., ECS}} = 0,244 \text{ V/ESH}$). Le courant est quant à lui mesuré via un microampèremètre **A** entre l'électrode de mesure et la contre-électrode, la plupart du temps constituée d'un fil de platine. Un électrolyte support est ajouté en grande concentration (typiquement de l'ordre de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) dans la solution, afin d'en assurer une meilleure conductivité, mais surtout afin de limiter les contributions non-faradiques du courant mesuré.

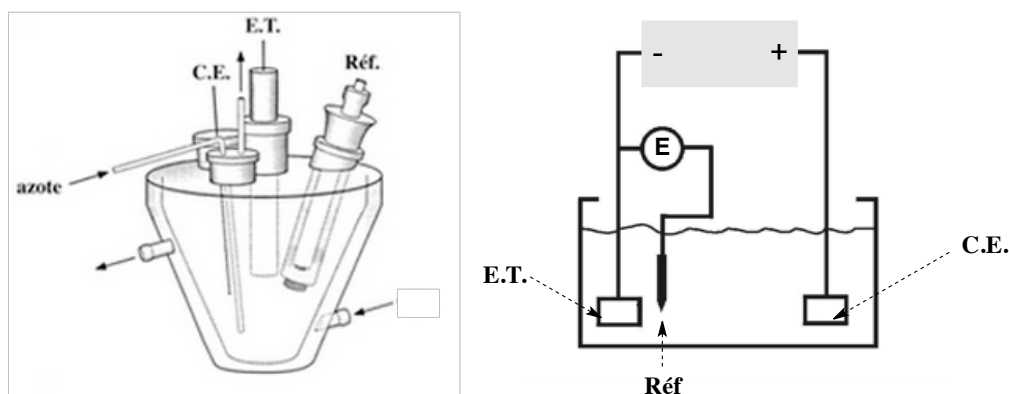


Schéma 1.21: montage à trois électrodes utilisé dans les expériences de voltammétrie.
à gauche: cellule utilisée;²² à droite: schéma électrique équivalent

On précise que la zone de l'espace qui est sondée dans cette technique électrochimique est une fine couche de solution (épaisse de quelques dizaines de micromètres) directement en contact avec le disque de l'électrode de mesure, et qui est nommée *couche de diffusion*. On considère dans la suite une solution contenant une espèce notée *Ox*, susceptible de se réduire en une espèce *Réd* selon la demi-équation rédox:



On notera E°_1 le potentiel standard de ce couple, $E_{N,1}$ le potentiel de repos (potentiel d'équilibre ou potentiel de Nernst) pris par la solution en l'absence de réaction électrochimique, et $E_{1/2}$ le potentiel de demi-vague associé à la réduction de *Ox* en *Réd*.²³

²² Robert, M.; Costentin, C. *l'Actualité Chimique*, **2009**, 333, 29

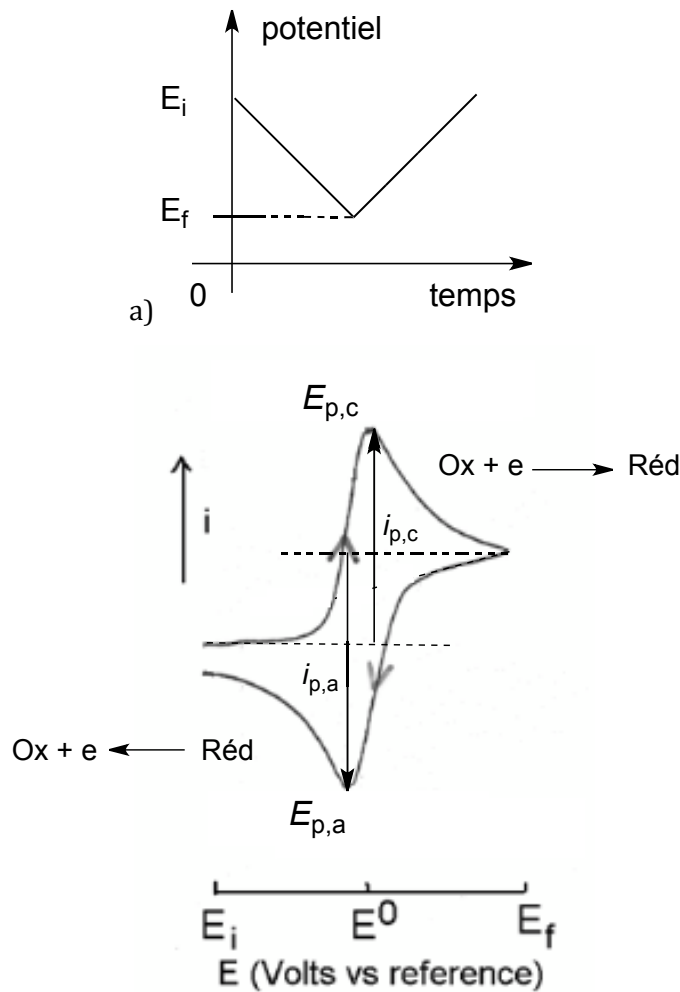
²³ Le potentiel de demi-vague est relié au potentiel standard du système par la relation:

$$E_{1/2} = E^\circ_1 + (RT/nF) \cdot \ln(\mathcal{D}_{\text{Réd}} \cdot \delta_{\text{Ox}} / \mathcal{D}_{\text{Ox}} \cdot \delta_{\text{Réd}})$$

où *R* désigne la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), *T* la température (K), *n* le nombre d'électrons échangés par le processus rédox, *F* la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), \mathcal{D}_i désigne le coefficient de diffusion de l'espèce *i* en solution, et δ_i désigne l'épaisseur de la couche limite de diffusion où il y a transformation de l'espèce *i*. En pratique, on a souvent $\mathcal{D}_{\text{Ox}} \sim \mathcal{D}_{\text{Réd}}$ et $\delta_{\text{Ox}} \sim \delta_{\text{Réd}}$, les potentiels standard et de demi-vague sont donc relativement proches.

Le mode le plus utilisé de balayage du potentiel E utilisé est une fonction affine du temps, partant, à vitesse de balayage donnée, d'un potentiel initial E_i auquel aucune réaction n'a lieu à l'électrode, pour atteindre ensuite un potentiel de fin, noté E_f . On supposera que le potentiel $E_{N,1}$ est compris entre E_i et E_f . Le balayage est dit "cyclique" si un voltammogramme retour est tracé, c'est-à-dire si l'on trace la réponse en courant en partant de E_f pour retourner à E_i , comme le montre le schéma 1.22a.

On obtient alors un voltammogramme présentant un pic dont le potentiel et l'intensité sont notés E_p et i_p , et dont l'allure est donnée ci-dessous (schéma 1.22b).²⁴



b)

Schéma 1.22: a) rampe de potentiel $E = f(t)$ linéaire; b) réponse intensité-potential du système à la rampe de potentiel linéaire; le sens du balayage est indiqué par des flèches (ici le nombre d'électrons échangés est égal à 1)

La morphologie du voltammogramme aller ($E_i < E < E_f$) s'explique ainsi:

²⁴ Dans ce schéma, les exposants «c» et «a» renvoient respectivement à «cathodique» et «anodique». En effet, la transformation au balayage aller de l'espèce Ox en l'espèce $Réd$ est une réduction, qui correspond donc à un fonctionnement de l'électrode de mesure en mode cathodique. Au balayage retour, on réalise l'oxydation de l'espèce $Réd$ électrogénérée à l'aller dans la couche de diffusion, ce qui correspond donc à un mode de fonctionnement anodique de l'électrode de mesure.

- Dans une première phase ($E_i < E < E_{N,1}$), aucune réaction rédox ne se produit à l'électrode, et donc aucun transfert de charge n'a lieu au sein du circuit: le courant n'augmente alors pratiquement pas.
- Dans une deuxième phase ($E_{N,1} < E < E_p$), le potentiel imposé devient supérieur au potentiel de Nernst du système: la thermodynamique impose donc que l'espèce Ox soit réduite en l'espèce $Réd$ par transfert de n moles d'électrons par mole de Ox . Ceci se manifeste par la génération d'un courant qui traverse le circuit. De plus, ce courant croît exponentiellement avec la surtension $E - E_{N,1}$, la cinétique du transfert de charge étant donnée par la relation de Butler-Volmer.²⁵
- Dans une troisième phase ($E_p < E < E_i$), le courant décroît: ceci est la principale conséquence du caractère *transitoire* de cette technique d'analyse. En effet, l'absence d'agitation de la solution conduit à un appauvrissement progressif de la couche de diffusion en l'espèce Ox , qui est consommée à la surface de l'électrode. Or l'augmentation du potentiel d'électrode induit d'après la relation de Butler-Volmer une vitesse de réaction de plus en plus élevée, et donc une consommation de plus en plus rapide de l'espèce Ox : l'apparition du pic coïncide avec l'instant où la diffusion ne permet plus d'approvisionner suffisamment rapidement la couche de diffusion en l'espèce Ox . La consommation de cette dernière par la réaction à l'électrode devient en effet trop rapide: la diffusion ne permettant plus d'apporter une quantité de matière suffisante dans la couche de diffusion pour que la réaction à l'électrode puisse suivre sa cinétique, on assiste à une chute de la concentration $[Ox]$ dans la couche de diffusion et donc à une décroissance du courant de réduction. On dit également qu'à partir du potentiel de pic, le transfert de matière par régime diffusif devient limitant, puisque c'est bien lui qui impose alors sa cinétique. A partir de $E = E_p$, le courant i suit une loi de décroissance de type loi de Cottrell (réponse chronoampérométrie):

$$i(t) = nFSC(D/\pi t)^{1/2}$$

où C est la concentration de l'espèce électroactive. On déduit, du fait de la relation affine qui lie le potentiel E au temps t :

$$i(E) = K.E^{1/2}$$

où K est une constante.

La morphologie du balayage retour s'explique aisément par symétrie: lorsque l'on se trouve au potentiel E_i après un premier balayage, seule l'espèce $Réd$ est présente dans la couche de diffusion après réduction quantitative de toute l'espèce Ox initiale. Balayer ensuite de E_i jusqu'à

²⁵ La relation de Butler-Volmer donne, dans le cas le plus général d'un mélange d'oxydant et de réducteur en solution, l'expression du courant i en fonction du potentiel E pour un système quelconque limité par le transfert de charge (c'est-à-dire en considérant que le régime diffusif approvisionne instantanément la couche de diffusion en espèces électroactives, ce qui est valable au voisinage du potentiel de repos) :

$$i = nSFk^0[Ox]^\alpha[Réd]^{1-\alpha}\{\exp[\alpha nF(V-E_{N,1})/RT] - \exp[-(1-\alpha)nF(V-E_{N,1})/RT]\}$$

où S est la surface de l'électrode, $[A]$ la concentration de l'espèce «A» en solution; α est quant à lui le coefficient de transfert, qui caractérise la symétrie de l'état de transition du transfert électronique vis-à-vis des réactifs et des produits. C'est un nombre adimensionnel: lorsqu'il est proche de 1, cela signifie que l'état de transition est énergétiquement proche des réactifs (i.e. du composé Ox dans notre cas); s'il est proche de 0, il sera plutôt proche des produits (Red). Enfin, k^0 est la constante de vitesse du transfert électronique.

E_i revient à oxyder l'espèce *Réd*, d'où l'existence d'un pic anodique d'oxydation (E_{pa} , i_{pa}) sur le schéma 1.22b.

II.1.b) Expression et propriétés des potentiels de pic

Plusieurs informations importantes peuvent être extraites de ce voltammogramme: dans le cas d'un système dit rapide (pour lequel le transfert électronique est rapide devant la diffusion des réactifs vers l'électrode), les potentiels de pic de réduction et d'oxydation s'expriment comme suit:

$$E_p(\text{réd}) = E_{1/2} - 1,109RT/nF \quad E_p(\text{ox}) = E_{1/2} + 1,109RT/nF$$

Les unités des termes intervenant dans ces expressions ont été précisées précédemment.²⁶ L'écart ΔE_p entre les potentiels de pic est égal à:

$$\Delta E_p = 2,21RT/nF \sim 56,5/n \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$$

Autre conséquence immédiate, la demi-somme des potentiels est égale au potentiel de demi-vague du couple considéré ($E_{1/2}$) et est donc environ égal au potentiel standard de ce couple (voir référence 23).

$$E_p(\text{réd}) + E_p(\text{ox}) = 2E_{1/2}$$

En revanche, plus le transfert d'électron est lent, plus l'écart entre les potentiels de pic augmente: les calculs deviennent alors beaucoup plus complexes. Ceci rend compte du fait que le système ne peut réagir instantanément à l'échelon de potentiel qui lui est imposé. Plus le système est lent, plus le courant d'oxydoréduction commencera à croître tardivement (pour de grandes valeurs de $|V - E_{N,1}|$).

II.1.c) Expression et propriétés des intensités de pic

L'évolution des intensités de pic peut renseigner sur la nature chimiquement réversible du système étudié. En effet: lorsque l'espèce *Réd* est générée par réduction dans la couche de diffusion, cette dernière peut être parfaitement stable ou être consommée par une réaction chimique.

Dans le cas où l'espèce *Réd* est parfaitement stable, le pic d'oxydation obtenu au balayage retour possède la même intensité que le pic de réduction au balayage aller: la totalité de la quantité de l'espèce *Réd* électrogénérée est alors à son tour oxydée en l'espèce *Ox* (schéma 1.23.a). En revanche, lorsqu'une réaction chimique consomme l'espèce *Réd* (mécanisme de type «EC» (Electrochimie-Chimie), où une étape de transformation électrochimique précède une étape de transformation chimique), le pic d'oxydation de ce dernier sur le balayage retour diminue d'intensité, pouvant même aller jusqu'à disparaître si la vitesse de balayage est suffisamment faible (schéma 1.23.b, échelle de temps longue). Augmenter la vitesse de balayage, c'est-à-dire diminuer l'échelle de temps, permet de bloquer cinétiquement la réaction chimique consommant l'espèce *Réd*: l'intensité du courant du pic d'oxydation de ce dernier va donc augmenter avec la vitesse de balayage (schéma 1.23.c).

²⁶ En pratique, n vaut 1 ou 2: les transferts électroniques sont des successions d'actes élémentaires pour lesquels un seul électron est échangé; rarement, deux électrons peuvent être transférés simultanément, jamais davantage.

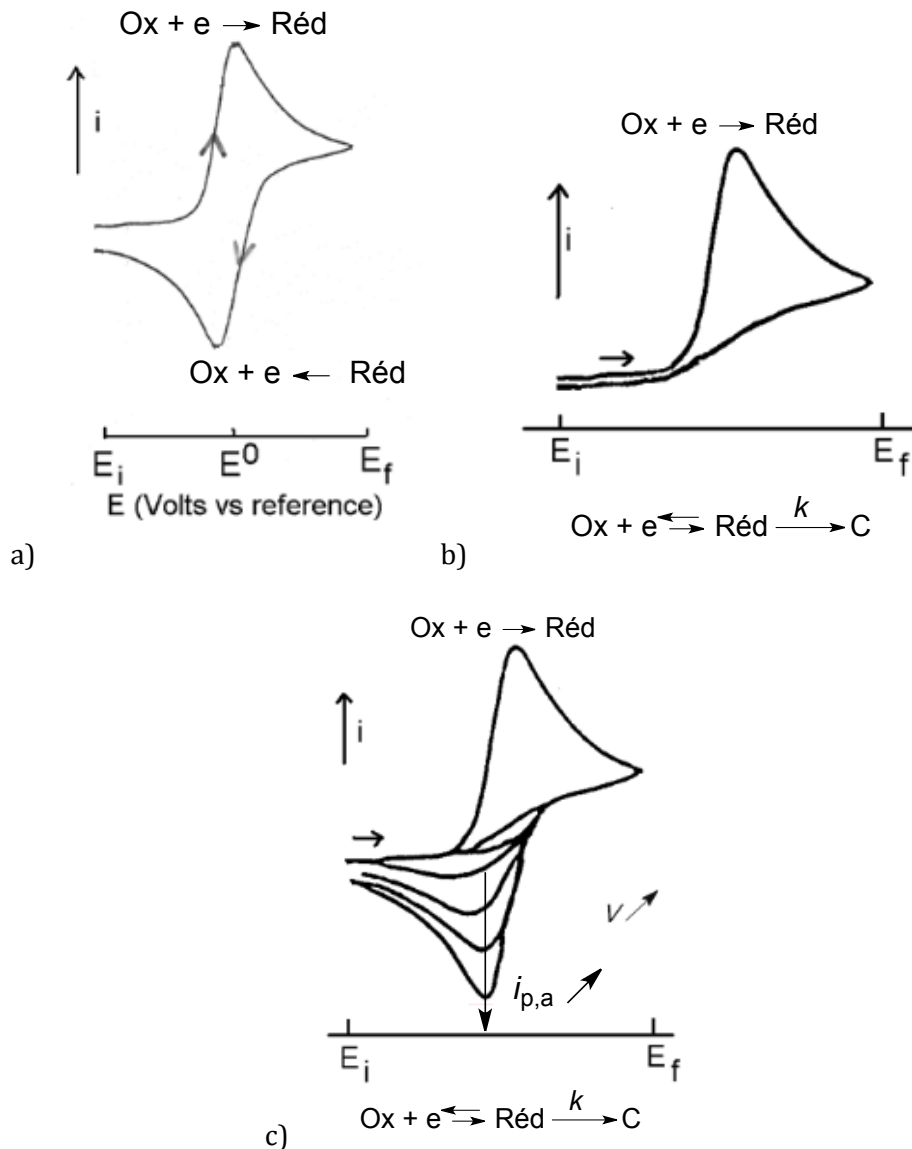


Schéma 1.23: a) cas d'un système chimiquement réversible; b) cas d'un système chimiquement irréversible; c) évolution du caractère chimiquement irréversible vers un caractère chimiquement réversible avec la vitesse de balayage

Les intensités de pic suivent quant à elles la loi de Randles-Sevcik:

$$i_p = K' \cdot n^{3/2} S C (\mathcal{D}v)^{1/2} \text{ pour un système rapide à } 25^\circ\text{C}$$

$$i_p = K'' \cdot n \alpha^{1/2} S C (\mathcal{D}v)^{1/2} \text{ pour un système lent à } 25^\circ\text{C}$$

où S est la surface de l'électrode (cm^2), C la concentration initiale de l'espèce Ox en solution ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), v la vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), \mathcal{D} le coefficient de diffusion de l'espèce Ox dans le solvant utilisé ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), α le coefficient de transfert; K' et K'' sont des constantes.

Enfin, le rapport des intensités de pic permet d'avoir des informations sur le caractère réversible ou non de la transformation chimique associée: lorsque les courants aller et retour sont d'intensité égale, cela signifie que le système est chimiquement réversible: la forme $Réd$ électrogénérée par réduction est stable à l'échelle de temps de la voltammétrie et redonne par oxydation au balayage retour la quantité d'espèce oxydée qui était présente au départ.

II.1.d) Remarques

- La voltammétrie cyclique est relativement opérationnelle dans le cas de l'étude de la réactivité des complexes des métaux de transition puisqu'elle donne accès à des données thermodynamiques et cinétiques, via l'étude des potentiels et des intensités de pic d'oxydoréduction des complexes réactifs. En effet, la hauteur d'un pic étant directement proportionnelle à la concentration en l'espèce réactive, il devient aisé de suivre l'évolution de la concentration d'une espèce donnée en fonction de ces divers paramètres. De plus, il est aisé de mimer électrochimiquement à l'électrode l'oxydation ou la réduction d'un précatalyseur. Il est en effet courant en catalyse organométallique de devoir modifier le degré d'oxydation d'un complexe afin de le rendre actif en catalyse (c'est le cas par exemple du palladium, souvent utilisé sous forme de sel de Pd(II) qui génère *in situ* l'espèce active Pd(0) par réduction chimique dans de nombreux couplages): mimer cette transformation à l'électrode peut rendre aisée la détermination de la nature de l'espèce active.
- L'utilisation d'un électrolyte support à «haute» concentration induit un changement important de la force ionique du solvant où il est dissout. Certaines réactions pour lesquelles la cinétique est sensible à la polarité du milieu peuvent voir leur vitesse se modifier, même si dans la majorité des cas cette variation est assez faible. L'électrolyte support employé ici est le tétrafluoroborate de *n*-tétrabutylammonium, utilisé à teneur de 0,3 mol.L⁻¹. Il est à noter que la plupart des réactions catalytiques organométalliques se font à haute force ionique, les réactifs de départ (organométaux) et les sels ioniques formés au cours de la réaction accroissant la polarité du milieu.
- Toutes les expériences électrochimiques présentées dans ce travail ont été menées à température ambiante. Il est en effet difficile de travailler à haute température sans introduire une ébullition du solvant contenu dans l'électrode de référence et donc une altération de son fonctionnement si les conditions d'étude sont trop drastiques. En outre, l'agitation thermique résultant du chauffage peut introduire des mouvements de convection au sein de l'électrolyte, qui perturberont l'analyse du courant effectuée en introduisant une composante convective, non-faradique.
- Tous les potentiels relevés sont donnés par rapport au potentiel de référence de l'électrode au calomel saturée ($E_{\text{réf., ECS}} = 0,244 \text{ V / ESH}$).

 II.2) Etude de composés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)²⁷

La RPE (ou RSE pour *Résonance de Spin Electronique*), découverte en 1944 à l'université de Kazan par Y. Zavoisky (URSS) est une spectroscopie résonante de principe identique à celui de la RMN, à ceci près que l'on sonde les spins électroniques et non les spins nucléaires.

Un signal résonant en RPE est dû à la levée de dégénérescence des niveaux de spin d'une entité paramagnétique par effet Zeeman sous l'action d'un champ magnétique extérieur. L'hamiltonien d'interaction Zeeman $\hat{\mathcal{H}}_Z$ et la levée de dégénérescence associée ΔE_Z s'écrivent pour un spin S :

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = \mu_B B_0 g \cdot S_z \quad \Delta E_Z(\text{mS}) = \mu_B B_0 g \cdot m_S$$

où μ_B désigne le magnéton de Bohr ($\mu_B \sim 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$), B_0 la projection du champ magnétique sur l'axe de quantification (ici l'axe (Oz)), g le facteur de Landé de l'électron responsable des transitions sondées ($g \sim 2,0023$ pour un électron libre), \hat{S}_Z est l'opérateur

²⁷ voir: Bertrand, P. *La Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique*, EDP Sciences éd., **2010**.

projection de spin sur l'axe (Oz), et m_s la projection du spin sur l'axe de quantification, valeur propre de l'opérateur \hat{S}_z ($-S \leq m_s \leq S$, par pas de une unité).

La levée de dégénérescence possède alors l'allure suivante, pour un système de spin S:

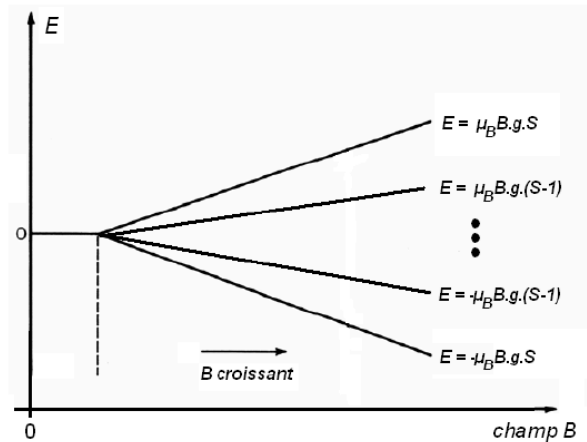


Schéma 1.24: levée de dégénérescence par effet Zeeman

Dans le cas d'un ion à symétrie sphérique possédant un seul électron célibataire (donc de spin total égal à $+1/2$), la levée de dégénérescence est égale à :

$$\Delta E_Z(m_s = \pm 1/2) = \pm \mu_B B_0 g/2$$

En pratique, une transition RPE est obtenue en plongeant un échantillon paramagnétique (en solution gelée ou en poudre par exemple) dans un champ magnétique statique B_0 , ce qui permet d'effectuer la levée de dégénérescence par effet Zeeman. Perpendiculairement à ce champ statique, on impose un champ radiofréquence tournant de fréquence ν , qui permet d'induire les transitions entre sous-niveaux Zeeman (sous-niveaux de nombre quantique m_s donné). On peut en effet montrer par le calcul que seuls des champs orthogonaux au champ statique B_0 sont à même d'induire des transitions entre ces sous-niveaux.

Pour un système de spin $S = 1/2$ se scindant entre deux sous-niveaux Zeeman d'énergie égale à

$$E(m_s = \pm 1/2) = \pm \mu_B B_0 g/2$$

il y a donc une transition RPE lorsque la condition de résonance qui suit est satisfaite :

$$\Delta E = h\nu = \mu_B B_0 g$$

On s'aperçoit qu'une infinité de combinaisons fréquence/champ permettent de satisfaire à la condition de résonance. En pratique (c'est là l'autre différence principale entre la RPE et la RMN), on opère souvent à fréquence fixe (classiquement en bande dite « X », correspondant à une fréquence environ égale à 9,35 GHz), et l'on effectue un balayage en champ magnétique.

Ainsi, pour un ion à symétrie sphérique possédant un seul électron célibataire, la seule transition RPE possible est une transition entre les niveaux $m_s = -1/2$ et $m_s = +1/2$; elle s'effectue en bande X pour un champ magnétique d'environ 3300 Gauss (0,3 Tesla).

Les transitions RPE obéissent par ailleurs à des règles de sélection strictes. Ainsi, lorsque ces dernières sont induites par un champ tournant orthogonal au champ statique (ce sera le cas pour les expériences présentées dans ce travail), les transitions observées obéissent aux règles suivantes :

$$\Delta S = 0 \quad \Delta m_s = \pm 1$$

Habituellement, un spectre RPE correspond non pas au tracé de la courbe d'absorption en fonction du champ balayé, mais au tracé de la dérivée première de cette courbe : ceci rend plus aisée la détermination des champs résonants dans l'hypothèse où les courbes d'absorption sont particulièrement étalées. On obtient ainsi ce type de spectre, pour un système présentant une seule résonance symétrique (de type gaussienne ou lorentzienne, voir schéma 1.25) :

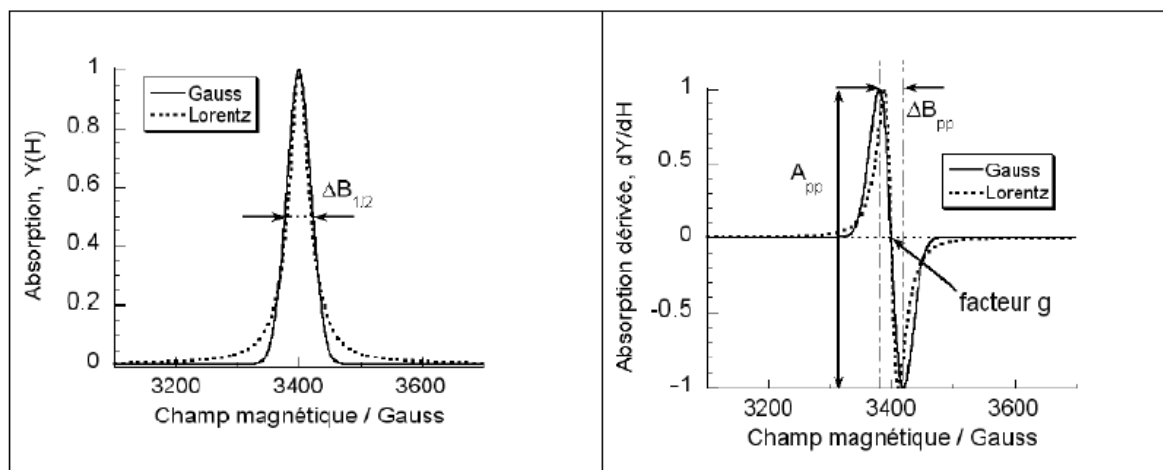


Schéma 1.25: deux types de représentation de la réponse en absorption.
A gauche: courbe d'absorption normale; à droite, courbe d'absorption dérivée.

Dans le cas le plus général, le système étudié n'est pas à symétrie sphérique, et le facteur g mentionné précédemment doit être remplacé par un tenseur matriciel noté $\langle g \rangle$, prenant en compte l'anisotropie de la réponse à l'excitation magnétique.

Pour des espèces de spin égal à $1/2$, deux types remarquables de spectres anisotropes sont à distinguer :

- les systèmes de symétrie *orthorhombique*, pour lesquels les trois directions de l'espace jouent des rôles différents : ils sont caractérisés par les trois paramètres du tenseur $\langle g \rangle$, notés g_{xx} , g_{yy} , et g_{zz} (voir schéma 1.26) :

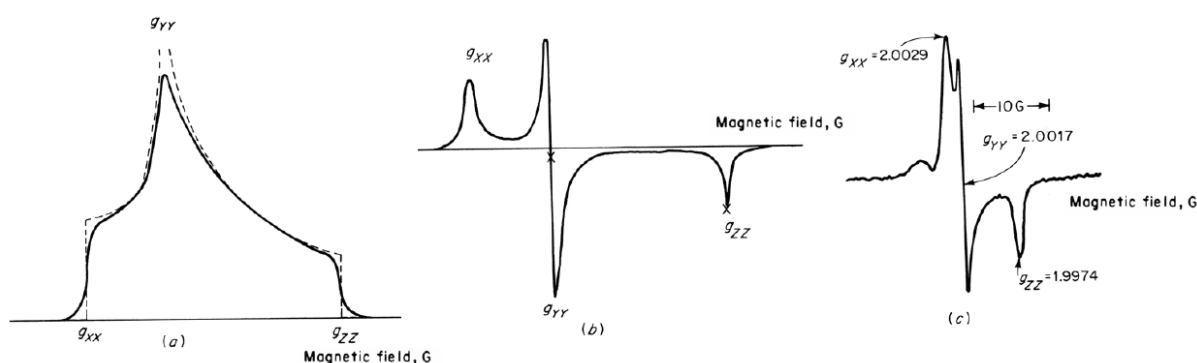


Schéma 1.26 : a) spectre d'absorption théorique d'un système orthorhombique ; b) spectre théorique de première dérivée du spectre précédent ; c) exemple de système orthorhombique : l'ion CO_2^{*-} sur une surface de MgO .

- On distingue également les systèmes à symétrie *axiale*, qui sont caractérisés par un spectre d'allure donnée dans le schéma 1.27. On les caractérise par la présence de deux résonances caractéristiques aux valeurs notées $g_{//}$ et g_{\perp} .

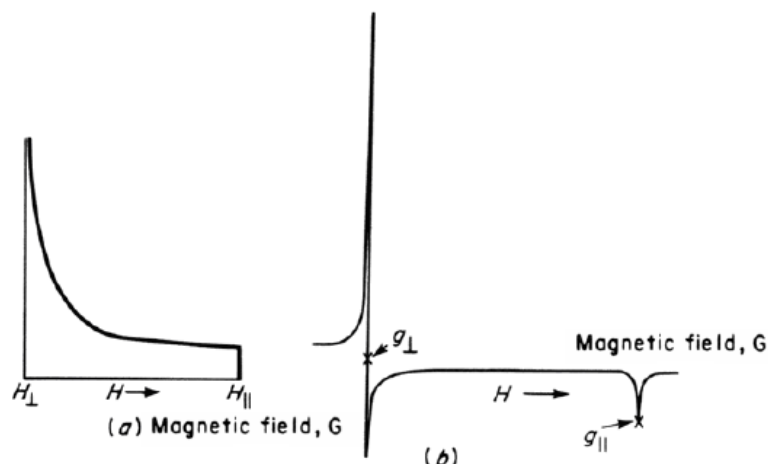


Schéma 1.27 : a) spectre d'absorption théorique d'un système à symétrie axiale ;
b) spectre théorique de première dérivée du spectre précédent

Enfin, de nombreuses interactions peuvent rendre la structure d'un spectre RPE beaucoup plus complexe :

- pour tout spin supérieur à $1/2$, il existe un terme de couplage magnétique interne de ce système de spin sur lui-même, en l'absence d'un champ magnétique (terme appelé *Zero-Field Splitting*), qui induit une levée de dégénérescence des niveaux de spin pouvant atteindre 5 cm^{-1} . L'existence de cette barrière énergétique supplémentaire entre le niveau fondamental et les niveaux excités a pour effet principal de rendre silencieux en RPE de nombreux composés de spin supérieur à $1/2$ lorsqu'ils sont étudiés en bande X classique, le champ pour lequel est atteinte la résonance étant dans ce cas trop haut (pour sonder de telles entités, on a recours à des champs tournants de plus haute fréquence).
- le couplage spin-orbite entre l'atome portant les électrons célibataires et ces derniers peut également être à l'origine d'une démultiplication des signaux (couplage fin); on peut également citer les interactions entre les moments quadripolaires des noyaux et les électrons célibataires, ou encore les interactions entre les spins nucléaires et les électrons célibataires (couplage hyperfin). Dans certains cas (haute résolution), l'effet Zeeman nucléaire peut également être sondé et le spectre modifié en conséquent.

Dans le cas le plus général, il est extrêmement difficile de prévoir l'allure d'un spectre pour un composé de spin donné quelconque. La position des résonances, leur intensité, leurs éventuelles démultiplications dépendront des multiples facteurs détaillés ci-dessus.

Toutefois, dans le cas des complexes de métaux de transition, on peut distinguer des «familles» de composés qui donneront naissance à des séries de résonances similaires: le tableau qui suit (tableau 1.28) regroupe quelques exemples de cas typiques.

Métal	Détail du spectre
Mn(II), spin fort	6 raies espacées de 90 gauss, centrées sur $g=2$
Cu(II), type 1	$g_x = 2,036, g_y = 2,058, g_z = 2,227, A_z = 45, A_x = A_y = 4,5$ gauss
Cu(II), type 2	$g_{//} = 2,242, g_{\perp} = 2,053, A_{//} = 170$ gauss
Cu(II), type 3	n'émet pas de signal en RPE
Mo(V)	$g = 1,96 + (\text{dédoublément hyperfin } (I = 5/2))$
Mo(III)	$g_{//} \sim 2, g_{\perp} \sim 4 + (\text{dédoublément hyperfin})$
Ni(III), spin faible	$g_{\perp} \sim 2,2, g_{//} \sim 2,02$
Co(II), spin faible	$g \sim 2,8$, raie hyperfine, axiale
Fe(III), spin fort rhombique	$g \sim 4,3$
Fe(III), spin fort axial	$g_{\perp} \sim 6, g_{//} \sim 2$ (c.g., hèmes)
Fe(III), spin faible rhombique	$g_x \sim 2,4, g_y \sim 2,2, g_z \sim 1,8$
$\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{3-}$	$g \sim 1,88, 1,92, 2,06$
$\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{-}$	$g \sim 2,04, 2,12$
$\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4^{3-}$	$g \sim 1,89, 1,95, 2,04$

Tableau 1.28: quelques résonances caractéristiques de centres métalliques du bloc d.²⁸

La RPE permet, dans le cas le plus général, d'identifier la présence d'un état d'oxydation de spin donné d'un métal, l'identification se faisant par analyse des gammes de valeurs du tenseur $\langle g \rangle$ où ont lieu les résonances caractéristiques.

Quelle que soit la symétrie du système étudié, les valeurs remarquables du tenseur $\langle g \rangle$ constituent la *carte d'identité* d'un spectre RPE, de la même manière que les valeurs du déplacement chimique permettent de caractériser un type de spin et son environnement immédiat en RMN. L'interprétation théorique de ces spectres requiert toutefois une analyse théorique souvent plus complexe.²⁹

II.3) Modélisations théoriques par théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)³⁰

II.3.a) Brève présentation de la DFT

II.3.a.1) Historique

La théorie de la fonctionnelle de densité est à l'heure actuelle l'une des méthodes de calcul quantique les plus utilisées. Elle trouve ses origines dans le modèle statistique de Thomas-Fermi développé à la fin des années 1920,³¹ mais n'a connu un essor réel qu'à partir de la fin des années 1960, lorsque Kohn, Hohenberg et Sham lui ont donné le formalisme mathématique qu'on connaît aujourd'hui.

²⁸ Extrait de Schenk, F.; Leuba, G.; Büla, C. *Du vieillissement cérébral à la maladie d'Alzheimer*, de Boeck éd., **2004**.

²⁹ A. Abragam et B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press éd., **1970**.

³⁰ Voir notamment: Berthier, G. *Nécessaire de Chimie Théorique*, éd. Ellipses, **2009**; *Gaussian 09 User's Reference*, ed. Gaussian Inc., **2009**.

³¹ Ce modèle a permis une des premières descriptions quantiques des équations d'état des éléments chimiques mais son application reste très restreinte: il a notamment été démontré (Teller, 1962) que cette théorie ne pouvait pas expliquer et décrire l'existence de la liaison moléculaire.

L'idée de base de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental d'un système quelconque détermine à elle seule les observables reliées à ce système, comme par exemple l'énergie. En ce sens, cette idée permet un allègement considérable des calculs : pour un système qui comporte N électrons et qui possède $3N-6$ degrés de liberté indépendants et donc autant de variables (ou $3N-5$ si le système est de symétrie axiale),³² la densité électronique n'est elle fonction que de trois variables d'espace.

Il s'agit ainsi d'une reformulation d'un problème quantique à N corps en un problème à une particule fictive qui a pour variable la densité électronique.

II.3.a.2) Equations de base

Pour un système non-relativiste comprenant N électrons et A noyaux en interaction, l'équation de Schrödinger indépendante du temps associée à l'énergie moyenne totale moléculaire E^m s'écrit:

$$\hat{H}^m \Psi^m = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_I^A \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \right] \Psi^m = E^m \Psi^m$$

où \hat{H}^m est l'hamiltonien moléculaire du système, Ψ^m la fonction d'onde moléculaire, \hbar la constante de Planck réduite, m la masse de l'électron, M_I la masse du noyau I , ∇_i^2 l'opérateur laplacien appliqué à la particule i , Z_I la charge du noyau I , e la charge de l'électron, $|r_i - R_I|$ la distance entre le noyau I et l'électron i , $|r_i - r_j|$ la distance entre l'électron i et l'électron j , et $|R_I - R_J|$ la distance entre le noyau I et le noyau J .

Les deux premiers termes de la somme représentent respectivement les termes d'énergie cinétique électronique et nucléaire, tandis que les trois termes qui suivent représentent respectivement les termes d'interaction électrostatique coulombienne noyau-électron, électron-électron, et noyau-noyau.

Cette équation n'étant pas analytiquement soluble, diverses approximations sont faites afin de la simplifier. La première est celle de Born-Oppenheimer, qui vise à figer le mouvement des noyaux. Le potentiel d'interaction noyau-noyau est donc à présent une constante. De plus, l'énergie cinétique des noyaux peut elle aussi être négligée du fait de leur inertie; l'énergie nucléaire est donc une constante, E^n . On obtient une nouvelle équation, décrivant uniquement la fonction d'onde électronique, de la forme:³³

$$\hat{H}^{él} \Psi^{él} = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi^{él} = E^{él} \Psi^{él}$$

³² On se place en effet dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à considérer le seul mouvement des électrons, les noyaux étant figés. La grande masse du proton p devant celle de l'électron e ($m(p)/m(e) \sim 1836$) rend cette approximation valable dans un large cadre; elle devient erronée lorsque les mouvements des électrons deviennent trop rapides (systèmes diabatiques).

³³ L'énergie totale du système étant égale à la somme des énergies électronique $E^{él}$ et nucléaire E^n ; la fonction d'onde du système étant égale au produit des fonctions d'onde électronique et nucléaire.

La notation suivante est utilisée dans un souci d'allègement d'écriture, où le terme d'énergie cinétique est noté $\hat{\mathcal{T}}$, le terme coulombien d'interaction noyau-électron est noté $\hat{\mathcal{V}}_{N-e}$, et le terme d'interaction électron-électron est noté $\hat{\mathcal{V}}_{e-e}$:

$$\hat{\mathcal{H}}^{\text{él}}\Psi^{\text{él}} = \left[\hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{N-e} + \hat{\mathcal{V}}_{e-e} \right] \Psi^{\text{él}} = E^{\text{él}}\Psi^{\text{él}}$$

De nombreuses méthodes proposent une résolution mathématique approchée de cette équation, en travaillant directement avec $\Psi^{\text{él}}$ comme inconnue, afin d'en déduire la valeur de l'observable énergie électronique $E^{\text{él}}$.

Le principe de base de la technique DFT est de considérer l'énergie $E^{\text{él}}$ comme une fonctionnelle de la densité électronique: ce principe, connu sous le nom de principe de Bright Wilson, énonce que la seule connaissance de la densité électronique permet d'avoir accès à toutes les observables hamiltoniennes du système, donc aux niveaux d'énergie associés.^{34 35}

Pour alléger l'écriture, $\Psi^{\text{él}}$ et $E^{\text{él}}$ seront dans la suite notées respectivement Ψ et E .

Deux théorèmes fondamentaux, dus à Kohn et Hohenberg, découlent de cette constatation:³⁶

Théorème 1: *un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la seule donnée de sa densité électronique $\rho(x,y,z)$ en tout point. Il apparaît donc, en particulier, que l'énergie de ce système est une fonctionnelle de la densité:*

$$E = F[\rho]$$

Théorème 2: *l'état fondamental précédemment décrit est obtenu tel que $\rho(x,y,z)$ minimise l'énergie E .*

L'énergie E se décompose ainsi en une somme de trois fonctionnelles de la densité: un terme cinétique (\mathcal{T}), un terme d'interaction coulombienne noyau-électron (\mathcal{V}_{N-e}) et un terme d'interaction coulombienne électron-électron (\mathcal{V}_{e-e}):

$$E[\rho] = \mathcal{T}[\rho] + \mathcal{V}_{N-e}[\rho] + \mathcal{V}_{e-e}[\rho]$$

Seul le deuxième terme se calcule aisément; il s'agit de la somme des interactions coulombiennes de chaque électron i avec chacun des noyaux I ; la charge d'un volume élémentaire dV_I centré au point de coordonnée r_I étant égale à $\rho(r_I)dV_I$, on obtient:

³⁴ Ce résultat s'appuie sur le théorème de Kato, qui stipule que la densité électronique d'un système régi par un potentiel coulombien généralisé possède un point de rebroussement au voisinage des noyaux.

³⁵ L'énergie électronique est ici considérée comme une fonctionnelle de la densité; l'énergie nucléaire étant une constante, elle est aussi a fortiori une fonctionnelle de la densité. Ainsi, l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité dans ce modèle.

³⁶ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864

$$V_{N-e}[\rho] = \int \sum_{i,I} \frac{Z_I \rho(r_I) dV_I}{|r_i - R_I|}$$

Une partie de l'énergie d'interaction électron-électron peut être modélisée par l'énergie $\mathcal{J}[\rho]$ de répulsion de deux charges ρdV , placées en deux points distants de $|r_1 - r_2|$, soit:

$$\mathcal{J}[\rho] = \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)dV_1dV_2}{|r_1 - r_2|}$$

Le terme $\mathcal{J}[\rho]$ n'est qu'une approximation de l'énergie d'interaction électron-électron, pour deux raisons:

- il ne prend pas en compte la *corrélacion*, c'est-à-dire le fait que les mouvements des deux électrons sont liés: en effet, si la densité $\rho(r_1)$ varie, la densité $\rho(r_2)$ doit elle aussi varier.³⁷ Or, ces deux quantités apparaissent comme indépendantes dans l'expression de $\mathcal{J}[\rho]$. De surcroît, un électron i ayant une densité de présence définie en tout point de l'espace, donc en particulier aux points r_1 et r_2 , cette expression de $\mathcal{J}[\rho]$ fait interagir tout électron avec lui-même (*self-interaction*).
- il ne prend pas en compte l'interaction *d'échange électronique* (interaction de Fermi), qui est une propriété purement quantique liée au spin de l'électron et qui stipule que deux électrons (deux fermions dans le cas général) possédant un spin identique ne peuvent se trouver en un même point de l'espace.³⁸

La méthode proposée par Kohn et Sham repose sur une expression de la densité électronique en fonction d'une combinaison linéaire de produits d'orbitales atomiques, appelées «orbitales de Kohn-Sham» et notées ϕ_{KS} . Elles ont pour propriété de correspondre à la description d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais qui posséderait la même répartition de densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer de manière exacte les termes \mathcal{T}'_S , $V_{N-e,S}$, et \mathcal{J}'^{39} (où l'indice «S» rappelle que ces expressions concernent le système fictif de Kohn-Sham):

³⁷ Ceci est dû au fait que, puisque l'électron i est une particule chargée, un changement de sa position spatiale (donc de sa densité $\rho(r_i)$) induit une variation locale du champ électrostatique ressenti par les autres particules chargées; l'électron j étant lui-même chargé, il sera sensible à cette variation de champ et sa position spatiale, donc la densité $\rho(r_j)$ qui lui est associée, changera.

³⁸ On retrouve ici le principe d'exclusion de Pauli.

³⁹ Dans ces expressions, la densité intervient implicitement via les orbitales de Kohn-Sham: en effet, on a par définition:

$$\rho = \sum_i \int |\phi_{KS}(i)(r_I)|^2 dV_I$$

$$\mathcal{T}_S = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_{KS}(i) | \nabla_i^2 | \phi_{KS}(i) \rangle$$

$$\mathcal{V}_{N-e,S} = \sum_i \int \sum_{i,I} \frac{Z_I |\phi_{KS}(i)(r_I)|^2 dV_I}{|r_i - R_I|}$$

$$\mathcal{V}_{e-e,S} = \sum_{i,j>i} \iint |\phi_{KS}(i)(r_1)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} |\phi_{KS}(j)(r_2)|^2 dV_1 dV_2 = \mathcal{J}$$

Evidemment, les termes exprimés ci-dessus ne correspondent pas aux énergies cinétique et potentielle réelles puisque toute la partie «interaction» entre les électrons a été omise dans l'expression des orbitales $\phi_{KS}(i)$. Toute cette contribution est regroupée dans un nouveau terme, appelé *énergie d'échange-corrélation*, et noté E_{xc} . Elle est elle aussi une fonctionnelle de la densité électronique ρ ; ainsi, l'énergie du système réel est égale à:

$$E = \mathcal{T}_S + \mathcal{V}_{N-e,S} + \mathcal{J} + E_{xc}$$

L'énergie d'échange-corrélation est quant à elle décomposée en un terme d'échange, et un terme de corrélation:

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

Il n'existe pas de forme analytique universelle de cette fonctionnelle d'échange-corrélation: ainsi, des systèmes où les termes de corrélation sont plutôt forts et des systèmes où domine le terme d'échange seront-ils décrits différemment.

La technique la plus simple permettant d'évaluer l'énergie d'échange-corrélation est la méthode de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*), qui considère localement la densité électronique comme un gaz uniforme d'électrons. L'avantage est que le gaz uniforme d'électrons est le seul système pour lequel on dispose d'excellentes interpolations des énergies d'échange et de corrélation. L'inconvénient est que, dans la plupart des systèmes, la répartition électronique est loin d'être localement uniforme, ce qui conduit notamment à une très mauvaise estimation des énergies de liaison. Une méthode palliant les lacunes de la description LDA est la méthode des gradients généralisés (ou GGA, pour *Generalized Gradient Approximation*): là où la méthode LDA considère comme localement homogène la densité électronique, la méthode GGA prend en compte les variations spatiales de cette dernière en faisant intervenir la dérivée spatiale première de la densité dans sa fonctionnelle d'échange-corrélation.

Un inconvénient majeur des méthodes LDA et GGA est qu'elle ne prennent pas en compte le phénomène de *self-interaction*, ainsi que les effets de corrélation à grande distance (corrélation non-locale). A l'heure actuelle, la théorie Hartree-Fock, antérieure au développement de la méthode DFT, permet d'affiner ces modèles.

II.3.a.3) Apport de la théorie Hartree-Fock

Sans entrer dans les détails calculatoires qui permettent d'aboutir à l'expression des fonctions d'onde associées, on peut préciser que la méthode Hartree-Fock est une théorie antérieure à la méthode DFT décrite par Kohn et Sham qui permet de traiter l'interaction d'échange précédemment mentionnée de manière exacte, mais où la corrélation électronique est totalement négligée.

Une nouvelle classe de fonctionnelles d'échange-corrélation est ainsi apparue: il s'agit de la famille des *fonctionnelles hybrides*, introduite par A.Becke en 1993.⁴⁰ Ces fonctionnelles décrivent une fraction du terme d'échange par l'énergie d'échange issue de la théorie Hartree-Fock, l'énergie de corrélation étant obtenue via des fonctions de la densité.

De nombreuses fonctionnelles hybrides existent dans la littérature et possèdent chacune leur spécificité. En ce qui concerne la modélisation de systèmes organiques et organométalliques, la fonctionnelle hybride de Perdew, Burke, et Ernzerhof (notée *PBE*),⁴¹ initialement de type GGA et rendue hybride par Adamo et Barone,⁴² a montré de bons résultats en accord avec l'expérience. C'est la fonctionnelle qui sera utilisée dans ce travail.

Le caractère hybride introduit par Adamo et Barone a abouti à l'obtention d'une nouvelle fonctionnelle notée *PBE0*:

$$E_{xc}(PBE0) = E_{xc}^{PBE} + 0,25(E_x^{HF} - E_x^{PBE})$$

où E_{xc}^{PBE} et E_x^{PBE} correspondent aux énergies d'échange-corrélation et d'échange de la fonctionnelle GGA originelle (ici PBE), et où E_x^{HF} correspond à la part d'énergie d'échange de type Hartree-Fock introduite dans l'hybridation.

II.3.a.4) Bases d'orbitales atomiques

Les orbitales de Kohn-Sham précédemment décrites sont des orbitales moléculaires: il est donc nécessaire de les exprimer en fonction des orbitales atomiques du système.

On se place pour ce faire dans l'approximation *LCAO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) qui consiste à exprimer chaque orbitale moléculaire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Il est ainsi nécessaire d'obtenir une bonne description des fonctions d'onde atomiques avant de pouvoir obtenir les orbitales de Kohn et Sham.

L'idée la plus simple est de partir des seules orbitales connues sans approximation, à savoir les orbitales de l'atome d'hydrogène et des atomes hydrogénoïdes. Cette base est entièrement décrite par le triplet de nombres quantiques $\{n, l, m_l\}$ et a pour forme:

$$|n, l, m_l\rangle = N \cdot Y_{l, m_l} \cdot r^l \cdot P_{n, l}(r) \cdot \exp(-2r/na_0)$$

où r est la distance noyau-électron, $P_{n, l}(r)$ le polynôme de Laguerre de degré $n-l-1$, Y_{l, m_l} la fonction angulaire (harmonique sphérique), a_0 le rayon de l'atome d'hydrogène de Bohr (52,9 pm)⁴³ et N une constante de normalisation.

⁴⁰ Becke, A.D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372

⁴¹ Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-3868; et *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 1396

⁴² Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 6158

⁴³ $a_0 = h^2 \epsilon_0 / \pi m(e) q^2 \sim 52,9$ pm (où h est la constante de Planck, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, $m(e)$ la masse de l'électron et q sa charge).

Slater a ainsi proposé par extension pour un atome quelconque des fonctions orbitales (notées «STO» pour *Slater-Type Orbitals*) de la forme:

$$\chi(\text{STO}) = N.Y_{l,m_l}.r^{n-l}.\exp(-\zeta r)$$

où ζ est un paramètre lié à la charge du noyau, le plus souvent déterminé par des règles empiriques.⁴⁴

Pendant, la présence du terme exponentiel rend les calculs relativement lourds à partir d'un système contenant plus de deux atomes. Elles sont donc remplacées par une combinaison linéaires de fonctions gaussiennes (où le terme exponentiel est quadratique et de la forme $\exp(-a/r^2)$, avec $a>0$).

Dans le cas le plus général où trois gaussiennes sont combinées, ce qui permet d'avoir une interpolation acceptable de la partie radiale de la fonction d'onde, on obtient ainsi la base d'orbitales atomiques nommée STO-3G⁴⁵ la plus simple incluse dans le logiciel Gaussian09.

La description de la fonction d'onde d'un atome est d'autant plus précise qu'elle est interpolée par le maximum de fonctions gaussiennes; la contrepartie est évidemment un temps de calcul de plus en plus lourd. Il convient donc de déterminer quelles seront les propriétés importantes des systèmes étudiés dans le choix des fonctions de modélisation.

On distingue habituellement trois zones spatiales dans la description d'un atome qui requièrent des modélisations assez différentes:

- la zone *de cœur*, où les électrons sont très fortement liés au noyau,
- la zone *de valence*, qui est la zone la plus délicate à traiter puisqu'elle concerne les électrons qui participent à la réactivité de l'atome étudié. Ceci implique deux conséquences pratiques:
 - la prise en compte de multiples gaussiennes décrivant les orbitales de valence (*split valence*): par exemple, une orbitale *s* pourra être décrite par une combinaison linéaire de deux orbitales *s* de rayons différents. Ceci pourra permettre de modéliser la contraction ou l'extension du nuage électronique porté par cette orbitale.⁴⁶
 - la prise en compte de fonctions de *polarisation*: ceci consiste, pour un atome donné, à ajouter à sa description des gaussiennes de nombre quantique *l* supérieur. Pour décrire

⁴⁴ Slater, J.C. *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57

⁴⁵ «STO» pour *Slater-Type Orbitals*, et «3G» pour rappeler qu'il y a 3 Gaussiennes combinées.

⁴⁶ En chimie de coordination, cela permettrait de prendre par exemple en compte plus rigoureusement l'effet néphélauxétique, où les orbitales des centres métalliques s'étendent ou se contractent sous l'effet d'un champ de ligands.

par exemple un atome d'hydrogène, cela revient à lui ajouter des orbitales p , d , etc. Ceci permet de prendre en compte le caractère directionnel du nuage électronique.⁴⁷

- la zone *de diffusion*, où priment les interactions faibles de type Van der Waals (essentiellement les interactions dipolaires, les liaisons hydrogène ou les liaisons halogène). Il convient alors de prendre en compte des orbitales dites *diffuses*, c'est-à-dire qui s'étendent relativement loin des noyaux et qui permettent de modéliser ces interactions qui sont de plus longue portée que les interactions aboutissant à la formation de liaisons covalentes. En pratique, on décrit un atome diffus de nombres quantiques $\{n,l\}$ en lui ajoutant un ensemble d'orbitales $\{(n+1)s ; (n+1)p\}$.

Une base d'orbitales B se nomme comme suit dans le formalisme de Pople, couramment utilisé dans les logiciels de calculs comme Gaussian09:

$$B = n-n'n''...(++)G(**)$$

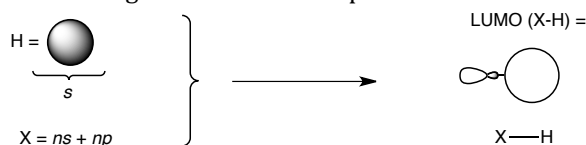
Où, pour un atome donné, n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne, n' , n'' , ... désignent le nombre de gaussiennes utilisées dans chaque couche de valence, $(++)$ désigne s'il y a lieu l'emploi d'un $(+)$ ou deux $(++)$ ensemble d'orbitales diffuses, et $(**)$ désigne s'il y a lieu l'utilisation d'orbitales d sur les atomes de la deuxième période (utilisation d'un seul astérisque «*») et d'orbitales p sur les atomes d'hydrogène (utilisation de deux astérisques «**»). On utilise parfois la notation «G(d,p)» au lieu de «**».

Dans ce travail, tous les atomes ont été modélisés dans la base 6-31(+)G(*), ce qui permet de prendre en compte d'éventuelles interactions de Van der Waals.

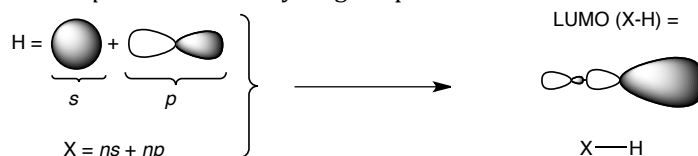
II.3.a.5) Notion de pseudo-potentiels

Il est courant d'introduire une approximation supplémentaire visant à séparer la description quantique des électrons de cœur, fortement liés aux noyaux, et celle des électrons de valence. En effet, avec une très bonne approximation, ces derniers peuvent être considérés comme les seuls responsables de la réactivité des molécules et des complexes étudiés:^{48 49} ainsi, il est commode de considérer que les électrons de cœur n'interagissent pas avec les électrons de valence comme

⁴⁷ Par exemple, la modélisation d'une liaison H-X (où X est un atome électronégatif) sans la prise en compte d'orbitales p de polarisation donnerait la géométrie suivante pour le niveau LUMO:



Cette modélisation est erronée car la zone électrophile d'une telle molécule est essentiellement développée sur l'atome d'hydrogène *et* dans le prolongement de la liaison X-H à l'extérieur de la molécule. Prendre en compte une contribution de polarisation p sur l'atome d'hydrogène permet de retranscrire de ce phénomène:



⁴⁸ Cette approximation a pour extrême limite la théorie de Fukui des orbitales frontières, où l'on considère que seules la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale vacante suffisent à décrire la réactivité des molécules étudiées.

⁴⁹ Cette approximation n'est évidemment plus valable dès lors que les niveaux de cœur interviennent dans les processus sondés (comme par exemple l'étude de l'effet Auger, la spectroscopie photoélectronique, ...). Ce ne sera pas le cas des résultats présentés dans ce manuscrit.

des particules indépendantes à part entière, mais que les électrons de valence évoluent dans un *potentiel électrostatique moyen* créé par les électrons de cœur.

On distingue deux types de pseudopotentiels, selon qu'ils prennent en compte ou non les effets relativistes des atomes décrits. Ces effets étant relativement importants dans le cas des métaux de transition, les électrons de cœur des métaux modélisés dans ce travail (Fe et Cu) ont été traités par le potentiel *SDD*,⁵⁰ qui permet de prendre en compte ces effets relativistes.

II.3.b) Modélisation d'une surface d'énergie potentielle

Le travail théorique présenté ici se focalise uniquement sur l'étude et la détermination de chemins réactionnels, qui consiste en la détermination, pour un système réactif donné, des extrema locaux de la surface d'énergie potentielle associée. En pratique, pour modéliser une réaction élémentaire quelconque, seuls les points stationnaires sont déterminés: il s'agit des minima locaux (états *stables*: réactifs, intermédiaires réactionnels), et des maxima locaux à point de selle (états *instables* qui correspondent aux états de transition).

Cette sous-partie constitue en quelque sorte la «boîte à outils» où sont regroupées les descriptions des différentes démarches à prendre en compte lorsque l'on met en pratique une modélisation d'un système par DFT. Y sont présentés les différents algorithmes utilisés, leurs limites, les éventuelles corrections à amener aux résultats numériques obtenus, ainsi que les choix de modélisation qui ont été faits en fonction des systèmes étudiés dans ce travail.

II.3.b.1) Logiciel utilisé

Tous les calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec le logiciel Gaussian09.⁵¹

II.3.b.2) Recherche des extrema locaux

Deux catégories de structures sont modélisées lors de l'étude du mécanisme d'une transformation: les structures qui correspondent à des minima d'énergie potentielle (réactifs, produits, ou intermédiaires réactionnels), et les structures qui correspondent aux maxima d'énergie potentielle (états de transition).

Dans les deux cas (minimum ou maximum d'énergie potentielle), ces structures correspondent à un point du chemin réactionnel où la dérivée première de l'énergie potentielle est nulle par rapport à toute variation de coordonnée réactionnelle (coordonnée notée «q» dans le cas le plus général). Les algorithmes de modélisation DFT modélisent donc pas à pas une structure dont le gradient de l'énergie tend à se minimiser pour devenir nul. Ces algorithmes dits de *minimisation* peuvent interpoler les extrema locaux des courbes par des fonctions polynomiales (développements de Taylor) d'ordre plus ou moins élevé selon la finesse requise par la modélisation.

Le critère permettant de s'assurer de la bonne modélisation d'un minimum ou d'un maximum de la courbe d'énergie potentielle est l'étude vibrationnelle, à savoir le calcul des fréquences de vibration correspondant à cette structure. Ainsi, un minimum d'énergie potentielle correspond à une structure dont toutes les fréquences de vibration sont réelles, alors qu'un état de transition correspond à une structure possédant une et une seule fréquence de vibration imaginaire pure.

⁵⁰ Pour *Stuttgart* et *Dresden*, du nom des universités où il a été mis au point; voir Szentpaly, L. v.; Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 555.

⁵¹ Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 094107

Ceci s'interprète de la manière qui suit: pour chaque mode de vibration correspondant à une coordonnée réactionnelle «q», l'énergie potentielle de vibration selon cette coordonnée s'écrit dans l'approximation harmonique, au voisinage de la position d'équilibre:

$$E = \frac{1}{2} k(q-q_0)^2$$

où k est la constante de vibration associée au mode de vibration considéré, et q_0 correspond à la valeur de la coordonnée q à l'équilibre.

L'équation précédente ainsi que la loi de Hooke, reliant la constante de vibration k à la fréquence de vibration associée f et à la masse réduite μ du système vibrant,⁵² impliquent immédiatement l'équation suivante:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} = k = 4\pi^2 f^2 \mu$$

Ainsi, un minimum d'énergie, correspondant à une dérivée seconde positive de l'énergie potentielle, est caractérisé par un ensemble de constantes de vibration k positives, et par les fréquences vibrationnelles f correspondantes, elles aussi toutes réelles et positives.

En revanche, un état de transition, qui correspond à une dérivée seconde négative de l'énergie potentielle par rapport à une des coordonnées de vibration q , sera caractérisé par une constante de vibration k négative associée à ce mode de vibration, la fréquence de vibration correspondante étant quant à elle imaginaire pure.

En pratique, l'abus de langage consistant à dire que c'est la *fréquence* de vibration et non la *constante* de vibration qui est négative est couramment fait, notamment dans les listes d'analyse vibrationnelle données par le logiciel Gaussian09.

Enfin, lorsqu'un état de transition a été modélisé (i.e. une structure possédant une fréquence de vibration négative), il est nécessaire de s'assurer que cette fréquence de vibration corresponde bien au mode de vibration de l'acte élémentaire que l'on souhaite modéliser. En d'autres termes, il convient de s'assurer que ce mode de vibration permet bien de passer des réactifs aux produits de la réaction étudiée et donc que l'état de transition modélisé corrèle bien les réactifs aux produits.

On utilise pour cela l'algorithme IRC (pour *Intrinsic Reaction Coordinate*),⁵³ implémenté dans Gaussian09 et qui permet, à partir de la structure d'un état de transition, de recalculer différents points de la courbe d'énergie potentielle situés «avant» l'état de transition (système pré-réactif), et différents points situés «après» l'état de transition (formation des produits): ainsi, il est possible d'obtenir l'intégralité du chemin réactionnel correspondant à la réaction modélisée (voir schéma 1.29) et donc de s'assurer que l'état de transition modélisé est correct.

⁵² Pour une vibration correspondant à l'élongation d'une liaison A-B, la masse réduite du système est

$$\mu = m(A)m(B)/(m(A)+m(B))$$

où $m(i)$ est la masse de l'atome i .

⁵³ Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9918

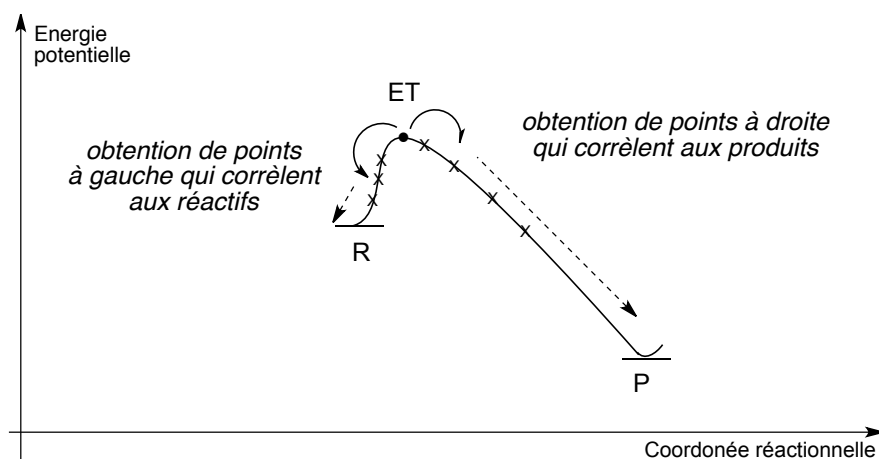


Schéma 1.29: Principe du calcul IRC: à partir d'un état de transition ET, on obtient différents points de la courbe d'énergie («x») qui permettent de connaître les réactifs (R) et les produits (P) reliés à cet état de transition.

II.3.b.3) Contamination de spin

L'un des problèmes majeurs de la description des systèmes possédant un ou plusieurs électrons célibataires est qu'elle fait la plupart du temps intervenir une technique «non-restreinte», c'est-à-dire une technique dans laquelle les électrons de spin 1/2 et de spin -1/2 sont décrits par des répartitions spatiales a priori différentes.

La principale conséquence est que la fonction d'onde optimisée n'est plus valeur propre de l'opérateur de spin S^2 . Or, cet opérateur commutant avec l'opérateur hamiltonien du système, la fonction d'onde exacte décrivant le système doit donc en théorie être à la fois valeur propre de l'opérateur hamiltonien et de l'opérateur S^2 .

On peut montrer que le spin total associé à une fonction d'onde non-restreinte qui décrit un état paramagnétique est *systématiquement surévalué*: concrètement, cela veut dire que la fonction d'onde optimisée pour un système de spin S est contaminée par les fonctions d'onde des états excités de spin supérieur:

$$\Psi_{\text{NON-RESTREINTE}}(S) = \Psi_{\text{exacte}}(S) + \lambda_1 \cdot \Psi(S+1) + \lambda_2 \cdot \Psi(S+2) + \dots$$

Plusieurs algorithmes de correction de la fonction d'onde non-restreinte «polluée» existent; celui qui est utilisé ici est implémenté dans le code Gaussian09, et consiste en la suppression du premier contaminant de spin (« $\Psi(S+1)$ » dans la formule ci-dessus, qui est supposé apporter la «pollution» la plus importante) à chaque pas du calcul: il s'agit de l'algorithme d'annihilation de Löwdin.⁵⁴ Cette méthode est relativement indiquée lorsque la contamination de la fonction d'onde de base par des états de multiplicité de spin élevée est faible.

II.3.b.4) Erreur de superposition de base (ou «BSSE», *basis set superposition error*)

Le problème de la superposition de base intervient dès lors que l'on souhaite modéliser l'interaction de deux entités («A» et «A'») et que ces dernières ne sont pas décrites par les mêmes bases (on supposera que A sera décrit par une base B et A' par une base B', ces deux bases étant de dimension finie).

⁵⁴ Löwdin P.-O. *Physical Review*, **1955**, 97, 1509

L'énergie des deux réactifs séparés est aisément calculable et vaut

$$E\{A+A'\} = E_B\{A\} + E_{B'}\{A'\}$$

Le problème se pose lorsque l'on calcule l'énergie d'un système où interagissent A et A' (par exemple, l'énergie d'un état de transition de réaction entre A et A'): en effet, ces deux réactifs se retrouveront modélisés dans le même calcul, ce qui va permettre au réactif A «d'emprunter» à A' des fonctions de la base B', de même que cela permettra à A' «d'emprunter» à A des fonctions de la base B.

Ainsi, tout se passe comme si l'énergie de cet état de transition (noté $[AA']^\ddagger$) était calculée dans une *nouvelle* base où A est décrit par une base B augmentée par certaines fonctions de B', (cette nouvelle base est notée «B+») et où A' est décrit par une base B' augmentée par certaines fonctions de B (cette nouvelle base est notée «B'+»):

$$E\{[AA']^\ddagger\} = E_{B+}\{A \text{ dans } [AA']^\ddagger\} + E_{B'+}\{A' \text{ dans } [AA']^\ddagger\}$$

La stabilisation de $[AA']^\ddagger$ dans ce calcul est donc surévaluée: en effet, d'après le théorème variationnel, plus la base utilisée pour la description d'un système est grande, plus l'énergie calculée pour ce système est basse et se rapproche de l'énergie du système réel. On a donc:

$$E\{[AA']^\ddagger\} = E_B\{A \text{ dans } [AA']^\ddagger\} + E_{B'}\{A' \text{ dans } [AA']^\ddagger\} - E_{BSSSE}$$

Où E_{BSSSE} , qui est l'énergie de superposition de base, est strictement positive.

Le calcul de l'énergie d'activation E_a permettant de passer des réactifs séparés $\{A+A'\}$ à l'état de transition $[AA']^\ddagger$ est donc biaisé et donne un résultat E_a' , sous-évalué:

$$E_a' = E\{[AA']^\ddagger\} - E\{A+A'\} = E_a - E_{BSSSE}$$

Divers algorithmes existent pour supprimer la contribution due à la superposition de base dans ce type de calculs; celui utilisé ici, implémenté dans Gaussian09, est l'algorithme *Counterpoise*,⁵⁵ ou algorithme de Boys. Il permet de calculer l'énergie E_{BSSSE} précédemment décrite en réattribuant à chaque atome de la structure $[AA']^\ddagger$ sa seule et unique base, non «polluée» par les fonctions gaussiennes décrivant l'autre réactant. L'accès à l'énergie d'activation réelle E_a devient alors possible.

II.3.b.5) Modélisation du solvant

Deux techniques de modélisation des effets de solvant sont possibles: soit l'on considère que le solvant intervient comme réactif à part entière, pouvant par exemple se coordonner et se décoordonner du centre métallique (microsolvatation), soit l'on considère que le solvant intervient uniquement par ses propriétés macroscopiques, c'est-à-dire son moment dipolaire et sa constante diélectrique, sans interagir au niveau moléculaire avec les espèces étudiées. Ceci est évidemment une hypothèse simplificatrice, mais qui permet lorsqu'elle est vérifiée un gain de temps de calcul appréciable pour une très bonne précision des résultats.

La microsolvatation est indispensable lorsque l'on travaille avec un solvant extrêmement coordonnant (comme par exemple le THF, l'éther diéthylique, ...) ou alors lorsque des interactions de Van der Waals, comme les liaisons hydrogène ou des réactions de type acide/base de Lewis, jouent un rôle important dans la réaction étudiée (comme c'est le cas dans tous les solvants protiques comme l'eau ou le méthanol).

⁵⁵ Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553

A titre d'exemple, le tableau 1.30 ci-dessous regroupe les modélisations possibles du bromure de phénylmagnésium (PhMgBr) en solution dans le THF. La microsolvatation est ici prise en compte par complexation de deux molécules de THF sur le magnésium.

	Energie /Ha
microsolvatation	-3005.154955
modélisation macroscopique	-3005.059104

Tableau 1.30: valeurs des énergies à 25°C et exprimées en Ha,⁵⁶ de la molécule PhMgBr selon le mode de solvatation étudié.

On peut s'apercevoir que la microsolvatation permet de prendre en compte les effets stabilisants du THF, qui sont largement sous-estimés par le modèle macroscopique: l'énergie calculée en utilisant un modèle microsolvaté est en effet inférieure d'environ 0,09 Ha, soit 59 kcal.mol⁻¹, à l'énergie calculée dans le cas d'une modélisation macroscopique du solvant. Dans ce cas précis, ce dernier modèle n'est pas applicable puisque le composé modélisé se complexe avec le solvant: il convient alors de faire intervenir moléculairement le solvant en tant que réactif.

Les réactions qui ont été modélisées par DFT dans ce travail se déroulent pour la plupart dans le DMF, et font apparaître des complexes métalliques riches en électrons et peu électrophiles. Ainsi, la microsolvatation apparaît ici comme caduque: le DMF est en effet un solvant relativement polaire, mais qui ne se comporte comme ligand que vis-à-vis de complexes métalliques assez électrophiles voire cationiques, et possédant des ligands faibles extrêmement labiles.⁵⁷

Les effets de solvant ont donc été ici pris en compte de manière macroscopique en utilisant le modèle PCM⁵⁸ (pour *Polarizable Continuum Model*) développé par Tomasi et co., et implémenté dans le code Gaussian09. Dans ce modèle, le solvant est modélisé par des charges ponctuelles qui entourent la cavité de Van der Waals des molécules considérées: ces dernières ressentent ainsi uniquement les effets de polarité de la matrice de solvant où elles baignent. Le modèle PCM permet de prendre en compte à la fois les effets électrostatiques (forces de Keesom), mais aussi les effets de dispersion-répulsion (forces de Debye et de London).

II.3.b.6) Signification des énergies calculées

Le logiciel Gaussian09 permet d'avoir accès aux différentes fonctions thermodynamiques usuelles: l'énergie interne (U), l'enthalpie (H), l'entropie (S), de même que l'énergie libre ($F = U - TS$, où T est la température) et l'enthalpie libre ($G = H - TS$) des systèmes modélisés peuvent être calculées. Par défaut, elles sont calculées pour des molécules isolées en phase gazeuse: les corrections dues à la solvatation se font comme décrit précédemment (II.3.b.5).

⁵⁶ 1 Ha = 1 Hartree = 627,5 kcal.mol⁻¹. Le Hartree est l'unité atomique d'énergie et l'unité par défaut utilisée dans les logiciels de calcul quantique. La référence en énergie correspond au système où toutes les particules (noyaux et électrons) sont infiniment éloignées les unes des autres.

⁵⁷ Voir par exemple l'étude théorique de la complexation d'organozincs par le DMF: Jackson, R.F.W.; Schafer, M.; et al. *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 1203.

⁵⁸ Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 55, 117

Les transformations chimiques étudiées ici se faisant toutes à température, pression, et volume constants, les potentiels thermodynamiques convenables sont les fonctions F et G .

Toutefois, les énergies calculées étant celles de molécules isolées, le terme entropique calculé est très grossièrement évalué : il ne prendra pas en compte l'énergie de réorganisation de la couche de solvatation, pas plus que l'énergie d'interaction électronique entre deux réactifs approchants (modèle sans interaction). En outre, le modèle de solvatation PCM décrit en II.3.b.5 ne prend pas en compte lui non plus les effets entropiques.

En résumé, la principale approximation effectuée lors du calcul des fonctions thermodynamiques est que les propriétés monomoléculaires calculées pour une entité isolée sont considérées comme identiques au sein d'une population macroscopique, qui est ainsi modélisée comme un gaz parfait quelle que soit sa phase⁵⁹ avec comme seules variables intensives la pression et la température. L'entropie est donc particulièrement affectée dans ce modèle.

Une estimation plus fine de l'entropie nécessiterait un modèle beaucoup plus complexe, faisant notamment appel à des méthodes thermostostatiques. Or, ce terme étant usuellement négligeable devant les termes enthalpiques, on peut raisonnablement considérer que l'étude des variations des fonctions F et G au cours d'une réaction donnée est correctement reflétée par l'étude, respectivement, des fonctions U et H . Le choix est fait dans ce travail de prendre la fonction énergie interne U comme potentiel thermodynamique.

Les systèmes modélisés par DFT correspondant à des systèmes dont la réactivité est étudiée expérimentalement par électrochimie à température ambiante, les énergies calculées sont les énergies internes U des structures optimisées, incluant une correction thermique pour une température égale à 25°C. La modélisation des effets de solvants est elle aussi prise en compte dans ces énergies par le modèle PCM. Ces énergies seront simplement notées E dans les diagrammes présentés.

⁵⁹ Ceci est donc assez gênant dans le cas présent puisque toutes les réactions étudiées se passent en solution.

Partie II

Etude mécanistique de réactions de couplage cuprocatalysées

Chapitre 2

Etude mécanistique de couplages C-N et C-O, catalysés par des complexes du cuivre.

De nombreuses réactions cuprocatalytiques sont développées à l'heure actuelle. Cette partie se focalise, au niveau des résultats présentés, sur des réactions de couplage de type C_{sp^2} -N ou C_{sp^2} -O, qui se déroulent entre des halogénures aromatiques et des nucléophiles respectivement azotés, ou oxygénés.

Toutefois, la chimie du cuivre permet d'activer de nombreux autres substrats: on peut citer les couplages oxydants yne-yne de Glaser, Eglinton, Hay, et apparentés, dont le développement permet encore maintenant d'obtenir de nouvelles architectures supramoléculaires, ou encore le développement de couplages biaryliques de type Suzuki-Miyaura; de même, de nombreux exemples d'activation C-H par des composés NHC-cuivrés sont maintenant connus. Enfin, on peut mentionner également l'existence de cascades asymétriques qui mettent en jeu des catalyseurs cuivrés ligandés par des systèmes phosphorés chiraux.

Etude mécanistique de couplages C-N et C-O, catalysés par des complexes du cuivre.

I) Historique des couplages C-Hét et C-C catalysés par des complexes du cuivre⁶⁰

I.1) Réactions de Ullman et Goldberg

Historiquement, la réaction pionnière de la catalyse au cuivre a été mise au point par Fritz Ullman, en 1901, et est l'un des premiers exemples d'homocouplage biarylique (schéma 2.1).⁶¹ Même si la quantité de cuivre utilisée est stœchiométrique, la possibilité de créer des liaisons C-C relayée par des composés cuivrés était née:

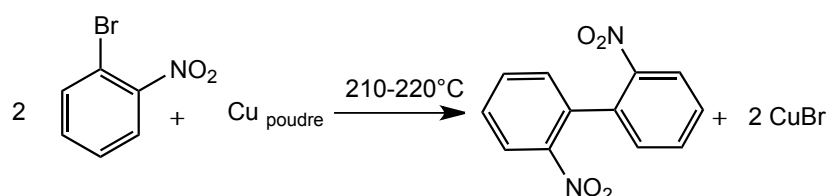


Schéma 2.1 : la réaction pionnière.

Deux ans plus tard (schéma 2.2), Ullman décrit selon la même méthodologie la première alkylation d'amine primaire - le cuivre étant toujours utilisé en quantité stœchiométrique:⁶²

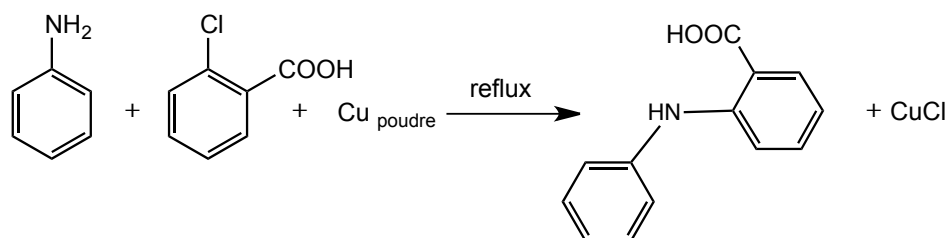


Schéma 2.2 : premier couplage C-N utilisant du cuivre métallique stœchiométrique.

Il faut attendre 1906 pour qu'Irma Goldberg, collaboratrice de Fritz Ullman,⁶³ prouve que cette réaction peut être rendue catalytique en cuivre, en utilisant une quantité stœchiométrique de carbonate de potassium (schéma 2.3).⁶⁴ Il s'agit là de la première version catalytique de couplage C-N relayé par un composé cuivré:

⁶⁰ Revue: Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054

⁶¹ Ullman, F.; Bielecki, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174

⁶² Ullman, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382

⁶³ Fritz Ullman épousa ensuite Irma Goldberg, qui était son assistante de 1905 à 1910 à l'Université de Berlin.

⁶⁴ Goldberg, I. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1691

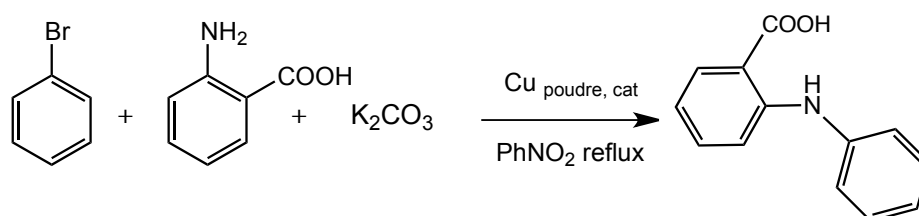


Schéma 2.3 : premier couplage C-N cuprocatalysé.

Dès lors, les travaux d'Ullman ont permis de montrer que cette réaction catalytique pouvait être étendue à d'autres couplages. On peut ainsi citer la formation de biaryléthers décrite par Ullman et Sponagel (schéma 2.4)⁶⁵ ainsi que l'arylation d'amides salicylés, publiée par Goldberg (schéma 2.5).⁶⁶

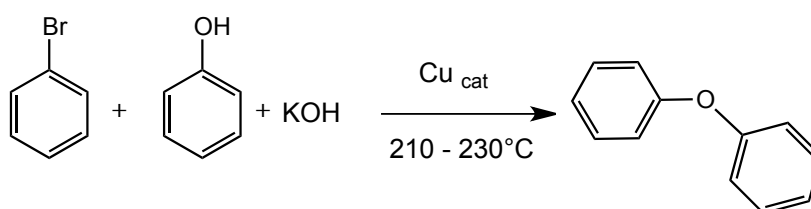


Schéma 2.4 : synthèse de biaryléthers cuprocatalytique par Ullman et Sponagel.

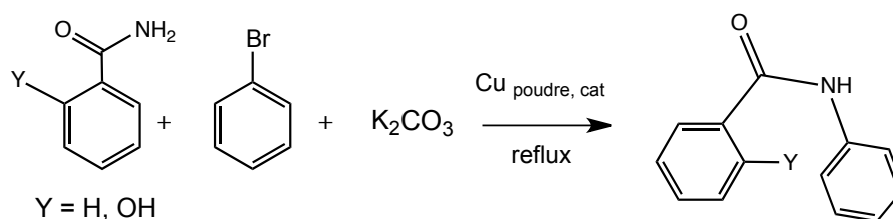


Schéma 2.5 : arylation d'amides cuprocatalytique par Goldberg.

I.2) Réaction de Hurtley

Le deuxième type de réaction usuellement reconnue comme pionnière de la catalyse au cuivre est le couplage de Hurtley. Il s'agit du premier couplage C-C cuprocatalysé : l'agent alkylant est dans ce cas un énolate généré *in situ* qui réagit avec un halogénure aromatique, en présence d'une base également générée *in situ*.

Hurtley utilise originellement l'acétate de cuivre (II) ou le cuivre allié à l'étain (sous forme de bronze) comme précurseur métallique, ainsi que le sodium dans un reflux d'éthanol comme générateur d'éthylate de sodium (schéma 2.6):⁶⁷

⁶⁵ Ullman, F.; Sponagel, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2211

⁶⁶ Goldberg, I. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1691

⁶⁷ Hurtley, W.R.H. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1870

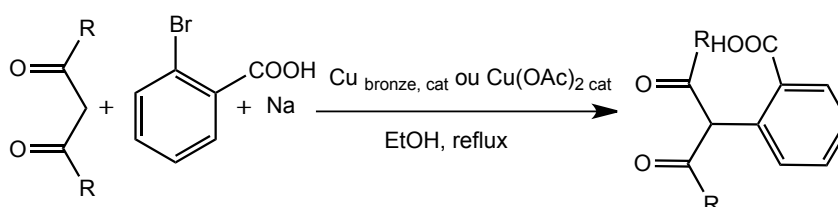


Schéma 2.6 : réaction de Hurtley.

I.3) Réaction de Rosenmund-von Braun

Cette synthèse est considérée comme la dernière des trois réactions pionnières de la catalyse au cuivre: elle consiste en la cyanuration d'un halogénure aromatique (schéma 2.7). Découverte à la base par K.W. Rosenmund et son étudiant E. Struck qui avaient utilisé une solution d'éthanol dans l'eau comme solvant,⁶⁸ seul l'acide carboxylique était obtenu comme produit. Rosenmund postula que ce dernier résultait de la solvolysse du nitrile aromatique correspondant, ce qui fut confirmé quelques années plus tard par J. von Braun qui l'isola comme produit majoritaire en utilisant des températures de réaction plus hautes, sans solvant.⁶⁹

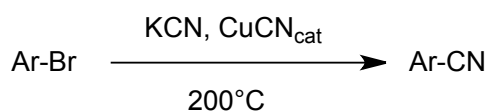


Schéma 2.7 : réaction de Rosenmund-von Braun.

Les réactions de Goldberg-Ullman, Hurtley, et Rosenmund-von Braun marquent les prémices de la catalyse au cuivre. Toutefois, dans leur forme originelle, elles nécessitent des conditions opératoires souvent drastiques et ne sont tolérées que de peu de fonctions. Un point commun à ces réactions est qu'elles emploient toutes le métal sous forme non ligandée: les versions contemporaines de ces couplages résultent de nombreuses études de la réactivité de différentes familles de complexes du cuivre, qui ont permis une modulation fine de la réactivité recherchée, souvent très chimiosélective, et ce dans des conditions opératoires plus douces. Un bilan des principaux développements actuels en terme de couplage cuprocatalysé est présenté ci-dessous.

II) Développement et état de l'art

Après un bref état de l'art dont l'objectif est de donner l'aperçu des différents types de couplage C-Hét cuprocatalysés possibles, la focalisation sera faite spécifiquement sur la création de liaisons C-N (II.2) et C-O (II.3).

II.1) Un large spectre de couplages envisageable⁷⁰

II.1.a) Couplage C-C

Les méthodologies de Hurtley et de Rosenmund-von Braun décrites précédemment continuent de faire l'objet de développements constants, notamment au niveau de l'amélioration des conditions de réaction (travail à des températures de réactions plus basses permettant une

⁶⁸ Rosenmund, K.W.; Struck, E. *Chemische Berichte* 1919, **52**, 1749

⁶⁹ von Braun, J.; Manz, G. *Liebigs Annalen der Chemie* 1931, **488**, 111

⁷⁰ Revue: Beletskaya, I.P.; Cheprakov, A.V. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2337

meilleure tolérance aux fonctions thermosensibles, obtention d'une chimiosélectivité accrue, etc).

On peut citer, entre autres exemples (activation d'halogénures vinyliques, activation d'hétérocycles halogénés, ...), ce couplage en série asymétrique développé par le groupe de Taillefer, et permettant d'atteindre à froid de larges excès énantiomériques.⁷¹

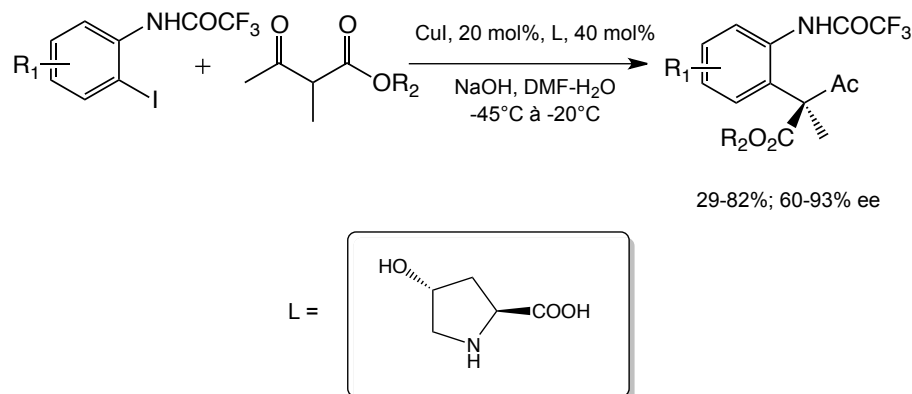


Schéma 2.8: couplage C-C en série asymétrique par Taillefer.

De même, Hartwig a récemment publié un protocole d' α -arylation d'énolates d'esters (énolates de β -diesters, β -cétosters et β -arylesters) catalysé par des complexes du cuivre (I), utilisant la phénanthroline comme ligand.⁷²

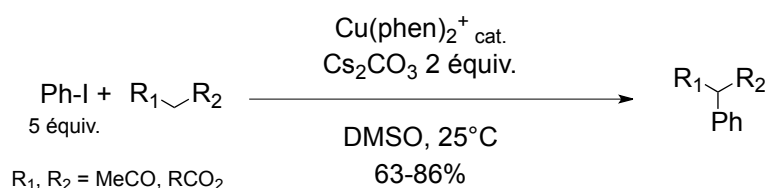


Schéma 2.9: arylation d'énolates selon Hartwig.

II.1.b) Couplages C-Hétéroatome (couplages C-O et C-N exceptés)

Sauf précision contraire et dans toute la suite de l'exposé, on s'intéressera au couplage entre un halogénure vinylique ou aromatique (porteur d'un carbone fonctionnel type «sp²») et un partenaire porteur d'un hétéroatome nucléophile.

Il est possible de réaliser de nombreux types de couplage entre un hétéroatome et un atome de carbone fonctionnalisable par des couplages Cu-catalysés. Après quelques exemples généraux donnés ci-dessous, nous nous focaliserons uniquement sur les couplages carbone-oxygène et carbone-azote.

II.1.b.1) Carbosulfuration:

L'obtention de liaisons C-S via un couplage au cuivre est possible: toutefois, ce type de couplage est davantage sensible à la dureté des conditions opératoires, du fait de la relative sensibilité de la fonction thiol (sensibilité à l'oxydation, aux réarrangements catalysés par les bases ou acides du milieu, etc).

⁷¹ a) Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3096; b) Xie, X.; Chen, Y.; Ma, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16050

⁷² Huang, Z.; Hartwig, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1024

Toutefois, de nombreuses réactions sont décrites et permettent de construire des architectures complexes, allant de la formation d'oligophénylènes sulfurés⁷³ à certains types de dendrimères sulfurés.⁷⁴ De nombreux ligands (phosphazènes,⁷⁵ acétonitrile,⁷⁶ dérivés de la phénanthroline,⁷⁷...) sont alors employés.

Le schéma qui suit montre un exemple de formation de liaison C-S catalysée par le cuivre sur un halogénure vinylique:⁷⁸

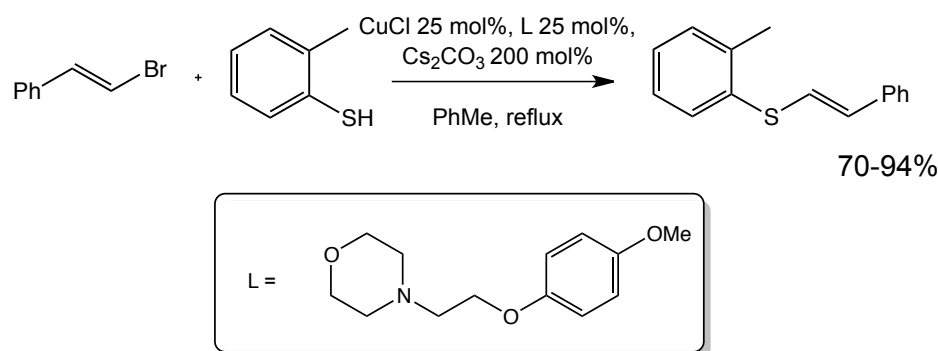


Schéma 2.10: carbosulfuration cuprocatalysée.

II.1.b.2) Carbosélénation:

L'obtention de séléniures aromatiques a été décrite par Beletskaya en 2003⁷⁹ (schéma 2.11), utilisant divers sélénylstannanes comme source nucléophile. Cette méthodologie présente l'avantage de fournir de bons rendements quelle que soit la nature du bromure aromatique de départ (hétérocyclique ou non, enrichi ou appauvri).

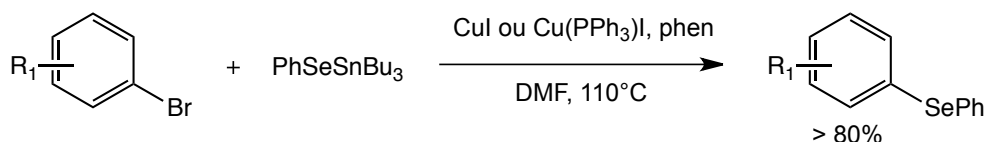


Schéma 2.11: carbosélénation cuprocatalysée.

II.1.b.3) Réaction de Finkelstein (échange d'halogène):

Divers protocoles de réactions d'échanges d'halogènes ont été mis au point, notamment par Buchwald,⁸⁰ utilisant du cuivre (I) associé à des ligands dérivés de la phénanthroline:

⁷³ Pinchart, A.; Dallaire, C.; Gingras, M. *Tet. Lett.* **1998**, 39, 543

⁷⁴ van Bierbeek, A.; Gingras, M. *Tet. Lett.* **1998**, 39, 6283

⁷⁵ Palomo, C.; Oiarbide, M.; Lopez, R.; Gomez-Bengoia, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2091

⁷⁶ Kalinin, A.V.; Bower, J.F.; Rlebel, P.; Snieckus, V. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2986

⁷⁷ Bates, C.G.; Gujadhur, R.K.; Venkatamaran, D. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2803

⁷⁸ Z.H. Wan, C.D. Jones, T.M. Koenig, Y.J. Pu, D. Mitchell, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8257

⁷⁹ I.P. Beletskaya, A.S. Sigeev, A.S. Peregudov, P.V. Petrovskii, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 7039

⁸⁰ Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14844; Vaswani, R. G.; Chamberlin, A. R. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1661; Carril, M.; SanMartin, R.; Dominguez, E.; Tellity, I. *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5100

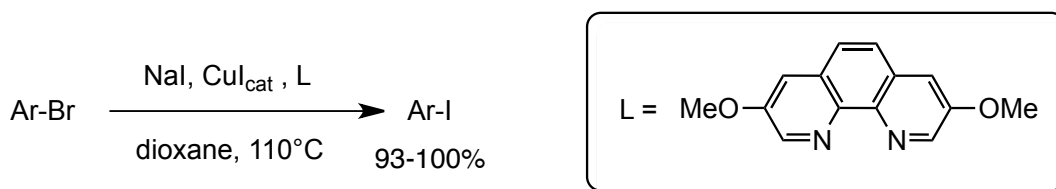


Schéma 2.12: exemple de réaction de Finkelstein catalysée par le cuivre.

II.2) Etude du couplage C-N

Tout comme l'arylation d'alcools, l'arylation d'amines est un défi majeur de la synthèse organique contemporaine: de nombreuses molécules naturelles possèdent des fonctions azotées arylées, il est donc indispensable de développer des méthodologies de couplage efficaces et chimiosélectives.

II.2.a) Un précurseur: l'arylation de Goodbrand

Les travaux de Goodbrand⁸¹ sont parmi les premiers à mettre l'accent sur l'utilisation d'un catalyseur métallique *ligandé* (ici par la phénanthroline). Ceci a permis l'accès à des arylamines par un procédé plus doux que la réaction d'Ullman originelle. La méthodologie qu'il propose est de plus applicable à un plus grand nombre de substrats, ce qui n'était pas le cas auparavant: l'effet du ligand dans la réaction d'Ullman devient alors un problème central de ce type de méthodologie.

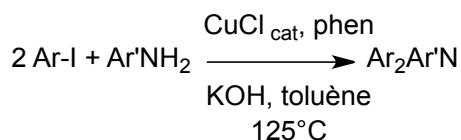


Schéma 2.13: arylation de Goodbrand.

II.2.b) Essor de l'utilisation de systèmes ligandés: travaux de Taillefer et Buchwald

L'arylation d'amines aliphatiques par catalyse au cuivre a longtemps été plus ardue que l'arylation des arylamines décrite ci-dessus et a donc demandé de nombreux efforts quant à la recherche de systèmes catalytiques (précurseur métallique et ligand) efficaces. Il faut attendre les années 1990 pour que de tels couplages se développent, les protocoles décrits ne permettant encore que d'utiliser des substrats de type amino-alcools ou acides aminés, agissant à la fois comme substrat et ligand, voire comme ligand et solvant.⁸²

D'importants travaux réalisés par les groupes de Taillefer en France et Buchwald aux Etats-Unis au début des années 2000 ont permis de réaliser des avancées considérables. Ces groupes ont notamment montré que l'utilisation de ligands neutres datifs (N,N) ou (N,O) comme complexants du cuivre permettait d'effectuer l'amination de nombreux halogénures aromatiques dans des conditions souvent assez douces, et applicables à de nombreux nucléophiles, aromatiques ou

⁸¹ Goodbrand, H.B.; Hu, N.X. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670

⁸² Ma, D.; Zhang, Y.; Yao, J.; Wu, S.; Tao, F.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12459; Ma, D.; Xia, C. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2583; Lu, Z.; Twieg, R.J.; Huang, S.D. *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 6289; Lu, Z.; Twieg, R.J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 903

aliphatiques.⁸³ On peut citer l'exemple suivant développé par le groupe de Taillefer,⁸⁴ parmi de nombreux autres couplages publiés dans cette période:

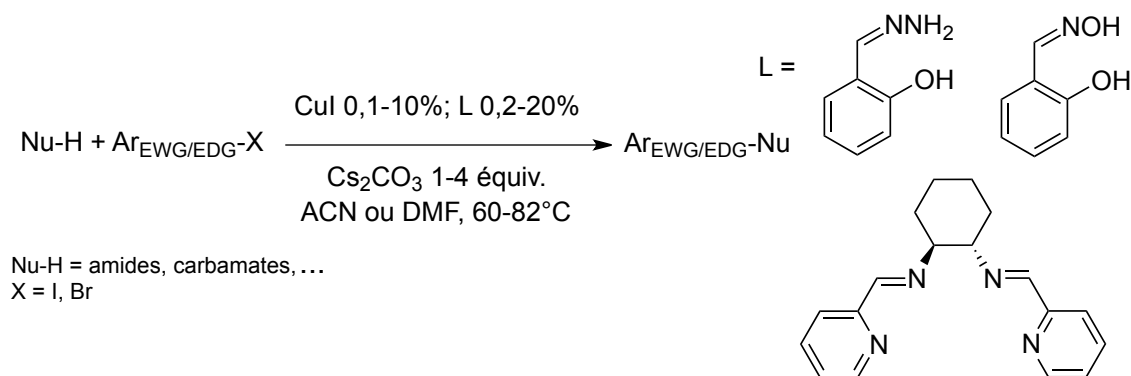


Schéma 2.14: couplage C-N par Taillefer en présence de ligands neutres (N,N) ou (N,O)

De même, dès 2002, Buchwald explore le potentiel des ligands datifs (O,O) et montre notamment que l'éthylène glycol promeut de manière efficace l'arylation d'alkylamines:⁸⁵

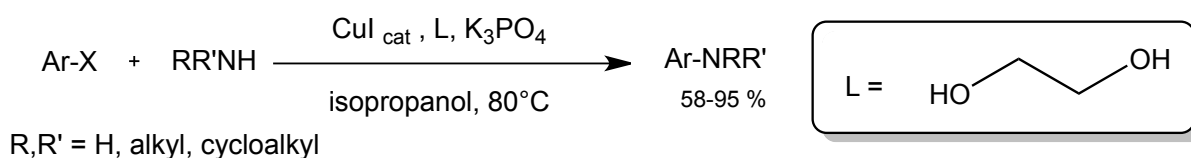


Schéma 2.15: couplage C-N par Buchwald catalysé par un complexe [(O,O)Cu^I].

Une large gamme de couplages a ainsi été développée en utilisant des ligands datifs neutres du type (N,N), (O,O), ou encore (N,O).⁸⁶

Parallèlement, les groupes de de Vries⁸⁷ (Pays-Bas), Buchwald et Taillefer, montraient en 2006 la grande efficacité en catalyse des ligands anioniques 1,3-dicétonates de type (O,O⁻) dans le

⁸³ a) M. Taillefer, H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler (2001), French patent 16547 (WO 03053885); *ibid.* (2002) US patent 10/159,506 (US 030171593); *ibid.* (2002) US patent 10/159,829 (US 030236413); b) M. Taillefer, H.-J. Cristau, P. P. Cellier, A. Ouali, J.-F. Spindler (2002), French patent 06717 (WO 031101966); c) S. L. Buchwald, A. Klapars, J. C. Antilla, G. E. Job, M. Wolter, F. Y. Kwong, G. Nordmann, E. J. Hennessy, (2001) US patent 0286268 (WO 02085838); Klapars, A.; Antilla, J.C.; Huang, X.; Buchwald, S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7728

⁸⁴ a) H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5607, voir également b) H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 695; c) E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4120

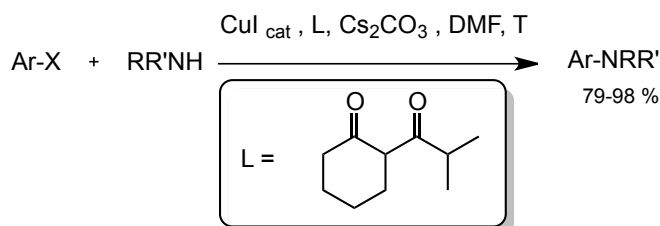
⁸⁵ Kwong, F.Y.; Klapars, A.; Buchwald, S.L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 581

⁸⁶ Kwong, F.Y.; Buchwald, S.L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 793; Ma, D.; Cai, Q.; Zhang, H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2453; Lu, Z.; Twieg, R.J.; Huang, S.D. *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 6289; Zhang, H.; Cai, Q.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164; Lu, Z.; Twieg, R.J.; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 903; Rao, H.; Jin, Y.; Fu, H.; Jiang, Y.; Zhao, Y. *Chem. Eur. J.* **2006**, 3636; Yang, M.; Liu, F.J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8969; Liu, L.; Frohn, M.; Xi, N.; Dominguez, C.; Hungate, R.; Reider, P.J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10135

⁸⁷ De Lange, B.; Lambers-Verstappen, M. H.; Schmieder-van de Vondervoort, L.; Sereinig, N.; de Rijk, R.; de Vries, A. H. M.; de Vries, J. G. *Synlett* **2006**, 3105

couplage C-N utilisant des arylamines et alkylamines comme substrats. Ce système est exploité et développé de nouveau par les groupes de Buchwald⁸⁸ et Taillefer⁸⁹ à partir de la même année.

Un exemple de couplage de ce type^{88a} est le suivant:



X = I: T = rt; X = Br: T = 90°C; R,R' = H, alkyl, cycloalkyl, β-alkoxyalkyl

Schéma 2.16: procédé d'aminoarylation de Buchwald.

Depuis, de nombreux autres ligands 1,3-dicétonates⁹⁰ ont montré leur efficacité dans ce type de couplage, qui a pu être étendu à plusieurs familles de substrats aromatiques et plusieurs types d'amines. On peut ainsi citer les ligands suivants, couramment utilisés:

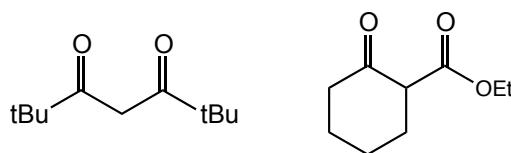


Schéma 2.17: ligands 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione (TMHD) et acétylcyclohexanoate d'éthyle.

II.2.c) Arylation de l'ammoniac

La fonctionnalisation de l'ammoniac, tout comme celle d'autres petites molécules, est un des enjeux de la «chimie verte». A ce titre, on peut citer ce procédé d'obtention d'anilines par monoarylation développé par le groupe de Taillefer, qui permet de convertir avec de bons rendements bromures et iodures aromatiques dans des conditions plutôt douces:⁹¹

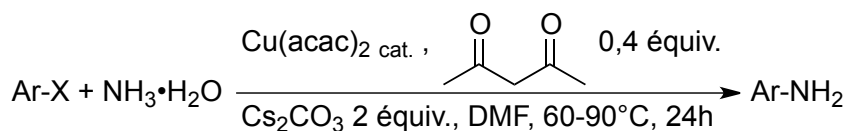


Schéma 2.18: arylation de l'ammoniac par Taillefer.

II.3) Etude du couplage C-O

Seuls les couplages entre des alcools aliphatiques ou des phénols et des partenaires électrophiles seront traités ici.

⁸⁸ a) A. Shafir, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8742; b) A. Shafir, P. A. Lichtor, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3490; c) X. Li, W. Bao, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3863-3867

⁸⁹ a) M. Taillefer, N. Xia, **2007** French patent 07 06827; b) F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3096

⁹⁰ Le terme «1,3-dicétonate» est à prendre au sens large: des énolates de cétone ou d'esters pouvant être employés.

⁹¹ Xia, N.; Taillefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 337

II.3.a) Arylation de phénols

Les travaux pionniers ont été effectués par Buchwald en 1997, qui proposa dès lors l'utilisation de Cs_2CO_3 comme base dans ce type de réaction, laquelle s'est avérée être parmi les bases les plus efficaces; l'acide naphthoïque est alors utilisé comme ligand:⁹²

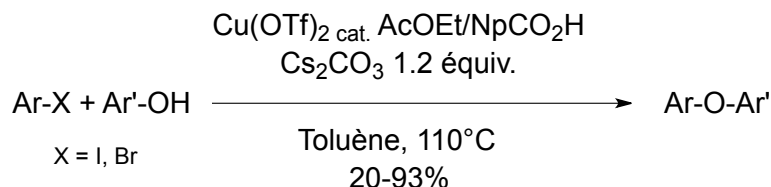


Schéma 2.19: arylation de phénols par Buchwald.

Dès lors, divers ligands ont montré une bonne activité vis-à-vis de nombreux autres types de couplage mettant en jeu une variété plus large de substrats (aromatiques hétérocycliques désactivés notamment). On peut notamment citer les travaux de Venkataraman, utilisant les complexes moléculaires de Cu(I) ci-dessous:⁹³

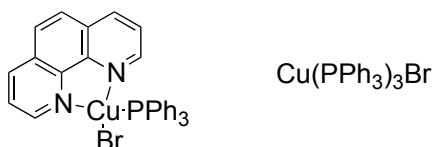


Schéma 2.20: complexes de Venkataraman.

De la même manière qu'ils étaient d'efficaces précurseurs pour les réactions d'amination, les complexes $[(\text{N},\text{N})\text{Cu}^{\text{I}}]$ et $[(\text{O},\text{O}^-)\text{Cu}^{\text{I}}]$ (où (O,O^-) est un ligand 1,3-dicétonate) présentent une excellente activité catalytique pour la création de liaisons C-O. Ces deux familles de ligands ont été principalement développées en raison de leur bonne sélectivité dans ce type de couplage, conduisant à la mise en place de protocoles applicables pour de nombreux substrats.

Ces travaux, initiés par les groupes de Taillefer et Buchwald, ont permis un réel essor dans le domaine de la réaction de O-arylation par utilisation de ligands de type dicétonate (O,O^-) (par exemple les ligands TMHD ou acétylcyclohexanoate d'éthyle, cités précédemment⁹⁴), et de ligands diammino (N,N) (de type bispyridineimine,⁹⁵ phénanthroline, diméthylglycine,⁹⁶ ...).

II.3.b) Arylation d'alcoolates aliphatiques

L'un des problèmes majeurs rencontrés lors des tentatives de couplages croisés entre des alcools aliphatiques et des halogénures aromatiques concernent la réduction de l'halogénure par les sels

⁹² Marcoux, J.-F.; Doye, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10539

⁹³ Gujadhur, R. K.; Bates, C. G.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4315. Gujadhur, R.; Venkataraman, D. *Synth. Commun.* **2001**, *38*, 2865

⁹⁴ voir par exemple Lv, X.; Bao, W. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3863; Buck, E.; Song, Z. J.; Tschäen, D.; Dormer, P. G.; Volante, R. P.; Reider, P. J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1623

⁹⁵ Cristau, H.-J.; Cellier, P. P.; Hamada, S.; Spindler, J.-F.; Taillefer, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 913; Ouali, A.; Spindler, J.-F.; Cristau, H.-J.; Taillefer, M. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 499; voir également les brevets suivants: M. Taillefer, F. Monnier, A. Tlili, N. Xia, **2009** French patent 07767 (WO2010/142913); M. Taillefer, F. Monnier, A. Tlili, **2010** French Patent 57099, PCY **2011**/05044

⁹⁶ Ma, D.; Cai, Q. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3799

cuvrés d'alcoolate formés *in situ* (notamment lors des réactions de méthylation). Ces problèmes de réduction sont évités grâce à l'utilisation de ligands de la famille des aminopyridines;⁹⁷ le sel d'alcoolate employé servant aussi de base:

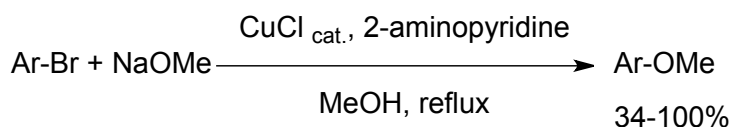


Schéma 2.21: arylation d'alcools aliphatiques.

Le choix de la catalyse par le cuivre dans le couplage C-O d'alcools aliphatiques s'est parfois imposé face à la catalyse au palladium dans le cas d'alcoolate possédant un atome d'hydrogène éliminable en position β : là où un composé arylpalladium (II) donne facilement une réaction de β -élimination d'hydrure, l'emploi de catalyseurs cuivrés permet souvent d'éviter cette réaction parasite.

Le système suivant a ainsi été développé par Buchwald et donne de bonnes conversions:⁹⁸

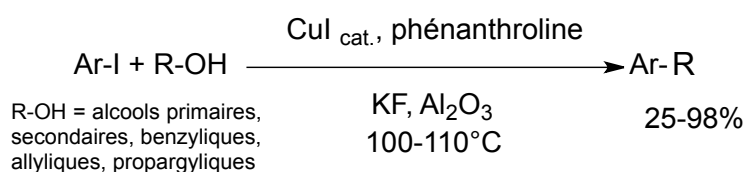


Schéma 2.22: arylation d'alcools de Buchwald présentant un spectre plus étendu.

II.3.c) Importance du choix de la base associée à l'utilisation de complexes $[(O,O^-)Cu^I]$

Récemment, le groupe de Taillefer a mis au point une synthèse sélective de phénols ou de biaryléthers à partir de l'ion hydroxyde:⁹⁹

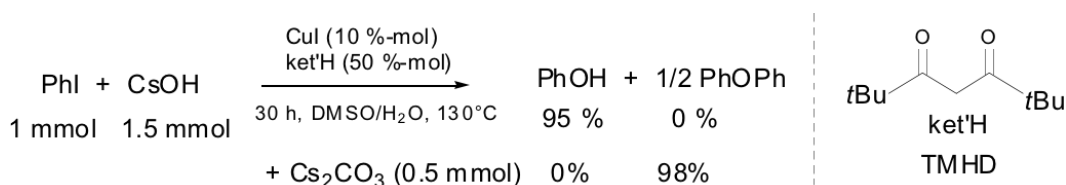


Schéma 2.23: arylation de l'ion hydroxyde par Taillefer.

Ce système s'avère particulièrement intéressant car il permet d'obtenir, en jouant sur le choix de la base, sélectivement soit le phénol (en l'absence de carbonate de césium), soit le biaryléther correspondant (en présence carbonate de césium). Une explication mécanistique à cette sélectivité sera apportée dans les parties qui suivent.

⁹⁷ Fagan, P. J.; Hauptman, E.; Shapiro, R.; Casalnuovo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5043

⁹⁸ Wolter, M.; Nordmann, G.; Job, G. E.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, 4, 973; Altman, R. A.; Shafir, A.; Choi, A.; Lichtor, P. A.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 284; voir aussi: Hosseinzadeh, R.; Tajbakhsh, M.; Mohadjerani, M.; Alikarami, M. *Synlett* **2005**, 1101; Zhang, H.; Ma, D.; Cao, W. *Synlett* **2007**, 243

⁹⁹ A. Tlili, N. Xia, F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8725; A. Tlili, M. Monnier, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12299

II.4) Importance du choix du ligand: chimiosélectivité des systèmes catalytiques

Comme on l'a vu précédemment, un large éventail de ligands peut être utilisé en vue d'obtenir des catalyseurs cuivrés actifs. Deux familles de ligands sont plus particulièrement utilisées ces dernières années car possédant des propriétés conjuguées relativement intéressantes: il s'agit des ligands neutres dérivés de la phénanthroline (ligands (N,N) de type L₂ en nomenclature de Green) et des ligands anioniques conjugués de type 1,3-dicétonate (de type LX).

Ces familles de ligands ont déjà montré séparément leur grande efficacité dans les réactions de couplage C-O et C-N. Cependant, Buchwald a récemment montré qu'il était possible de contrôler la chimiosélectivité de l'arylation d'aminoalcools en utilisant l'un ou l'autre de ces ligands:^{88b}

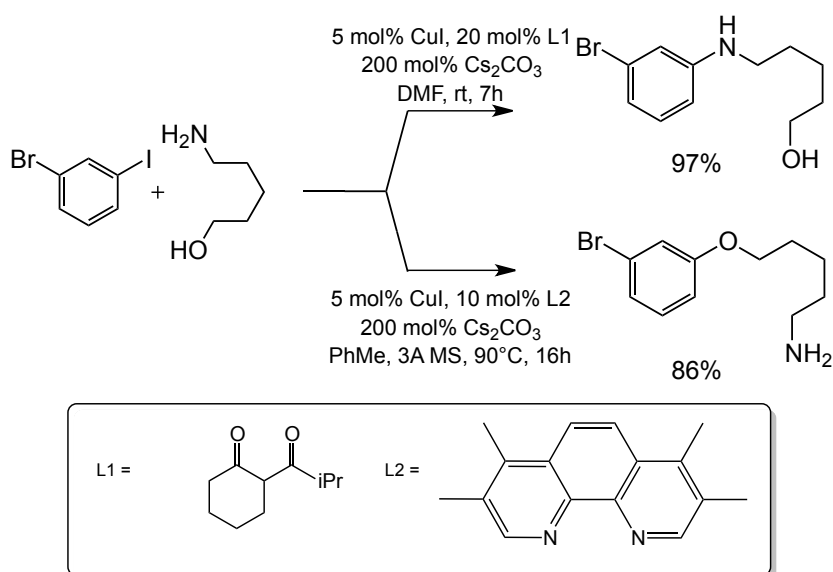


Schéma 2.24: chimiosélectivité (aminoarylation/alkoxyarylation) induite par le ligand.

III) Etudes mécanistiques des couplages C-O et C-N cuprocatalysés: état de l'art

III.1) Premières études: le problème du degré d'oxydation de l'espèce active

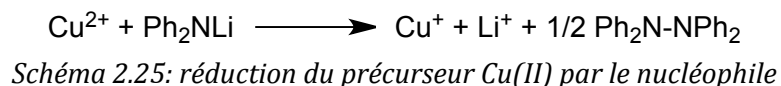
Le cuivre possédant trois degrés d'oxydation stables courants en chimie organique (0, +I et +II¹⁰⁰) qui peuvent être impliqués dans des équilibres d'oxydoréduction, le problème de savoir quel est le degré d'oxydation de l'espèce active en catalyse est incontournable.

Dès 1987, les travaux de Paine¹⁰¹ tendent à présenter le cuivre (I) de manière générale comme étant le degré d'oxydation du catalyseur actif dans les réactions d'amination, s'appuyant sur une étude méthodologique utilisant des amidures lithiées comme réactifs azotés. Il est montré dans cette étude que les complexes du cuivre (II), trop oxydants, aboutissent à une oxydation

¹⁰⁰ On dénombre également deux autres degrés d'oxydation hautement réactifs: le degré +III et, de manière plus anecdotique, le degré +IV. Le degré +III est très rarement observé dans des composés stables (quelques systèmes protéiques le stabilisent, voir McDonald, M.R.; Fredericks, F.C.; Margerum, D.W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3119-3124). Le degré +IV est obtenu en synthèse inorganique en milieu oxydant: voir Holleman, A. F.; Wiberg, N. *Inorganic Chemistry*, San Diego, Academic Press, **2001**.

¹⁰¹ Paine, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1496

stœchiométrique à température ambiante des amidures utilisées en hydrazines correspondantes:



Le potentiel catalytique du cuivre (0), dans les conditions utilisées par les mêmes auteurs, a été lui aussi réfuté du fait de la présence d'une couche superficielle d'oxyde cuivreux Cu_2O rendant la surface métallique inaccessible aux espèces en solution à l'échelle de temps de la réaction. Les auteurs ont également montré que, lorsque du cuivre métallique pur était employé comme précurseur métallique, une quantité notable d'oxyde cuivreux était récupérée lors du traitement final, tendant ainsi à prouver que le cuivre (0) doit subir une oxydation préalable en cuivre (I) pour donner une espèce active en catalyse. Il a notamment été montré par Jutand que des complexes précurseurs à base de cuivre (0) activent les halogénures aromatiques par transfert d'électron pour générer *in situ* un complexe de cuivre (I) actif en catalyse:¹⁰²

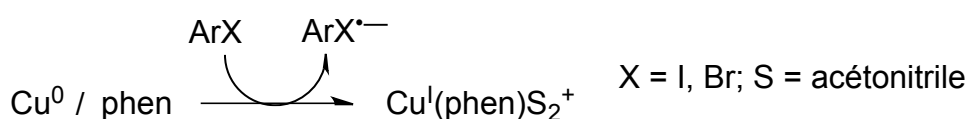


Schéma 2.26: oxydation du précurseur Cu(0) par l'halogénure aromatique

De même, lorsqu'un précurseur de cuivre (II) est employé, ce dernier subit une réduction *in situ* par le nucléophile pour fournir un complexe de cuivre (I).¹⁰³

De nombreuses autres études dont les résultats sont présentés ci-après corroborent l'hypothèse selon laquelle le cuivre (I) est l'espèce active en catalyse. C'est plus précisément la réactivité de complexes de cuivre (I) complexés par des ligands diammine (N,N) ou par des ligands de type 1,3-dicétonate (O,O^-) qui a été étudiée.

III.2) Etude mécanistique de couplages C-N et C-O catalysés par des complexes de cuivre (I) associés à des ligands neutres de type (N,N)

III.2.a) Etude du couplage C-N

III.2.a.1) Quelle espèce active ?

Le système suivant a été étudié par Hartwig en 2008:¹⁰⁴

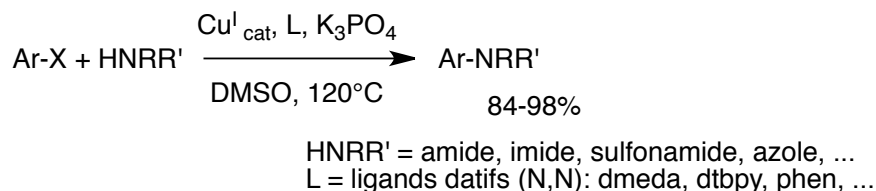


Schéma 2.27: couplage d'Ullman entre une amide et un haloarène par Hartwig

¹⁰² Mansour, M.; Giacobazzi, R.; Ouali, A.; Taillefer, M.; Jutand, A. *Chem. Comm.* **2008**, 6051

¹⁰³ Franc, G.; Jutand, A. *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7873

¹⁰⁴ Tye, J.W.; Weng, Z.; Johns, A.M.; Incarvito, C.D.; Hartwig, J.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9971

Il a été montré que trois complexes de cuivre (I) sont alors en équilibre: l'un, anionique et symétrique, contenant deux ligands imidate ou amidate; l'un, neutre et contenant un ligand (N,N); et l'autre, cationique et se comportant comme source de ligand (N,N):

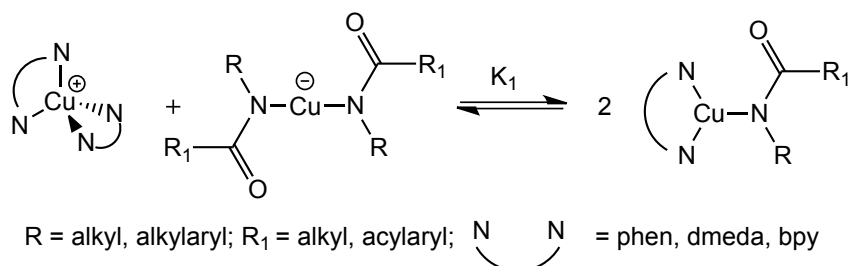


Schéma 2.28: complexes en équilibre correspondant au système décrit au schéma précédent.

Le complexe majoritaire est bien souvent le complexe symétrique anionique, la concentration en amide [RNHCOR₁] étant toujours supérieure à la concentration en ligand.

Le complexe anionique symétrique [Cu^I-(NRR')₂⁻] (synthétisé seul et associé au contre-cation *n*-Bu₄N⁺) n'a montré aucune activité catalytique: l'espèce active est donc identifiée comme étant le complexe neutre [(N,N)Cu^I-NRR'], en équilibre avec le complexe symétrique (schéma 2.28):

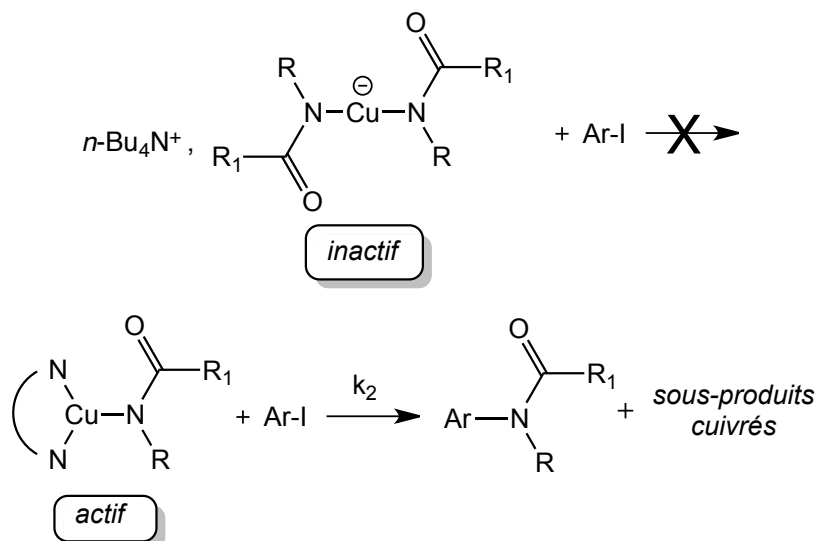


Schéma 2.29: un seul complexe réactif parmi les deux complexes ligandés par le nucléophile.

Des études ont été également effectuées par Buchwald et Blackmond qui parviennent aux mêmes conclusions par une analyse cinétique et microcalorimétrique des systèmes {cuivre (I)/ amidate/ligand datif (N,N)}.¹⁰⁵ Ainsi, dans le cas où le ligand utilisé est un ligand datif (N,N), il est généralement admis que le catalyseur actif est un complexe neutre de type [(N,N)Cu^I-Nu] où Nu⁻ est la forme déprotonnée du nucléophile utilisé.

Toutefois, il faut préciser que les études proposées par Hartwig ne font apparaître aucune caractérisation *in situ* des complexes réactifs dans les conditions de la réaction de couplage catalytique: en effet, les complexes présentés au schéma 2.29 sont synthétisés séparément puis leur réactivité est testée vis-à-vis de divers substrats.

¹⁰⁵ voir référence 84c; et Strieter, E.R.; Bhayana, B.; Buchwald, S.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 78

III.2.a.2) Quel mécanisme ?

Plusieurs possibilités théoriques sont envisageables à ce stade en ce qui concerne l'activation d'un halogénure aromatique (noté Ar-X) par un complexe de type $[LCu^I-NHR]$ comme le montre l'arborescence ci-dessous.¹⁰⁶

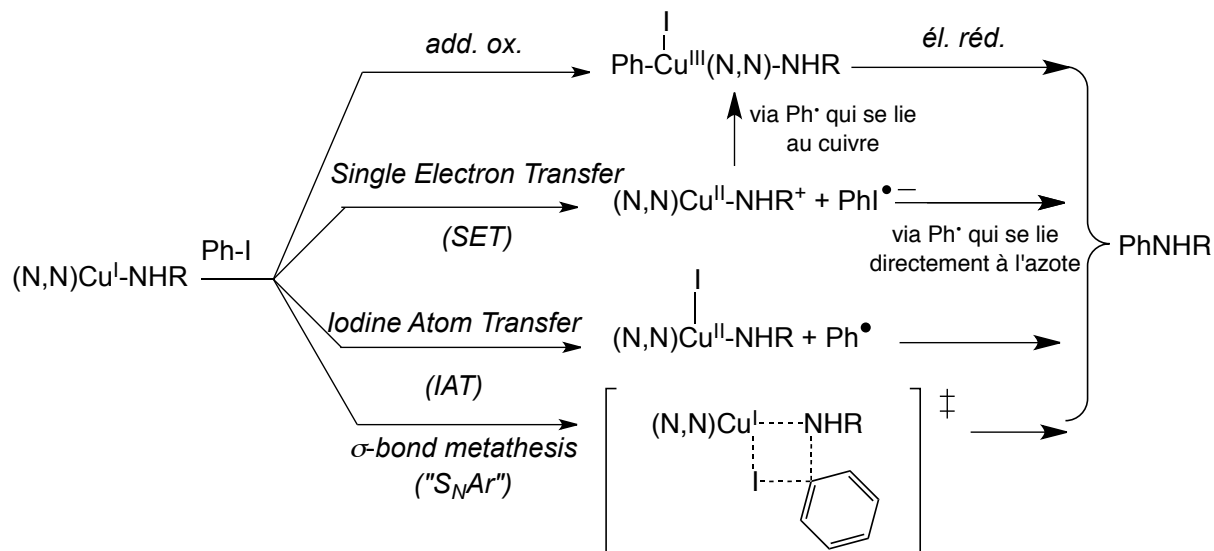


Schéma 2.30: quatre types de mécanismes d'activation des halogénures aromatiques par des complexes de type $[(N,N)Cu^I-NHR]$.

Différentes études prennent parti pour l'une ou l'autre de ces voies et sont présentées ci-après.

◆ III.2.a.2.i) activation par transfert d'électron (Single Electron Transfer ou SET)

De nombreux arguments dans la littérature rejettent l'hypothèse d'un transfert d'électron par sphère externe.

Hartwig publie notamment¹⁰⁴ une étude comparative de la réactivité de substrats aromatiques portant un groupe partant différent (chlorures, bromures, ou tosylates) mais qui possèdent des potentiels de réduction similaires. Pour des substrats possédant des potentiels de réduction relativement proches, une différence totale de réactivité est observée. Ainsi, le 4-chlorobenzonitrile (dont le potentiel de réduction est de $-2,03$ V / SCE) ne donne aucun couplage avec la pyrrolidinone dans les conditions décrites dans le schéma 2.27, alors que le 2-bromonaphtalène (qui se réduit à un potentiel de $-2,17$ V / SCE) fournit 97% du produit de couplage.

Ceci est un argument de poids contre l'hypothèse d'un transfert d'électron par sphère externe, attendu que la faisabilité de ce dernier est directement liée à la différence des potentiels d'oxydoréduction des substrats mis en jeu. Or, deux substrats se réduisant au même potentiel ont ici des comportements très différents.

¹⁰⁶ Sperotto, E.; van Klink, G.P.M.; van Koten, G.; de Vries, J.G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10338

L'hypothèse du transfert électronique par sphère externe est également contestée dans le même article car, si ce mode d'activation était privilégié, il aboutirait à la formation de radicaux carbonés libres: or, lorsqu'un substrat de type *o*-(allyloxy)iodobenzène (produit de la famille «*radical clock*», capable de donner des réactions de cyclisation radicalaire) est soumis aux conditions de couplage décrites au schéma 2.27, aucune trace de produit de cyclisation radicalaire n'est observée (voir schéma 2.31):

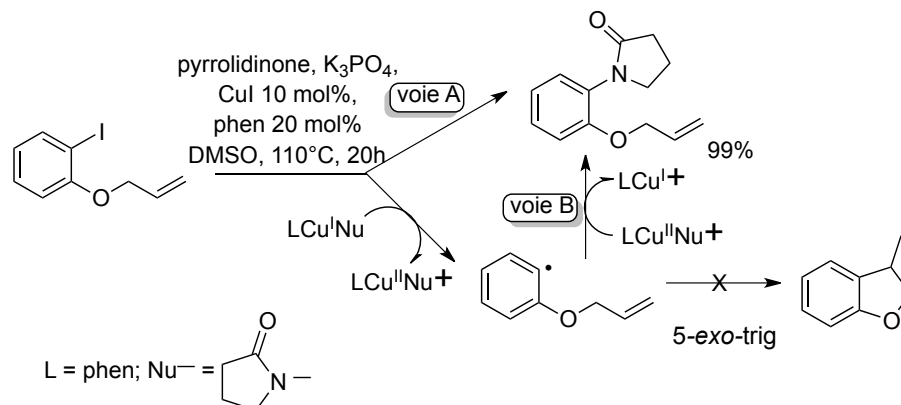


Schéma 2.31: absence de cyclisation «clock» dans les systèmes étudiés par Hartwig.

Le clivage homolytique de la liaison C-I dans ce type de substrat est connu pour donner, via la formation du carboradical correspondant, des réactions de cyclisation 5-*exo*-trig favorisées cinétiquement d'après les règles de Baldwin-Beckwith:¹⁰⁷ l'absence de produit de cyclisation et la formation quantitative de produit de couplage C-N impliquerait, dans l'hypothèse de la formation d'un carboradical libre, que la recombinaison de ce carboradical avec le nucléophile azoté (voie B) se déroule avec une vitesse supérieure à 10^{12} s^{-1} , ce qui paraît peu probable. Ainsi, le produit de couplage C-N semble plutôt se former par la voie A du schéma 2.31, sans passage par un carboradical.¹⁰⁸

Néanmoins, la possibilité d'un mécanisme de transfert électronique par sphère externe, plus récemment, a été proposée dans une étude théorique (modélisations par DFT) de Buchwald et Houk¹⁰⁹ sur le système suivant:

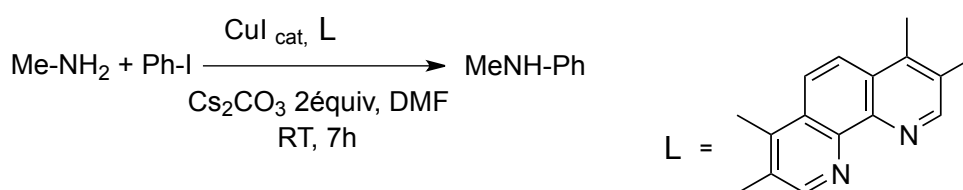


Schéma 2.32: système étudié par Houk et Buchwald.

Il apparaît que lorsque le cuivre est complexé par un ligand (N,N) comme la tétraméthylphénanthroline, le mécanisme le moins énergétique utilisant comme réactif modèle

¹⁰⁷ La vitesse de cyclisation de ce carboradical a été évaluée dans le DMSO à $9,6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$; voir notamment Abeywickrema, A. N.; Beckwith, A. L. J. *Chem. Commun.* **1986**, 60, 464; et Annunziata, A.; Galli, C.; Marinelli, M.; Pau, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1323.

¹⁰⁸ Il convient toutefois de préciser que, lorsque des halogénures aromatiques de fort pouvoir oxydant sont utilisés, il devient thermodynamiquement possible de procéder à leur réduction par transfert monoélectronique en sphère externe. De telles observations ont été reportées par Hida en 1978 lors de l'étude de dérivés de la bromoanthraquinone (Arai, S.; Hida, M.; Yamaguchi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 277).

¹⁰⁹ Jones, G.O.; Peng, L.; Houk, K.N.; Buchwald, S.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6205

le complexe [(N,N)Cu^I-NHMe] a pour étape cinétiquement déterminante une réaction de transfert électronique par sphère externe (pour une énergie d'activation de 18,1 kcal.mol⁻¹, plus faible que pour les autres voies décrites dans le schéma 2.30: 22,6 kcal.mol⁻¹ pour le transfert d'atome, 33,9 kcal.mol⁻¹ pour la métathèse de liaison σ , et 36,7 kcal.mol⁻¹ pour la voie procédant par addition oxydante¹¹⁰).

Dans cette étude, les énergies d'activation n'ont pas été évaluées en caractérisant la structure des états de transition, mais en utilisant la théorie de Marcus-Hush appliquée dans le cas du transfert électronique par sphère externe.

Le processus catalytique proposé par les auteurs est donc le suivant, l'étape cinétiquement déterminante étant l'étape b (SET):

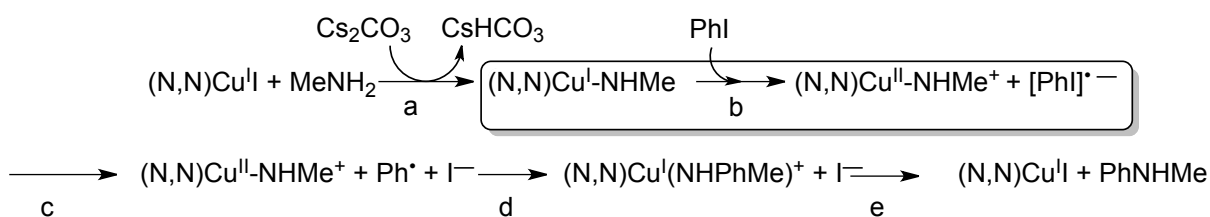


Schéma 2.33: couplage C-N procédant par SET selon Houk et Buchwald.

◆ III.2.a.2.ii) activation par addition oxydante¹¹¹

L'activation des halogénures aromatiques par addition oxydante de complexes du cuivre (I) aboutit à la génération de composés organométalliques du cuivre (III), lesquels sont connus pour être hautement réactifs et difficilement isolables. Ainsi, la plupart des études étayant la thèse d'une activation par addition oxydante sont des études théoriques, où les systèmes catalytiques sont modélisés par DFT.

On peut néanmoins citer les travaux de Stahl¹¹² concernant la réactivité des complexes arylcuivre (III): ce dernier a montré que de tels complexes, synthétisés séparément, étaient capables de réagir stœchiométriquement avec divers nucléophiles azotés pour générer les produits de couplage correspondants par élimination réductrice:

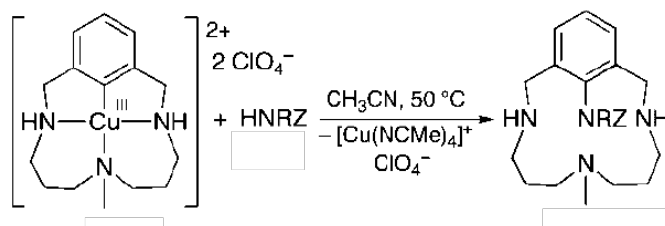


Schéma 2.34: synthèse stœchiométrique d'amines aromatiques par élimination réductrice sur des complexes de cuivre (III) (NHRZ = amides, imides, phtalimides, sulfonamides); rendement quantitatif pour de nombreux nucléophiles.

¹¹⁰ Précisons que dans cette étude, tous les complexes de cuivre (III) impliqués dans les mécanismes d'addition oxydante ont été calculés à l'état de spin triplet, ce qui n'est pas forcément l'état de spin le plus stable pour ces complexes comme on le verra ultérieurement.

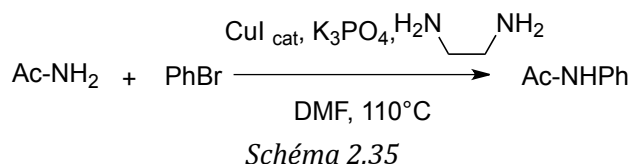
¹¹¹ L'hypothèse d'une activation par addition oxydante avec formation d'un complexe arylcuivre (III) est mentionnée dès 1985 par Bethell: Bethell, D.; Jenkins, I.L.; Quan, P.M. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, **1985**, 1789.

¹¹² Huffman, L.M.; Stahl, S.J. *Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9196

Ainsi, s'il n'y a pas de preuve formelle de la formation de composés organométalliques du cuivre (III) lors des réactions de couplage C-N, il est prouvé que de tels complexes sont capables de créer une liaison C-N par élimination réductrice.

Une étude théorique vient étayer la possibilité d'un mécanisme d'activation de l'halogénure aromatique par addition oxydante et donc la formation d'un intermédiaire arylcuivre (III).

Guo et Liu¹¹³ ont étudié d'un point de vue théorique le couplage C-N suivant: (analogue du système étudié par Hartwig présenté en III.2.a.1):



L'espèce active modèle proposée par les auteurs est le complexe $[(\text{N,N})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NHAc})]$, où AcNH^- est la forme déprotonnée de l'amide nucléophile AcNH_2 .

Ce complexe est impliqué dans un processus d'activation du bromobenzène par addition oxydante avec une énergie d'activation calculée de l'ordre de $28,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (la séquence correspondante étant détaillée au schéma 2.36), suivie d'une élimination réductrice rapide ($5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

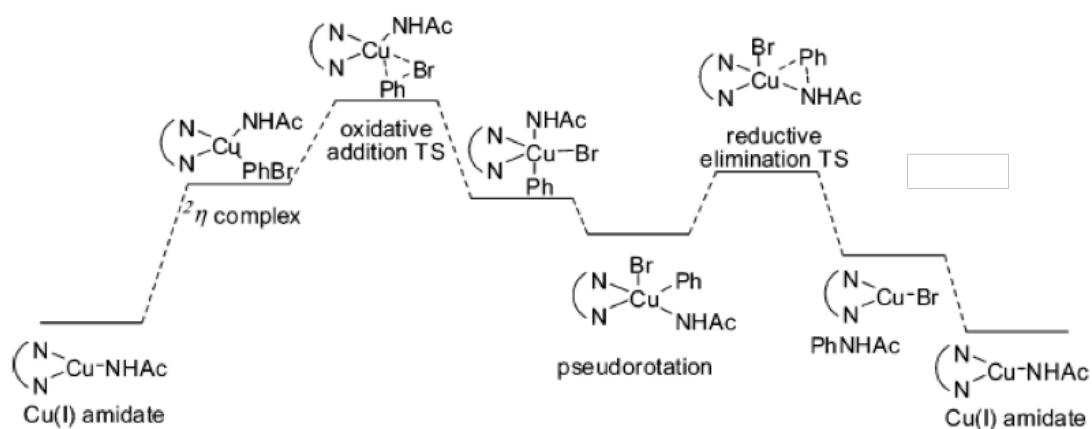


Schéma 2.36: séquence addition oxydante / élimination réductrice selon Guo et Liu.

L'hypothèse d'une activation par addition oxydante est également défendue par Hartwig, ce dernier obtenant par calcul théorique des énergies d'activation du même ordre de grandeur que celles présentées ci-dessus.¹⁰⁴

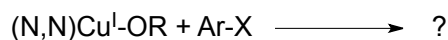
III.2.b) Etude du couplage C-O

Peu de données mécanistiques concernant le couplage C-O catalysé par des complexes de type $[(\text{N,N})\text{Cu}^{\text{I}}]$ sont disponibles.

¹¹³ Zhang, S.-L.; Liu, L.; Fu, Y.; Guo, Q.-X. *Organometallics*, **2007**, 26, 4546

Deux études théoriques récentes visant notamment à rationaliser la chimiosélectivité induite par le choix du ligand reportée par Buchwald et précédemment citée (II.4) proposent deux voies d'activation différentes pour ce couplage.

Dans les deux cas, par analogie avec le couplage C-N, le complexe actif est présenté comme un complexe neutre de cuivre (I) où le nucléophile anionique (alcoolate) est coordonné au cuivre:



III.2.b.1) Activation par transfert d'atome d'iode (IAT)

Il s'agit de la voie privilégiée par Houk et Buchwald¹⁰⁹ concernant le couplage entre un alcool aliphatique et un iodoarène en présence de carbonate de césium. Le complexe intermédiaire est dans ce cas un complexe de cuivre (II) comme le montre le schéma 2.37. L'énergie d'activation de l'étape de transfert d'atome a été évaluée à 26,8 kcal.mol⁻¹ (étape b).

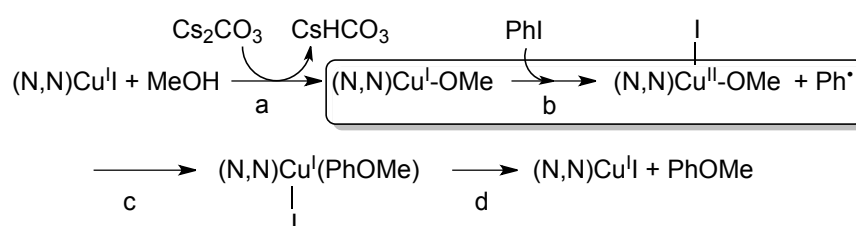


Schéma 2.37: mécanisme de couplage C-O procédant par transfert d'atome (IAT).

III.2.b.2) Activation par addition oxydante:

L'activation par addition oxydante est quant à elle privilégiée par le groupe de Fu¹¹⁴ qui, dans l'étude de la réactivité d'aminoalcools,¹¹⁵ propose l'étape d'activation qui suit, d'énergie d'activation évaluée à 26,5 kcal.mol⁻¹. La réaction étudiée est la réaction de O-arylation présentée au schéma 2.24, les auteurs utilisant la phénanthroline comme ligand modèle et l'iodobenzène comme substrat:

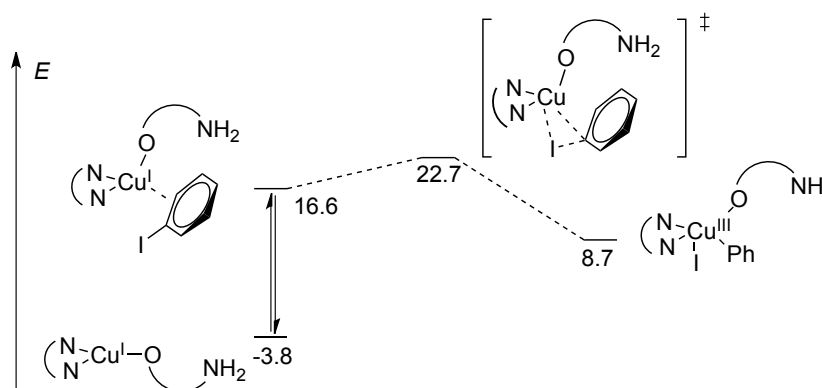


Schéma 2.38: activation par addition oxydante dans le cas du couplage C-O (énergies en kcal.mol⁻¹).

Le complexe arylcuivre (III) formé donne ensuite le produit de couplage C-O via une élimination réductrice rapide (d'énergie d'activation égale à 5,1 kcal.mol⁻¹).

¹¹⁴ Yu, H.-Z.; Jiang, Y.-Y.; Fu, Y.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 18078

¹¹⁵ Cette étude théorique propose une explication différente de la proposition de Houk et Buchwald (référence 109) relative aux travaux de ce dernier (cités en II.4.) concernant la chimiosélectivité induite par le choix du ligand orientant le système vers une amination (cas d'un ligand (O,O⁻)) ou vers une étherification (cas d'un ligand (N,N)).

Hartwig soutient également, sur la base de calculs DFT et de l'absence de sous-produits qui indiqueraient une activation par transfert d'électrons,¹¹⁶ l'hypothèse d'une activation de l'haloarène par addition oxydante d'un complexe neutre de type [(N,N)Cu^I-OPh] dans le cas de l'étude de la synthèse de biaryléthers par couplage de phénolates alcalins et d'haloarènes¹¹⁷ (où (N,N) = phen, dmeda, dérivés de bipyridine, ...).

Enfin, par analogie avec la réaction d'amination (schéma 2.34), Stahl a montré que des complexes arylcuivre (III) pouvaient donner lieu à des réactions de couplage C-O par réaction stœchiométrique avec des dérivés du phénol.¹¹⁸

III.3) Etude mécanistique de couplages C-O et C-N catalysés par des complexes du cuivre (I) associés à des ligands anioniques (O,O⁻) (1,3-dicétonate)

Les études mécanistiques de réactions où le cuivre est complexé par des ligands dicétonate (O,O⁻) sont relativement récentes. Comme précédemment, on distingue deux grands types de mécanismes: le transfert d'électron par sphère externe ou l'addition oxydante, mis en évidence notamment par des calculs DFT. Différentes études ont été publiées alors que nous avons déjà commencé à travailler sur le sujet fin 2009.

Alors que les travaux publiés dans la littérature semblent s'accorder, dans le cas de l'utilisation de ligands datifs neutres (N,N), sur la nature de l'espèce active (complexe neutre de type [(N,N)Cu^I-Nu] où Nu⁻ est la forme basique du nucléophile utilisé), la situation n'est pas aussi claire concernant l'étude des complexes précurseurs ligandés par des ligands anioniques (O,O⁻).

III.3.a) Activation par transfert d'électron par sphère externe (SET)

Il s'agit de l'hypothèse défendue par Houk et Buchwald¹⁰⁹ concernant à la fois les processus de N-arylation et de O-arylation. Le mécanisme est similaire à celui présenté au schéma 2.33; le ligand utilisé ici étant l'acétylcyclohexanoate d'isopropyle (schéma 2.39).

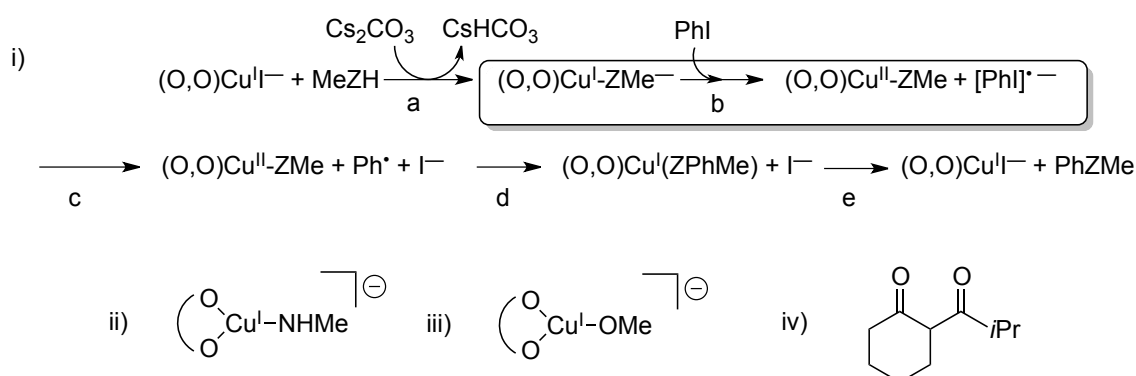


Schéma 2.39: i) mécanisme d'activation par SET concernant la N- et la O-arylation, Z = NH ou O; ii) espèce active dans le cas de la N-arylation; iii) espèce active dans le cas de la O-arylation; iv) ligand utilisé dans les deux cas.

¹¹⁶ voir III.2.a.2.i: des substrats de type «radical clock» ont été testés dans cette étude du couplage C-O et n'ont pas donné de produit de cyclisation radicalaire.

¹¹⁷ Tye, J.W.; Weng, Z.; Giri, R.; Hartwig, J.F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2185

¹¹⁸ Huffman, L.M.; Casitas, A.; Font, M.; Canta, M.; Costas, M.; Ribas, X.; Stahl, S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10642

L'énergie d'activation de l'étape de transfert électronique (étape b dans le schéma 2.39.i) a été estimée à 11,4 kcal.mol⁻¹ par la théorie de Marcus-Hush dans le cas du couplage C-N, et à 24,3 kcal.mol⁻¹ par cette même théorie pour le couplage C-O.¹¹⁹

Le complexe actif modèle est dans les deux cas un complexe anionique de cuivre (I) de formule générique [LCu^I-Nu⁻] (où Nu⁻ est la forme déprotonnée de l'amine (schéma 2.39.ii) ou de l'alcool (schéma 2.39.iii) employé comme nucléophile).

Il s'agit de l'analogie anionique du complexe neutre [(N,N)Cu^I-Nu] étudié dans la partie précédente.

III.3.b) Activation par addition oxydante

Les calculs proposés par Fu¹¹⁴ aboutissent également, comme pour les complexes de type [(N,N)Cu^I-Nu] (III.2.b.2), à l'hypothèse d'une activation par addition oxydante pour l'étude de la réaction suivante:

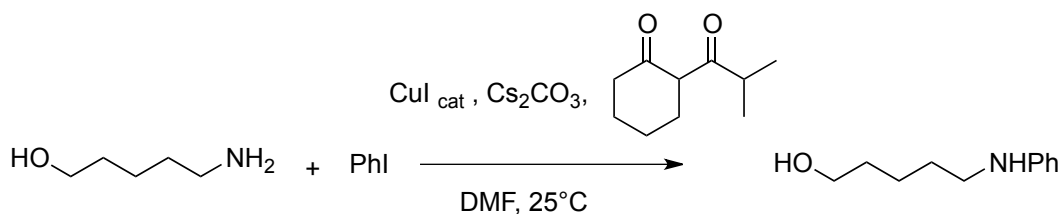


Schéma 2.40: réaction-modèle étudiée en DFT par Fu.

Toutefois, le complexe réactif dans ce cas est différent de celui proposé par Houk et Buchwald, puisque le nucléophile se coordine au métal après l'étape d'addition oxydante (schéma 2.41):

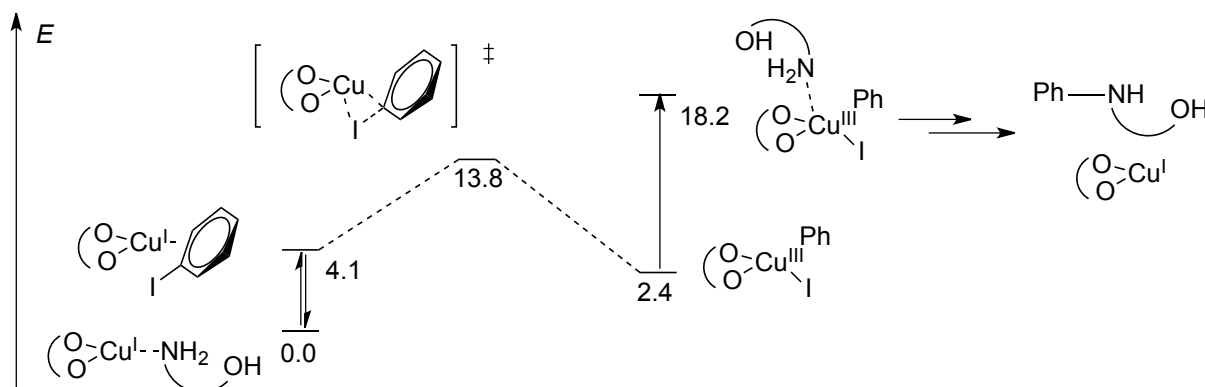
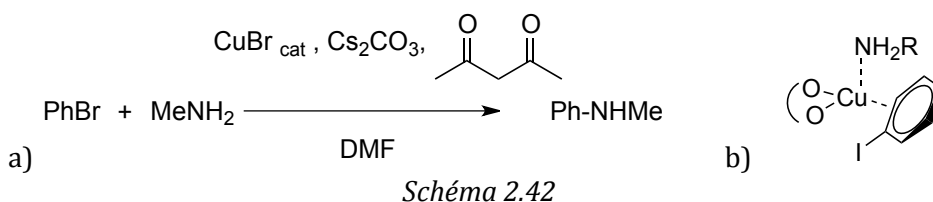


Schéma 2.41: activation par addition oxydante (énergies en kcal.mol⁻¹).

L'arylcuivre (III) intermédiaire, après coordination du nucléophile azoté et déprotonation de ce dernier, donne le produit de couplage après une étape d'élimination réductrice rapide (3,9 kcal.mol⁻¹ dans le cas de la N-arylation, la O-arylation n'étant pas observée sur les aminoalcools lors de l'utilisation de dicétonates de cuivre (I) comme catalyseur).

¹¹⁹ Cette différence assez importante peut être attribuée à la différence d'électronégativité de l'azote et de l'oxygène: l'utilisation de l'oxygène (3,44 sur l'échelle de Pauling), plus électronégatif que l'azote (3,04 sur la même échelle) permet d'obtenir des complexes moins réducteurs, d'où une énergie d'activation plus élevée pour une réduction de l'haloarène par l'alcoolate de cuivre (I).

Zhang et Ding¹²⁰ proposent quant à eux pour la réaction suivante (schéma 2.42.a) sur la base de modélisations DFT, la structure qui suit pour le complexe de cuivre (I) activant l'haloarène par addition oxydante (schéma 2.42.b):



Comme on peut le constater, la structure du complexe actif dans le cas de l'utilisation de ligands anioniques (O,O^-) n'est pas encore clairement déterminée: le nucléophile (amine ou alcool) est-il coordonné au métal avant l'activation de l'haloarène ? Y est-il sous forme anionique ou neutre ? Le cycle aromatique est-il lui-même complexé sur le métal avant activation ?

L'utilisation de ces complexes $[(O,O^-)Cu^I]$, dans le cas où le ligand (O,O^-) est un anion de 1,3-dicétone, dans les réactions de couplages croisés C-O et C-N n'a jamais fait l'objet d'études expérimentales. Ceci a été étudié au laboratoire par voltammétrie cyclique et par modélisation DFT; les résultats expérimentaux sont présentés dans la partie IV ci-après.

IV) Investigations autour du mécanisme des couplages C-N et C-O catalysés par des complexes de type $[(O,O^-)Cu^I]$

Les résultats expérimentaux portent sur deux réactions étudiées: une réaction d'amination (IV.1), et une réaction d'arylation de l'hydroxyde de césium (IV.2).

IV.1) Etude d'une réaction d'amination¹²¹

Ce travail expérimental a été réalisé en 2009, quelques mois avant la publication des résultats mécanistiques de Houk et Buchwald concernant ce type de couplage.¹⁰⁹

IV.1.a) Réaction étudiée

Le couplage entre la cyclohexylamine et différents halogénures aromatiques en présence d'une charge catalytique de 5% d'iodure cuivreux, de 20% de ligand 2-acétylcyclohexanone (ketH) et de 200% de carbonate de césium a été étudié (schéma 2.43):

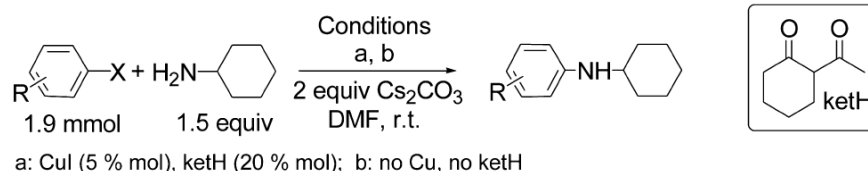


Schéma 2.43: réaction-type étudiée

¹²⁰ Zhang, S.; Ding, Y. *Organometallics*, **2011**, *30*, 633

¹²¹ Ce travail a été effectué pour sa partie expérimentale en collaboration avec Grégory Franc lorsqu'il était en stage postdoctoral au laboratoire (2009-2010). Ce dernier a mené les expériences électrochimiques préliminaires sur le couplage C-N utilisant des iodoarènes comme substrats.

Le ligand ketH a été sélectionné car utilisé avec succès par Buchwald dans des réactions d'amination utilisant des aminoalcools comme substrats.^{88b}

Les réactions suivantes ont été testées, mettant en jeu différents substrats (tableau 2.44):

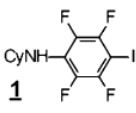
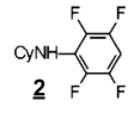
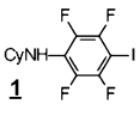
	ArX		t (h)	Product	% ⁱ () ⁱⁱ
1	PhI	a	22	Ph-NHCy	38 (56)
2	4-F-C ₆ H ₄ -I	a	15	4-F-Ph-NHCy	63 (35)
3	PhBr	a	22	Ph-NHCy	30 (60)
4	PhCl	a	22	Ph-NHCy	3 (60)
5	C ₆ F ₅ -I	a	24	 $\mathbf{1}$	11
				 $\mathbf{2}$	8 (77)
				C ₆ F ₅ H	3
6	C ₆ F ₅ -I	b	20	 $\mathbf{1}$	23 (75)
7	C ₆ F ₆	b	20	CyNH-C ₆ F ₅	91 (8)

Tableau 2.44 (i: rendement en produit isolé; ii: substrat de départ récupéré)

On s'aperçoit (entrées 1 à 4) que l'ordre de réactivité des haloarènes observé usuellement dans les couplages croisés est respecté, puisque les iodures aromatiques (entrées 1 et 2) réagissent mieux que les bromures (entrée 3), alors que les chlorures ne réagissent presque pas dans ces conditions (entrée 4).¹²² L'activation de liaison C-I sur des cycles aromatiques fluorés semble inhibée au profit de la réduction de cette même liaison, ainsi que du déplacement d'atome de fluor (entrée 5), lequel est favorisé même en l'absence de catalyseur (entrées 6 et 7).

La nature du complexe majoritairement formé a tout d'abord été déterminée électrochimiquement et par RMN ¹H, puis la réactivité de ce dernier a été étudiée d'un point de vue théorique, afin de rendre compte des résultats expérimentaux présentés dans le tableau ci-dessus.

IV.1.b) Rappels des résultats expérimentaux concernant la nature du complexe actif

Toutes les manipulations ont été effectuées dans le DMF, qui est le solvant employé dans ce type de couplages (voir références précédemment citées).

Le ligand ketH (voir schéma 2.43) a été caractérisé par son pic de réduction irréversible à au potentiel $E_{p(R1)} = -2,22$ V ([ketH] = 40 mM; schéma 2.45a).

¹²² Buchwald et co. ont montré que les bromures aromatiques fournissaient eux aussi de très bons rendements dans ce type de réaction à 90°C (voir référence 88a).

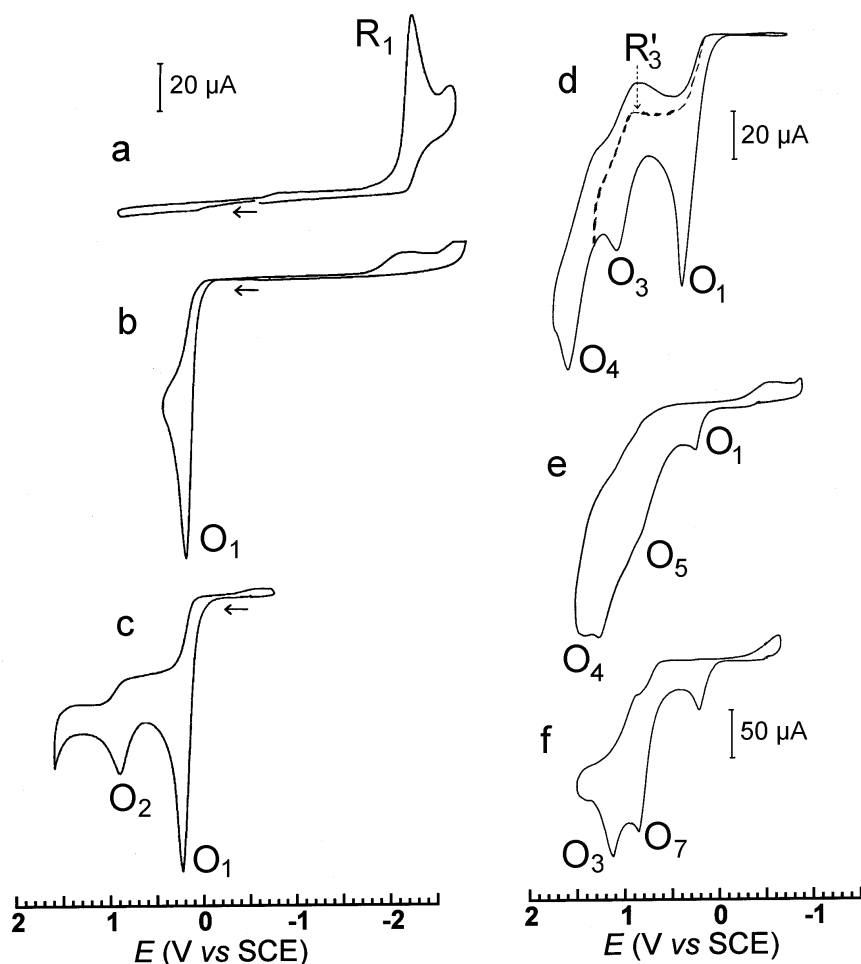


Schéma 2.45: cyclovoltammogrammes, à 22°C, sur électrode de carbone vitreux ($d = 1\text{ mm}$) dans le DMF à la vitesse de balayage de $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, des solutions suivantes:

- a) ketH, 40 mM; b) ketH 40 mM + Cs_2CO_3 80 mM;
- c) addition de CuI (10 mM) à la solution b;
- d) addition de CyNH_2 (130 mM) à la solution c;
- e) CyNH_2 (130 mM) ajouté à une solution de ketH (40 mM), Cs_2CO_3 (28 mM) et CuI (40 mM);
- f) voltammogramme enregistré 2h après ajout de 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (260 mM) à une solution contenant ketH (40 mM), Cs_2CO_3 (40 mM), et CuI (40 mM).

L'ajout de 80 mM (soit deux équivalents par rapport au ligand ketH) de carbonate de césium à la solution précédente contenant le ligand ketH provoque la disparition du pic R_1 de réduction de la dicétone et fournit le ligand déprotonné, ket^- , qui est caractérisé (schéma 2.45.b) par son pic d'oxydation irréversible au potentiel $E_{p(O_1)} = +0,20\text{ V}$.

Lors de l'ajout d'un défaut d'iodure cuivreux $[\text{CuI}] = 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ à la solution contenant le ligand ket^- , le pic d'oxydation de CuI ($E_p = 0,41\text{ V}$) n'est pas observé car il est entièrement consommé lors de la formation du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}]^-$, caractérisé par son pic d'oxydation au potentiel $E_{p(O_2)} = +0,90\text{ V}$ (schéma 2.45.c) et co-existant avec l'anion ket^- en excès (schéma 2.46). Le complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ a par ailleurs été caractérisé en RMN ^1H .

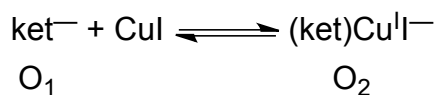


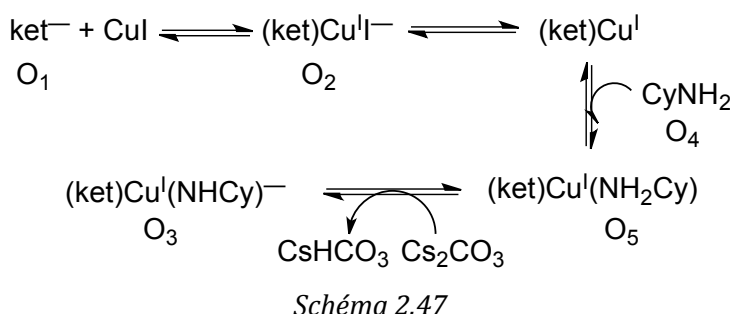
Schéma 2.46

L'addition d'iodobenzène ou de 4-fluoriodobenzène en large excès (150 mM pour 10 mM de $[(ket)Cu^I]^-$) n'affecte pas le voltammogramme obtenu au schéma 2.45.c, même aux temps longs: aucune évolution n'est observée après 3h. De même, aucun nouveau pic en RMN ^{19}F n'est observé, ce qui témoigne de l'absence de réaction entre le complexe $[(ket)Cu^I]^-$ et 4-FC₆H₄I à température ambiante.

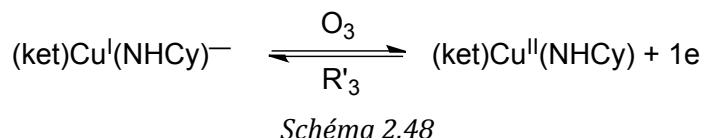
Lorsqu'un excès de cyclohexylamine (130 mM) est ajouté à une solution contenant $[(ket)Cu^I]^-$ (généré à partir de [ketH] = 40 mM, [CuI] = 10 mM, et [Cs₂CO₃] = 80 mM), le pic d'oxydation O₂ du complexe $[(ket)Cu^I]^-$ disparaît et deux nouveaux pics d'oxydation apparaissent (schéma 2.45.d): le pic d'oxydation O₄ de l'amine en excès (attribué par comparaison avec un échantillon de cyclohexylamine authentique, $E_{p(O_4)} = +1,41$ V), et le pic O₃ au potentiel $E_{p(O_3)} = +0,96$ V, partiellement réversible (le pic-retour correspondant étant le pic de réduction R'₃, au potentiel $E_{p(R'_3)} = +0,88$ V). Il est important de noter à ce stade que ce pic O₃ est observé en présence d'un excès de Cs₂CO₃ (40 mM de carbonate de césium restent après déprotonation de 40 mM du ligand ketH).

Afin d'attribuer ce pic O₃ à une espèce moléculaire, la même expérience a été effectuée en présence d'un défaut de base (0,7 équiv. de Cs₂CO₃ par rapport au ligand ketH, schéma 2.45.e). Ainsi, le carbonate de césium est entièrement consommé pour former l'anion ket⁻. Dans ces conditions, le pic O₃ n'est pas observé mais laisse place à un pic O₅, plutôt large et mal défini sur la plage de potentiels +0,8 V / +1 V, signe de la formation de complexes en équilibre.¹²³ L'ajout de 80 mM de Cs₂CO₃ à ce système fait en revanche réapparaître le pic d'oxydation O₃.

Le pic d'oxydation O₅ a été attribué à l'oxydation du complexe $[(ket)Cu^I(NH_2Cy)]$, en équilibre avec $[(ket)Cu^I]^-$ via la forme dissociée $[(ket)Cu^I]$ (schéma 2.47); le pic O₃ a été attribué au complexe anionique $[(ket)Cu^I-NHCy]^-$, obtenu par déprotonation de l'amine liée au cuivre, l'amine coordinée au métal étant rendue plus acide.¹²⁴ Ces différents complexes ont été caractérisés en RMN 1H .



Le pic R'₃ correspond quant à lui au au pic de réduction de l'espèce oxydée générée en O₃:



Le complexe majoritaire formé est donc un complexe anionique de cuivre (I) où la base conjuguée du nucléophile (ici un amidure) est complexée au métal:

¹²³ Mécanisme «CE» (pour Chimie-Electrochimie), voir A. J. Bard, L. R. Faulkner in *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley Eds., New York, **1980**, 442.

¹²⁴ Louie, J.; Hartwig, J.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *108*, 2531

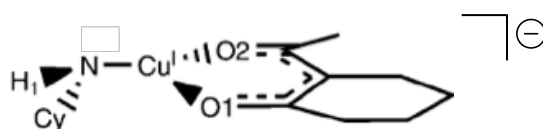


Schéma 2.49

La réactivité du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ a ensuite été étudiée. Un excès d'iodobenzène PhI (26 équiv. par rapport au complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$, soit 260 mM) a été ajouté à la solution précédente (solution «e» du schéma 2.45). L'intensité du pic d'oxydation de l'amine libre décroît lentement jusqu'à disparaître. Ceci permet d'attester de la consommation totale de l'amine par un processus catalytique.

La formation du produit de couplage PhNHCy dans les conditions des expériences électrochimiques¹²⁵ a été confirmée par GC-MS, avec une conversion de 79% en 4h (voir schéma 2.50; rendement en produit isolé par RMN ^1H avec le 1,1,2,2-tétrachloroéthane utilisé en étalon interne).

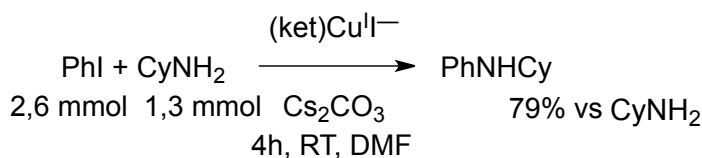


Schéma 2.50

En revanche, le pic d'oxydation du produit de couplage PhNHCy, évalué à + 0,87 V grâce à un échantillon authentique, étant relativement proche du pic d'oxydation O_3 du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$, la caractérisation de la présence ou non de la vague O_3 a été rendue difficile sur les voltammogrammes concernés.

C'est pourquoi un autre substrat halogéné a été étudié, le 4-fluoroiodobenzène 4-F-C₆H₄I. Le pic d'oxydation du produit de couplage associé 4-F-C₆H₄NHCy ne se superpose pas avec le pic d'oxydation du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$. Le voltammogramme présenté au schéma 2.45.f a ainsi été obtenu dans les conditions suivantes: à une solution contenant le ligand ketH, CuI, et CyNH₂ en quantités stoechiométriques (40 mM), a été ajouté Cs₂CO₃ (80 mM). Les pics de l'amine libre (O_4) et du ligand ket⁻ libre (O_1) n'ont pas été observés, seul le pic d'oxydation du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ (O_3) étant observé, ce qui témoigne de sa formation quantitative. Ensuite, une quantité stoechiométrique (40 mM) de 4-F-C₆H₄I a été ajoutée. Après 2h, le produit de couplage 4-F-C₆H₄NHCy est observé (pic O_7 sur le schéma 2.45.f, $E_{p(\text{O}_7)} = + 0,84\text{V}$); le pic de l'amine libre (O_4) est absent. On a constaté que le pic d'oxydation O_3 (complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$) a partiellement disparu. Cette expérience montre que l'intermédiaire anionique $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ réagit avec les iodures aromatiques.

La formation du produit de couplage 4-F-C₆H₄NHCy dans les conditions de la voltammétrie cyclique (à température ambiante donc) a été confirmée par GC-MS et RMN ^{19}F , avec un rendement brut de 30% (voir schéma 2.51; pour un temps de réaction de 2h), 46% du réactif 4-F-C₆H₄-I étant récupérés.

¹²⁵ qui diffèrent des conditions optimisées pour les réactions de couplage présentées au schéma 2.43.

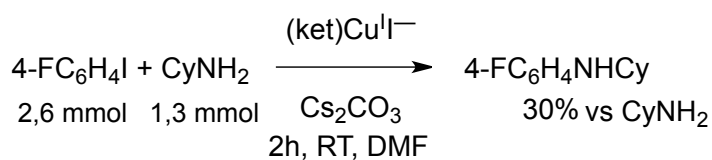


Schéma 2.51

Ainsi, toutes les étapes du processus aboutissant à la formation du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ ont été décomposées, chaque intermédiaire étant caractérisé électrochimiquement et par RMN ^1H . Les différents complexes caractérisés ainsi que leurs potentiels de pic caractéristiques sont donnés ci-dessous (tableau 2.52):

	$E^{\text{p}_{\text{ox}}}$ (V)	$E^{\text{p}_{\text{red}}}$ (V)
ketH		-2.22 (R ₁)
CuI	+0.41	
ket ⁻	+0.20 (O ₁)	
$[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{I}]^-$	+0.90 (O ₂)	
$[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$	+0.96 (O ₃)	
$[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NHCy}]$		+0.88 (R' ₃)
$[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_2\text{Cy})]$	env. +0.8 / +1 (O ₅)	
NH ₂ Cy	+1.41 (O ₄)	
Ph-NHCy	+0.87 (O ₆)	
4F-C ₆ H ₄ NHCy	+0.84 (O ₇)	
PhI		-2.35 ($E^\circ = -1,91$ (*))
4-F-C ₆ H ₄ -I		-2.29

Tableau 2.52: potentiels des pics d'oxydoréduction déterminés sur électrode de carbone ($d = 1\text{mm}$) à la vitesse de balayage de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et à 22°C (électrolyte support: $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

(*): voir Daasbjerg et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1620

L'absence de nouveau signal électrochimique (qui aurait éventuellement pu caractériser la formation d'un complexe de Cu(II) ou de Cu(III) intermédiaire et donc d'opter pour l'un ou l'autre des mécanismes présentés dans partie bibliographique précédente) lors du processus de couplage à proprement parler (après ajout de l'halogénure aromatique) nous a conduit à effectuer une étude par modélisation DFT de la réactivité du complexe majoritaire $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$, noté par la suite **A_N**.

Il est à noter que l'article de Houk et Buchwald¹⁰⁹ a été publié lorsque s'achevaient les études électrochimiques présentées ci-dessus et que nous commençons les études par modélisation DFT: il est satisfaisant de constater que nos études corroborent par voie expérimentale la nature du complexe actif proposé par ces derniers via des arguments théoriques.

IV.1.c) Réactivité du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$: étude théorique

Comme précisé au chapitre précédent (partie II.3), le niveau de calcul théorique employé ici est le suivant: la fonctionnelle utilisée ici est l'hybride PBE0; les atomes C, H, O, N, et les halogènes ont été décrits par la base 6-31+G(d), le cuivre ayant été décrit par la base SDD et le pseudopotential associé. Les effets de solvant ont été traités par le modèle PCM.

Le complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ a tout d'abord été modélisé afin d'effectuer l'analyse de la répartition de la charge négative.¹²⁶ La répartition de charge suivante a été calculée (schéma 2.53), montrant que la charge négative (en rouge) se trouve essentiellement localisée sur l'atome d'azote:

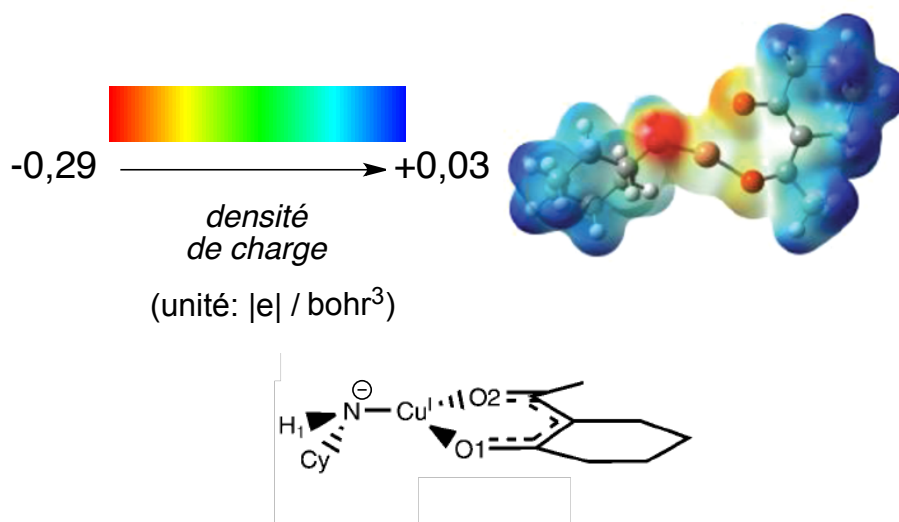


Schéma 2.53: surface d'énergie potentielle (isocontour à 10%) pour le complexe AN

Les différents états de spin possibles (singulet ou triplet) ont été calculés pour ce complexe de cuivre (I) (configuration électronique d^{10}); l'état singulet est plus stable d'environ 20 kcal.mol^{-1} , comme c'est le cas usuellement pour les systèmes à couches pleines. Par ailleurs, tous les complexes de cuivre (I) présentés dans ce chapitre par la suite ont l'état singulet comme état de spin fondamental, ce qui ne sera pas précisé dans la suite pour alléger les notations.

Différents substrats halogénés ont été étudiés d'un point de vue théorique: les iodoarènes, bromoarènes, et chloroarènes ont montré des réactivités relativement différentes, avec des processus d'activation bien distincts.

IV.1.c.1) Etude des substrats iodoarènes.

◆ IV.1.c.1.i) Cas de l'iodobenzène.

Une conclusion peut déjà être tirée au vu de l'étude électrochimique: l'écart très important entre le potentiel d'oxydation du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ ($+ 0,96 \text{ V}$) et le potentiel de réduction de l'iodobenzène ($-2,35 \text{ V}$) rend tout transfert électronique en sphère externe (SET) entre ces deux molécules extrêmement lent et défavorable:¹²⁷

¹²⁶ Les charges ont été calculées après optimisation des structures DFT, en utilisant le modèle de partition NBO (Natural Bond Orbitals), qui évalue la densité électronique portée par chaque atome en analysant la répartition de cette densité dans chaque orbitale moléculaire (voir J. P. Foster and F. Weinhold, "Natural hybrid orbitals," *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211).

¹²⁷ Il est couramment admis qu'un écart d'environ $0,3 \text{ V}$ au maximum peut être toléré entre le potentiel d'oxydation du réducteur et le potentiel de réduction de l'oxydant pour qu'un transfert monoélectronique en sphère externe puisse être envisagé sans blocage cinétique. Ici, l'écart de $3,31 \text{ V}$ entre les potentiels des réactants interdit tout transfert électronique quantitatif à l'échelle de temps de la réaction de couplage; voir R. J. Enemærke, T. B. Christensen, H. Jensen, K. Daasbjerg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1620.

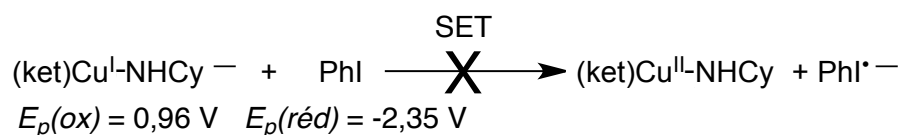


Schéma 2.54

Ainsi, si le complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ est effectivement le catalyseur de cette réaction, le processus d'activation de l'iodoarène ne peut pas se faire par transfert électronique en sphère externe (qui est la voie d'activation proposée par Houk et Buchwald).

Afin de procéder à l'étude de l'interaction entre le complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ et l'iodobenzène, la répartition de charge sur ce dernier a elle aussi été calculée. De manière assez peu intuitive (ceci sera détaillé au point IV.1.c.2.i), l'iode fait apparaître une densité de charge $q(\text{I})$ positive, tandis que le cycle aromatique est globalement porteur d'une charge de signe opposé (schéma 2.55):

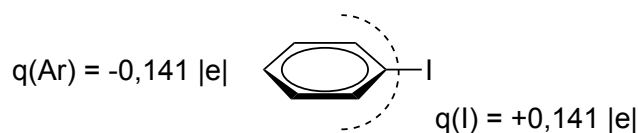


Schéma 2.55

A ce stade, deux interactions entre l'iodobenzène et le complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$ peuvent être envisagées: soit ils interagissent sous contrôle de charge, ce qui revient à dire que l'iode électrodéficient de l'iodobenzène interagit avec l'atome d'azote électroenrichi du complexe $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$, soit une partie du système π du cycle aromatique de l'iodobenzène se complexe sur le centre métallique comme c'est le cas pour de nombreux systèmes organométalliques.

Les deux voies sont explorées ci-dessous et aboutissent à deux mécanismes de couplage distincts, impliquant chacun deux processus d'addition oxydante différents.

Addition oxydante à quatre centres induite par liaison halogène entre PhI et $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$

Une interaction non-covalente remarquable entre les deux substrats a été mise en évidence par le calcul: il s'agit d'une liaison halogène entre l'atome d'azote nucléophile du complexe \mathbf{A}_N et l'atome d'iode de l'iodobenzène. Ceci aboutit à la formation d'un complexe $\mathbf{B}_{\text{N,I}}$, stabilisé de $4,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$:

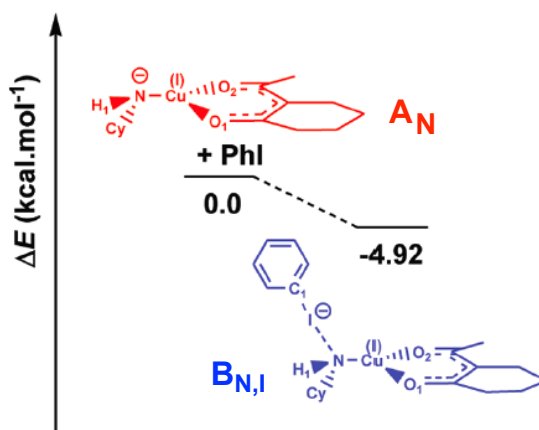


Schéma 2.56: formation d'un complexe non-covalent $B_{N,I}$ par liaison halogène.

L'interaction halogène est une conséquence de la tendance à l'hypervalence de l'iode: du fait de sa grande polarisabilité, cet élément possède une orbitale pleine 5s relativement haute en énergie, capable de se combiner avec les niveaux 2p du carbone afin de donner d'une part une orbitale liante (peuplée, caractérisant la liaison C-I) et une orbitale antiliante. Le point important est que cette dernière, vide, est assez basse en énergie, ce qui fait de l'atome d'iode un bon accepteur d'électrons, donc un électrophile.

La répartition de la densité électronique autour de l'iode dans l'iodobenzène a ainsi l'allure suivante (schéma 2.57): en gris sont représentées les zones porteuses d'une charge négative (contenant les sept électrons de valence de l'iode), en blanc est représentée la densité positive. Cette densité est appelée *sigma hole*, ou «trou sigma»,¹²⁸ du fait de sa symétrie de révolution par rapport à l'axe de la liaison C-I:

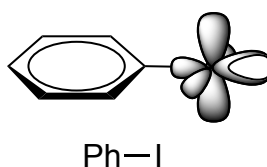


Schéma 2.57: répartition des densités de charge négatives (doublets électroniques, en gris) et positives («trou sigma», en blanc) sur l'iodobenzène

La principale conséquence de la formation de ce complexe est que la densité électronique initialement présente sur l'atome d'azote du complexe $[(ket)Cu^I-NHCy]^-$ se délocalise partiellement sur l'iodoarène complexé: on observe un transfert de charge de $-0,15|e|$ du complexe A_N vers l'iodoarène lors de la complexation (schéma 2.58):

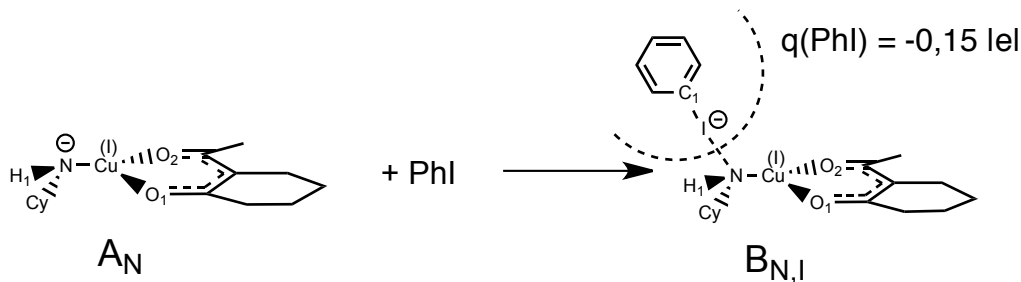


Schéma 2.58: flux de transfert de charge du complexe A_N vers l'iodobenzène lors de la formation du complexe $B_{N,I}$

¹²⁸ voir notamment: Murray, J.S.; Lane, P.; Clark, T.; Politzer, P. *Journal of Molecular Modeling*, **2007**, *13*, 1033.

Ce type d'interaction est la force motrice de réactions connues d'échange halogène-métal. On peut citer la transmétallation de Reich,¹²⁹ qui consiste en l'échange lithium-iodure entre un organolithien RLi et un iodoarène ArI. La première étape de cette réaction est la formation d'un ate-complexe hypervalent d'iode où le nucléophile s'additionne sur l'halogène, donnant un complexe intermédiaire formellement similaire au complexe **A_N** étudié ici:

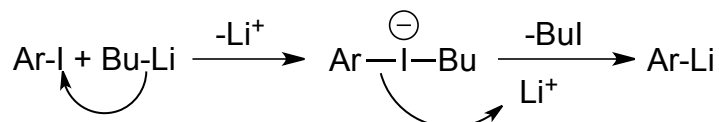


Schéma 2.59: échange iode-lithium par transmétallation de Reich

Au cours de ce transfert de charge, la densité électronique est affaiblie sur le complexe **A_N** pour être transférée partiellement dans le trou sigma de l'atome d'iode de la molécule PhI; l'effet de ce transfert est double:

- le trou sigma de l'atome d'iode faisant partie d'une orbitale de nature antiliante entre les atomes C et I, la liaison C-I est allongée lors de la complexation (évoluant de 2,11 à 2,17 Å lors du passage de PhI à **B_{N,I}**, voir tableau 2.60);
- la densité électronique initialement présente dans la liaison N-Cu du complexe **A_N** se transférant en partie sur l'iodobenzène, ceci aboutit à un appauvrissement en électrons du cuivre dans **B_{N,I}** (voir tableau 2.60).

	A_N	PhI	B_{N,I}
d(C-I) / Å	-	2,11	2,17
q(Cu)	0,51 e	-	0,55 e

Tableau 2.60

Le complexe **B_{N,I}**, qui tend à appauvrir le cuivre en électrons et à rompre la liaison C-I, peut ensuite donner une réaction d'addition oxydante à quatre centres intramoléculaire via l'état de transition **TS_{1,N,I}**, (figure 2.61 et schéma 2.62) où, simultanément, le groupe phényle est transféré sur l'atome de cuivre et l'iode expulsé sous forme d'ion iodure. Ce processus aboutit à la formation d'un organocuivre (III) noté **C_N**, l'énergie d'activation de cette étape ayant été évaluée à 22,9 kcal.mol⁻¹. Il est à noter que dans ce processus, l'ion iodure est expulsé de la sphère de coordination du cuivre et est donc décoordiné du centre métallique de **C_N**.

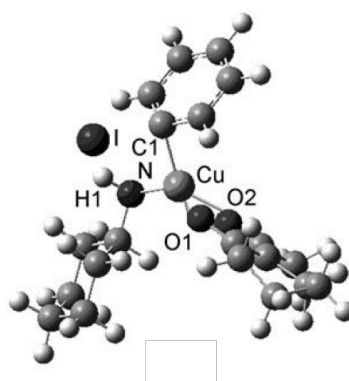


Figure 2.61: structure «ball and sticks» de l'état de transition à quatre centres **TS_{1,N,I}**

¹²⁹ Reich, H. J.; Green, P.; Phillips, N. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3444.

Cette étape a été calculée sans croisement intersystème, l'état de spin le plus stable pour le complexe C_N étant le singulet et non le triplet (l'état triplet étant déstabilisé de 12,5 kcal.mol⁻¹ par rapport à l'état singulet, ce qui peut expliquer les énergies relativement élevées pour les processus d'addition oxydante reportés par Houk et Buchwald,¹⁰⁹ lesquels ont calculé chaque complexe de cuivre (III) à l'état triplet).

Le complexe C_N peut ensuite fournir, via une réaction d'élimination réductrice rapide, le produit de couplage Ph-NHCy, complexé au cuivre (I) régénéré (complexe D_N , formé dans un processus très exothermique). L'énergie d'activation pour l'élimination réductrice via l'état de transition $TS_{2,N}$, évaluée à 2,21 kcal.mol⁻¹, montre que cette étape est plus rapide que l'addition oxydante, ce qui peut expliquer l'absence de détection d'un pic de réduction de l'organocuivre (III) C_N en voltammétrie cyclique. En effet, ce dernier n'a pas le temps de s'accumuler du fait de la rapidité de la réaction d'élimination réductrice.

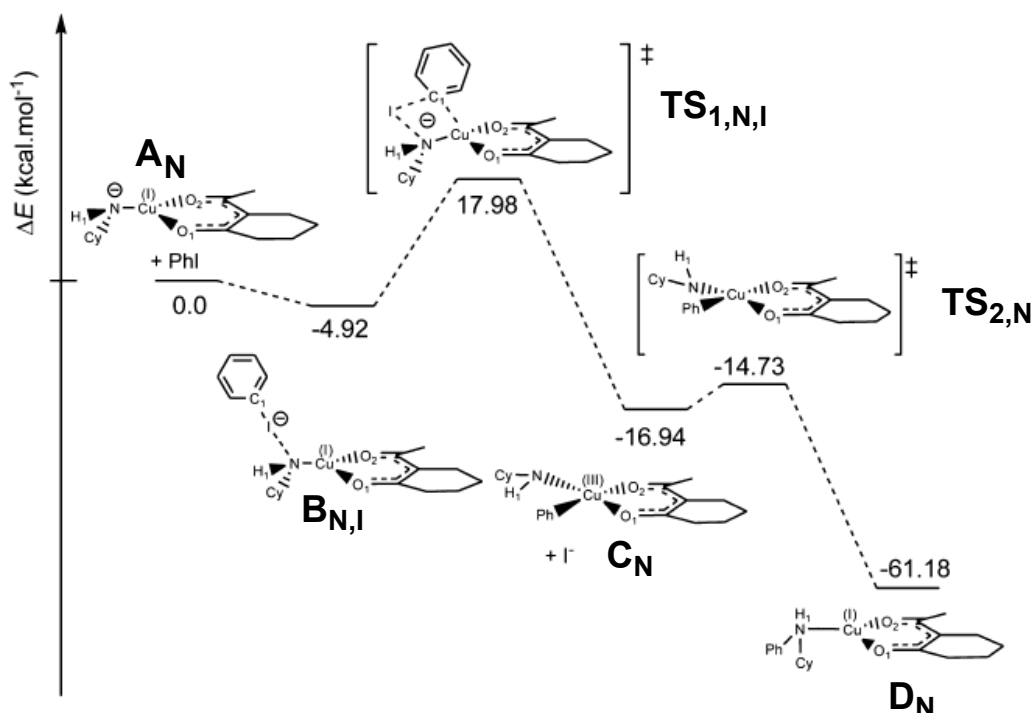


Schéma 2.62: couplage via activation du substrat (PhI) par la formation d'une liaison halogène.

Une molécule de cyclohexylamine peut ensuite venir s'échanger avec l'amine PhNHCy, moins nucléophile et donc moins bon ligand du cuivre, pour ensuite fournir par déprotonation le complexe A_N qui débute un nouveau cycle catalytique (schéma 2.63):

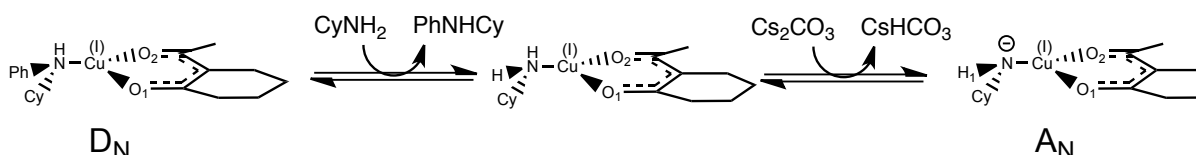


Schéma 2.63

L'étape cinétiquement déterminante est donc l'addition oxydante à partir du complexe $B_{N,I}$.

Les charges ont été calculées (tableau 2.64) pour le cuivre pour les différents intermédiaires et états de transition, montrant qu'il y a d'abord appauvrissement du cuivre en électrons par

addition oxydante (passage de $B_{N,I}$ à C_N via $TS_{1,N,I}$), puis enrichissement par élimination réductrice (passage de C_N à D_N via $TS_{2,N}$).

	A_N	$B_{N,I}$	$TS_{1,N,I}$	C_N	$TS_{2,N}$	D_N
$q(\text{Cu})$	+0,51 e	+0,55 e	+0,79 e	+0,87 e	+0,86 e	+0,65 e

Tableau 2.64

Le cycle catalytique ainsi établi par DFT et par voltammétrie cyclique est le suivant:

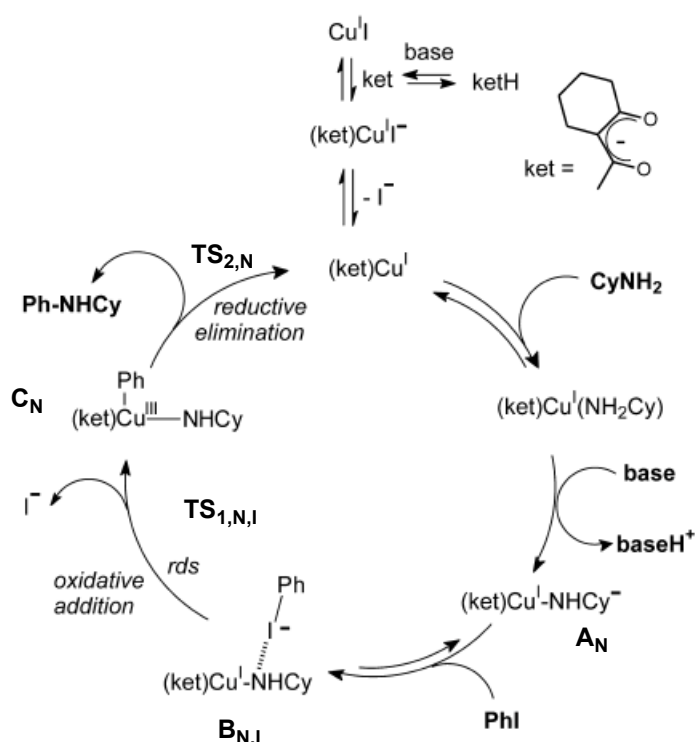


Schéma 2.65: cycle catalytique proposé pour le couplage C-N assisté par liaison halogène

Une autre possibilité, en dehors de la formation d'un complexe par liaison halogène entre les réactifs A_N et PhI, est la formation d'un π -complexe entre une double liaison C=C du cycle aromatique de PhI et le cuivre, ce qui est envisagé ci-dessous.

Cas de la pré-complexation sur le cuivre de la double liaison C=C de l'iodobenzène adjacente à l'iode:

La première constatation importante est que la formation du π -complexe, où l'iodobenzène est coordonné au cuivre en mode η^2 , est relativement endothermique. Ce complexe, saturé à 18 électrons, étant déstabilisé de 11,29 kcal.mol⁻¹ par rapport aux réactifs (schéma 2.66, le π -complexe étant noté $B'_{N,I}$).

Le complexe $B'_{N,I}$ peut évoluer pour donner une addition oxydante classique, par un mécanisme concerté à trois centres, et fournir via l'état de transition $TS'_{1,N,I}$ (voir schéma 2.66) un

intermédiaire arylcuivre (III), noté $E_{N,I}$, d'état de spin fondamental singulet, avec une énergie d'activation globale de $16,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à partir des réactifs séparés. La principale différence avec le mécanisme à quatre centres précédemment décrit est que l'atome d'iode se retrouve coordonné au cuivre, ce qui rend le complexe $E_{N,I}$ anionique (complexe à 18 électrons type ML_5 de géométrie pyramidale à base carrée (BPC)).

Ce complexe $E_{N,I}$ relargue ensuite un ion iodure dans un processus rapide (via l'état de transition $TS_{diss,N,I}$ avec une énergie d'activation de $0,41 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ce qui conduit à la formation de l'arylcuivre (III) neutre C_N , le même que celui obtenu via la formation du complexe à liaison halogène (voir schéma 2.62).

La suite du processus est la même que celle décrite précédemment dans le cas de l'addition oxydante à quatre centres: le complexe C_N , par une élimination réductrice rapide, fournit le produit de couplage $PhNHCy$ et régénère un complexe du cuivre (I) qui initie un nouveau cycle catalytique après échange entre $PhNHCy$ et l'amine primaire $CyNH_2$ (schéma 2.66).

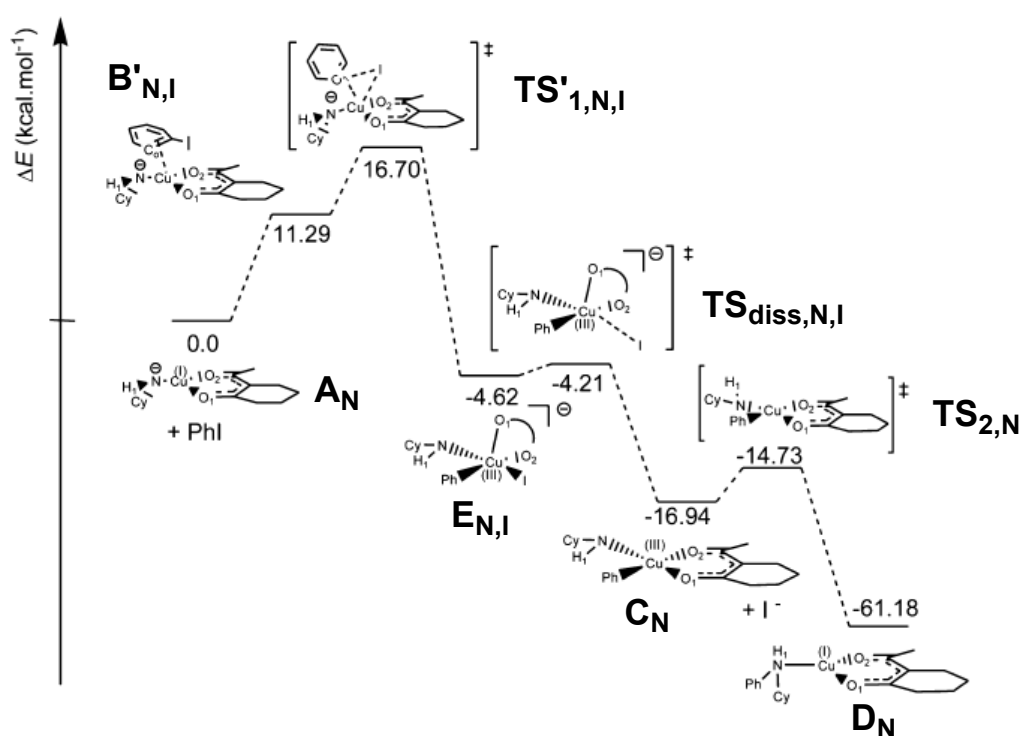


Schéma 2.66: couplage via activation du substrat (PhI) par la formation d'un π -complexe.

Ainsi, selon le précomplexe formé entre le catalyseur A_N et le substrat PhI , deux processus d'addition oxydante sont à distinguer: l'addition oxydante classique à trois centres, d'énergie d'activation égale à $16,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et qui est initiée par la formation d'un complexe peu stable (π -complexe $B'_{N,I}$), ou l'addition oxydante à quatre centres assistée par liaison halogène, d'énergie d'activation plus élevée ($22,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) mais initiée par la formation d'un complexe stabilisé ($B_{N,I}$).

Les deux mécanismes d'addition oxydante, à trois et quatre centres, sont donc en compétition dans le schéma réactionnel suivant:

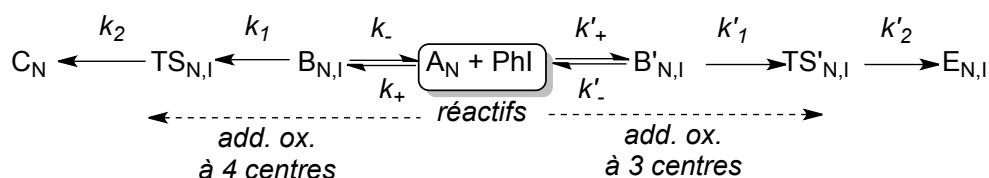
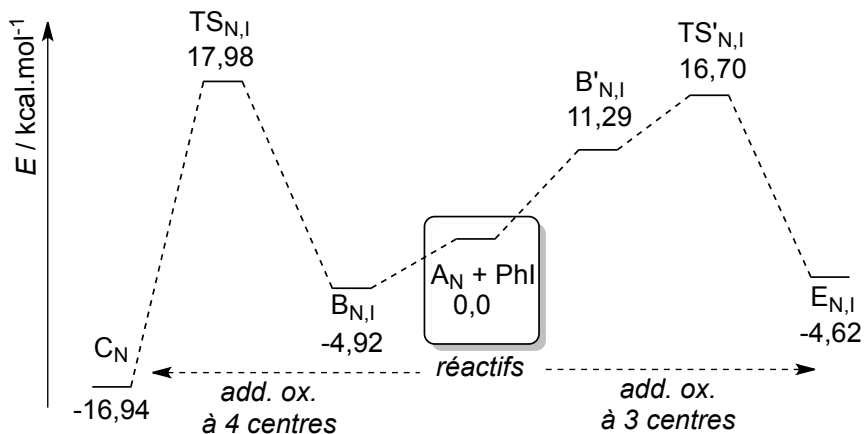


Schéma 2.67: schémas cinétiques des deux mécanismes d'addition oxydante compétitifs

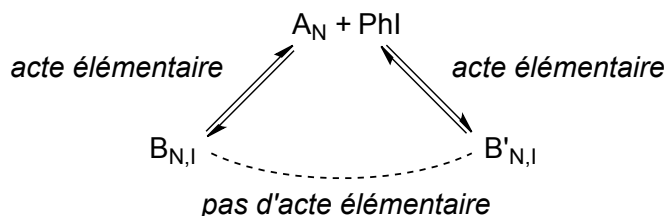
Schéma 2.68: profil réactionnel des deux mécanismes d'addition oxydante compétitifs¹³⁰

Ainsi, le mécanisme d'addition oxydante à trois centres (passage par $TS'_{N,I}$) est thermodynamiquement favorisé (il nécessite une énergie d'activation globale de 16,7 kcal.mol⁻¹ tandis que le mécanisme d'addition à quatre centres assisté par liaison halogène nécessite une activation de 22,9 kcal.mol⁻¹ à partir du complexe $B'_{N,I}$).

Toutefois, le mécanisme à trois centres fait intervenir comme première étape une réaction bimoléculaire très endothermique (formation de $B'_{N,I}$), alors que le mécanisme à quatre centres commence par une réaction bimoléculaire très favorisée (formation de $B_{N,I}$). Les deux mécanismes sont donc en compétition directe, le mécanisme à quatre centres représentant d'un point de vue cinétique une voie concurrentielle.

Remarque:

Aucun état de transition direct n'a été trouvé entre les complexes $B_{N,I}$ et $B'_{N,I}$, ce qui implique que les mécanismes décrits précédemment (schémas 2.62 et 2.66) ne se croisent pas: le pré-complexe $B_{N,I}$ ne peut évoluer que vers l'état de transition $TS_{1,N,I}$, de la même manière que le complexe $B'_{N,I}$ ne peut qu'évoluer vers l'état de transition $TS'_{1,N,I}$. Le seul moyen d'obtenir une isomérisation entre $B_{N,I}$ et $B'_{N,I}$ est de repasser intermédiairement par les réactifs séparés $\{A_N + PhI\}$ (schéma 2.69):

Schéma 2.69: pas d'acte élémentaire permettant l'isomérisation de $B_{N,I}$ et $B'_{N,I}$

¹³⁰ Il est malheureusement difficile de proposer une résolution mathématique exacte de ce système: afin de pouvoir comparer efficacement les constantes de vitesse des réactions mises en jeu, il faudrait disposer à la fois des énergies d'activation (accessibles par la modélisation théorique), mais aussi des facteurs pré-exponentiels intervenant dans les lois de vitesse. Or, deux types de réactions, bimoléculaires et monomoléculaires, sont ici mises en jeu: évaluer précisément leurs facteurs préexponentiels nécessite une fine modélisation thermostatistique du système qui dépasse le cadre de notre étude.

◆ IV.1.c.1.ii) Cas du perfluoroiodobenzène, C_6F_5I .

Les iodoarènes appauvris, tels que C_6F_5I , sont connus pour être parfois de meilleures cibles d'addition oxydante que leurs homologues non activés (dans la chimie des couplages palladocatalysés par exemple). Toutefois (voir tableau 2.44, entrée 5), dans le cas de la réaction d'Ullman étudiée ici, le produit de couplage touchant la liaison C-I n'est jamais observé, au profit d'une évolution de l'iodoarène de départ en deux produits distincts (voir schéma 2.70):

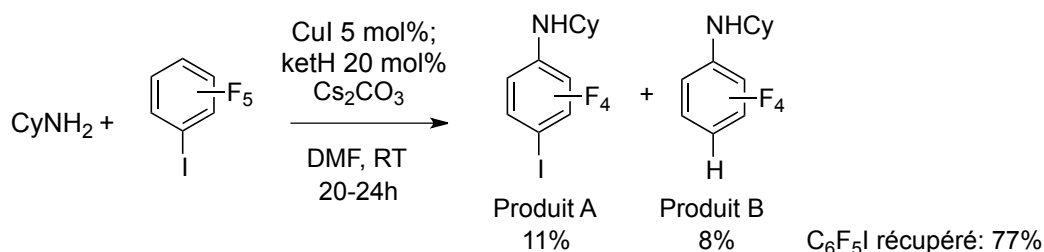
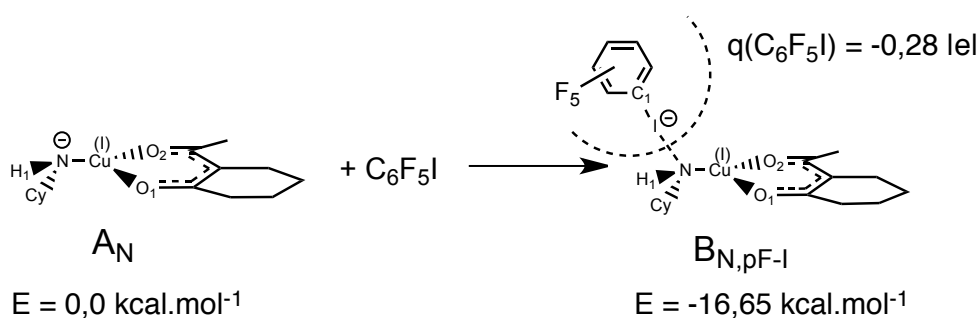


Schéma 2.70

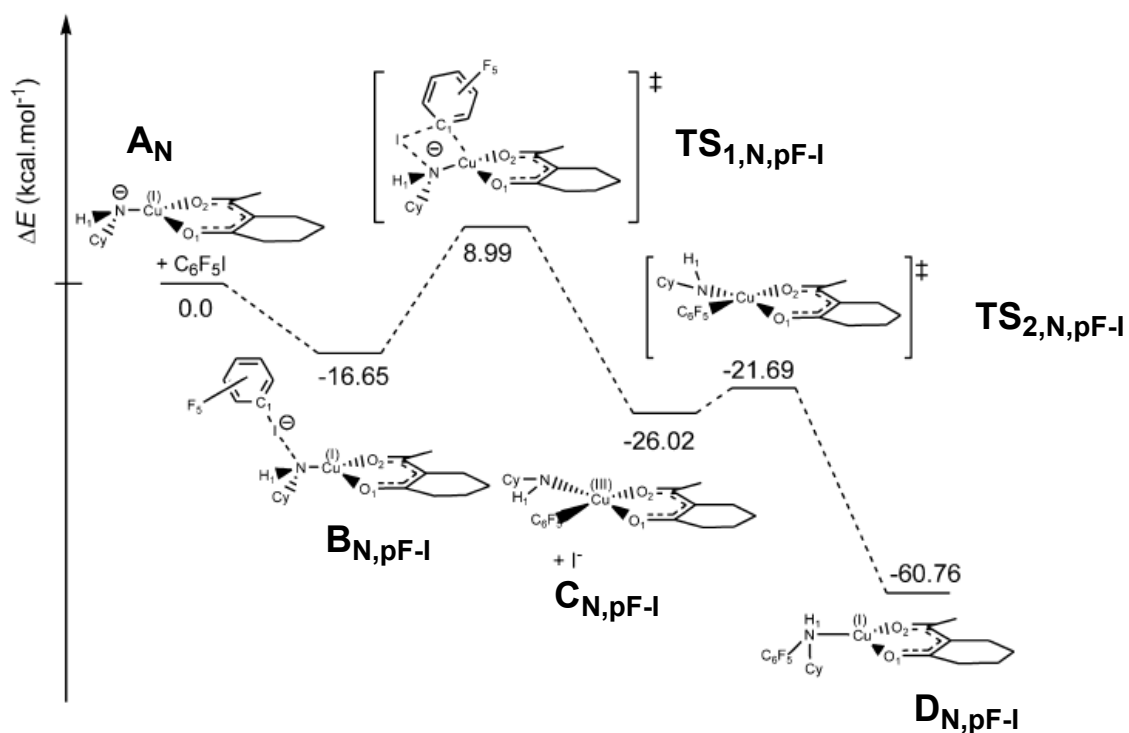
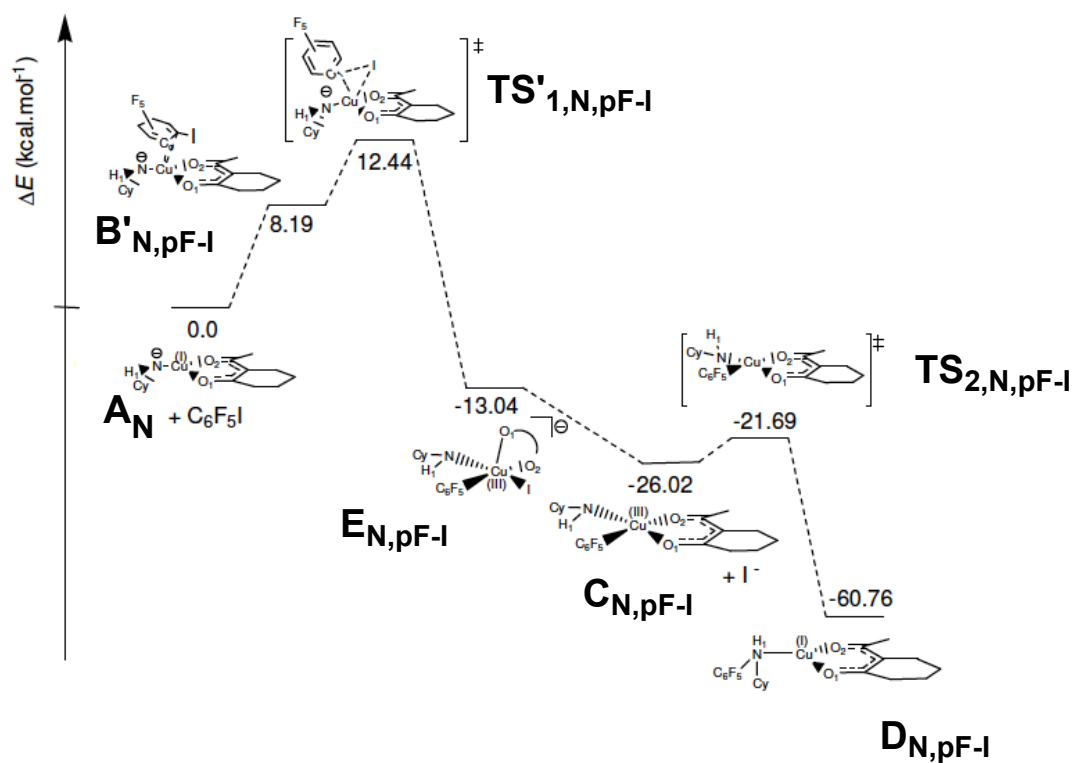
Le déplacement d'un atome de fluor par le nucléophile (produit A) est observé même en l'absence de catalyseur (tableau 2.44, entrées 6 et 7), ce qui témoigne de la faisabilité d'une réaction de substitution nucléophile aromatique sur ce substrat (S_NAr). La formation du produit B résulte de la réduction de la liaison C-I. En aucun cas, le cuivre ne catalyse la formation d'une liaison C-N à partir de la liaison C-I.

L'étude de la répartition de charge sur le substrat C_6F_5I montre que l'atome d'iode est porteur d'une forte densité positive (+0,262|e|), ce qui laisse supposer qu'il se comporte comme un bon accepteur de nucléophile, et qu'il donne donc naissance à des complexes à liaison halogène relativement stables.

Ceci a été confirmé par le calcul puisque le complexe à liaison halogène entre A_N et C_6F_5I (complexe noté $B_{N,pF-I}$), analogue du complexe $B_{N,I}$ précédent, est stabilisé de 16,65 kcal.mol⁻¹ par rapport aux réactifs séparés, le flux de transfert de charge du complexe A_N vers C_6F_5I étant évalué à -0,28 |e| (schéma 2.71):

Schéma 2.71: formation de la liaison halogène dans le cas de C_6F_5I

La formation de la liaison halogène dans le cas de C_6F_5I apparaît clairement favorable; les deux mécanismes de couplage procédant par addition oxydante (à trois et quatre centres) précédemment détaillés ont été calculés pour ce substrat (voir schémas 2.72.a et 2.72.b):

Schéma 2.72.a: couplage via activation du substrat (C_6F_5I) par la formation d'une liaison halogène.Schéma 2.72.b: couplage via activation du substrat (C_6F_5I) par la formation d'un π -complexe.

L'état fondamental de tous les intermédiaires présentés ci-dessus est l'état de spin singulet, sauf pour les intermédiaires de cuivre (III) ($\mathbf{C}_{N,pF-I}$ et $\mathbf{TS}_{2,N,pF-I}$) qui sont légèrement plus stables (env. 2,5 kcal.mol⁻¹ de stabilisation) à l'état triplet.¹³¹

Les deux mécanismes de couplage précédents se font avec des énergies d'activation relativement accessibles (25,64 kcal.mol⁻¹ pour le mécanisme à quatre centres, 12,44 kcal.mol⁻¹ pour le mécanisme à trois centres).

Toutefois, le mécanisme de couplage passant par l'addition oxydante à trois centres (schéma 2.72.b) est hors-jeu, car, instantanément, le système $\{\mathbf{A}_N + \text{C}_6\text{F}_5\text{I}\}$ évolue vers la formation du complexe $\mathbf{B}_{N,pF-I}$ (liaison halogène), la formation duquel est très exothermique. La formation du complexe à liaison halogène $\mathbf{B}_{N,pF-I}$ est favorisée.

Or, ce complexe peut mener à la réduction de $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, du fait de la grande stabilité de l'anion C_6F_5^- : ce processus possède une énergie d'activation évaluée à 19,03 kcal.mol⁻¹ (schéma 2.73). Cette énergie d'activation est bien plus basse que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir à partir du complexe $\mathbf{B}_{N,pF-I}$ l'état de transition d'addition oxydante à quatre centres qui aboutirait in fine au produit de couplage (d'activation égale à 25,64 kcal.mol⁻¹, voir schéma 2.72.a). Cette barrière est également plus basse que l'énergie d'activation nécessaire pour passer du complexe $\mathbf{B}_{N,pF-I}$ au produit de couplage via l'état de transition d'addition oxydante à trois centres, $\mathbf{TS}'_{1,N,pF-I}$ (via \mathbf{A}_N et $\mathbf{B}'_{N,pF-I}$, voir schémas 2.72.a et 2.72.b), processus d'énergie globale valant 29,08 kcal.mol⁻¹.

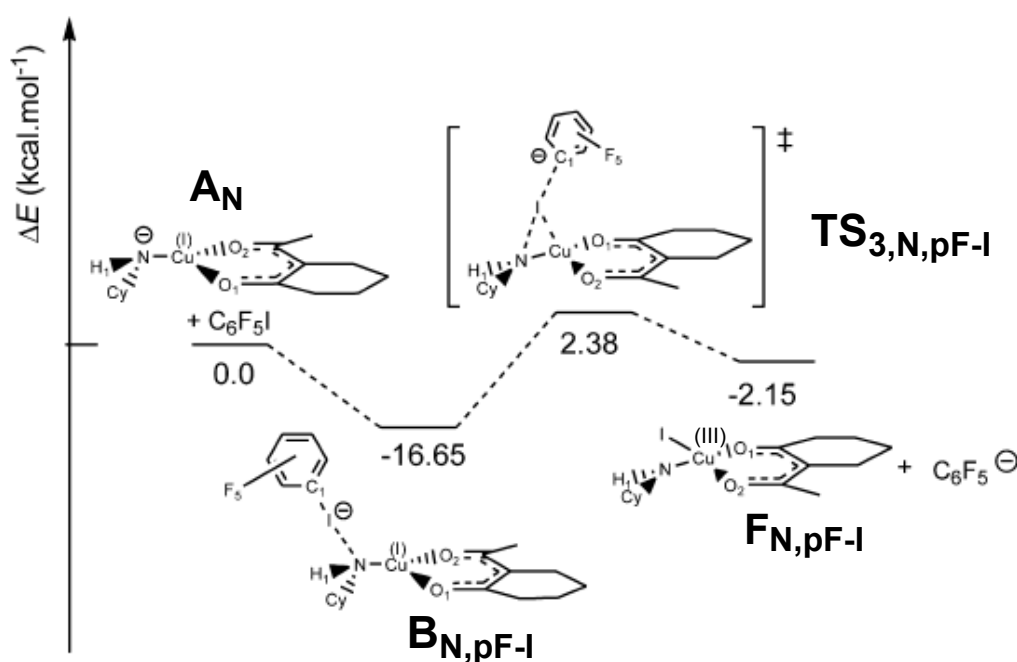


Schéma 2.73: réduction par sphère interne du substrat $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ induite par liaison halogène; tous les complexes sont des singulets de spin, sauf $\mathbf{TS}_{3,N,pF-I}$ et $\mathbf{F}_{N,pF-I}$ qui sont des triplets.

La réduction de $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ par le complexe anionique \mathbf{A}_N est facilitée par la formation de la liaison halogène, le complexe $\mathbf{B}_{N,pF-I}$ ainsi créé pouvant donner lieu à une réaction de transfert

¹³¹ Le passage d'un état triplet à un état singulet au sein d'un acte élémentaire pour un complexe de métal de transition est assez aisé du fait des termes de couplages spin-orbitaux importants qui existent dans ces composés (le couplage spin-orbite étant proportionnel pour un élément de numéro atomique Z à Z^4). La conséquence du couplage spin-orbite est de permettre l'interconversion entre différentes multiplicités de spin pour une entité donnée.

électronique par sphère interne. Ceci aboutit à la formation de l'anion $C_6F_5^-$ et d'un complexe de cuivre (III), $F_{N,pF-I}$, via l'état de transition $TS_{3,N,pF-I}$.

L'anion $C_6F_5^-$ peut alors déprotonner tout acide présent dans le milieu ($CsHCO_3$, ...) pour donner le produit de réduction C_6F_5H observé expérimentalement. Le faible taux de conversion observé lors de l'utilisation de C_6F_5I comme substrat (19% au total, voir tableau 2.44) laisse à penser que ce processus de réduction de la liaison C-I aboutit également à une destruction du catalyseur. On peut en effet imaginer que le complexe $F_{N,pF-I}$ (voir schéma 2.73) génère par décomposition différents composés du cuivre (II), sans régénérer de cuivre (I) catalytique. En résumé, le fort pouvoir oxydant de C_6F_5I ne permet pas de maintenir une charge catalytique en Cu(I) suffisamment élevée et aboutit à une oxydation de ce dernier.

Il est à noter que, formellement, la réduction de C_6F_5I assistée par liaison halogène est analogue à la transmétallation de Reich (schéma 2.59) au cours d'un échange iode-lithium: en effet, l'iodoarène initial est réduit en carbanion dans les deux cas, alors que l'entité nucléophile venant se complexer sur l'atome d'iode du substrat de départ est quant à elle oxydée (oxydation de l'organolithien en iodoalcane dans l'échange lithium-iode, oxydation du complexe A_N (Cu(I)) en complexe $F_{N,pF-I}$ (Cu(III)) dans la réduction assistée par liaison halogène).

Ainsi, C_6F_5I étant engagé quantitativement dans la formation du complexe $B_{N,pF-I}$, sa réduction assistée par liaison halogène possède une énergie d'activation bien inférieure aux énergies d'activation d'additions oxydantes qui aboutiraient ensuite à la formation du produit de couplage.

Ceci est résumé sur le schéma suivant:

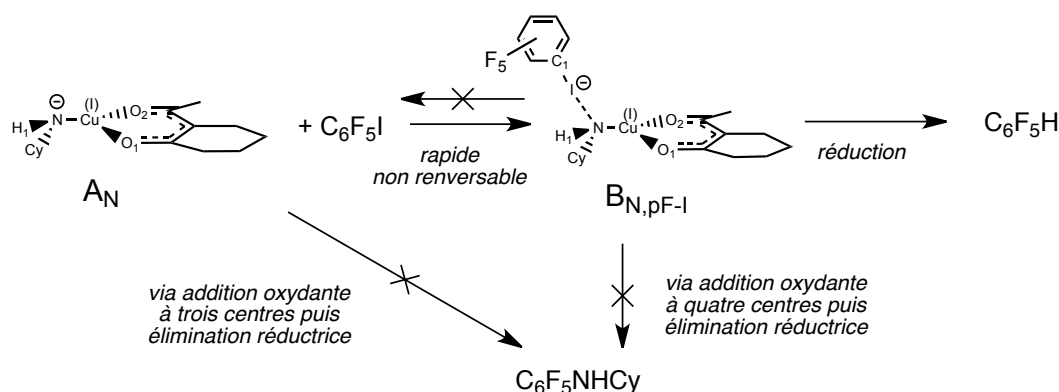


Schéma 2.74: additions oxydantes à trois et quatre centres inhibées par réduction de C_6F_5I .

En conclusion, si la liaison halogène peut servir à promouvoir l'addition oxydante intramoléculaire comme dans le cas où PhI est utilisé comme substrat, elle est une source de désactivation du processus de couplage lorsqu'elle aboutit à une stabilisation trop importante de l'haloarène. D'autres processus (par exemple la réduction de la liaison C-I dans le cas de C_6F_5I) sont alors prépondérants pour aboutir à une destruction du substrat et/ou du catalyseur.

IV.1.c.2) Etude théorique des mécanismes d'addition à trois et quatre centres impliquant différents haloarènes.

◆ IV.1.c.2.i) Quelques généralités sur la liaison halogène.

Tous les halogènes ont une tendance à l'hypervalence et donc à la formation de liaisons halogène avec des composés nucléophiles. Néanmoins, leur orbitale de valence ns est de moins en moins diffuse et de plus en plus basse en énergie au fur et à mesure que l'on remonte dans leur colonne du tableau périodique, ce qui se traduit dans le cas des haloarènes par une orbitale antiliante

associée à la liaison C-Hal de moins en moins développée sur l'atome d'halogène, et donc à une densité positive de plus en plus faible sur l'atome d'halogène.

Le schéma 2.75.a montre l'évolution de la répartition de charge pour différents haloarènes: on s'aperçoit que plus le cycle aromatique est appauvri (cas du pentafluoriodobenzène), plus la densité positive $q(\text{Hal})$ est importante sur l'halogène; de même, plus l'atome d'halogène est bas dans la classification, plus la densité positive portée par ce dernier est importante.

Ceci est confirmé par le calcul de la surface d'énergie potentielle pour les mêmes haloarènes (schéma 2.75.b).

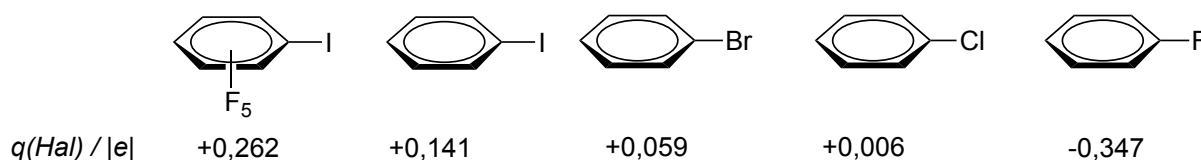


Schéma 2.75.a; la charge portée par le cycle aromatique est égale à l'opposé de la charge portée par l'halogène.

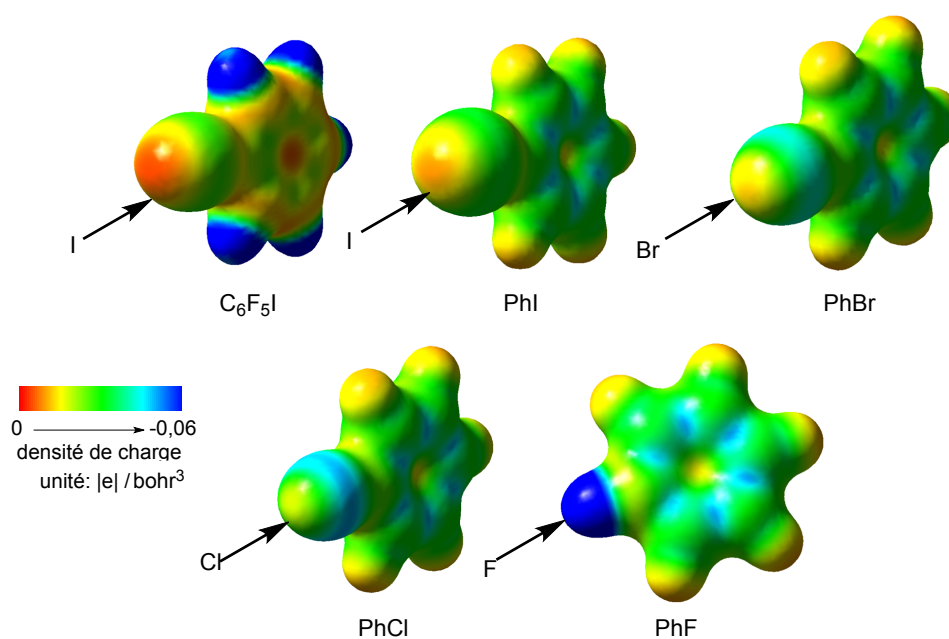


Schéma 2.75.b: surface d'énergie potentielle calculée pour différents haloarènes (isocontour à 10%)

La densité de charge globale portée par l'atome d'halogène résulte donc de la compétition entre deux phénomènes:

- l'existence de sept électrons de valence dans son voisinage, qui tend à donner une densité électronique négative;
- l'existence du «trou sigma», qui tend à apporter une contribution positive.

Les deux contributions existent pour tous les halogènes: pour les iodoarènes et, dans une moindre mesure, les bromoarènes, le trou sigma est relativement important et diffus (permettant même d'avoir une densité globale positive sur l'halogène), tandis que cette contribution électropositive est plus faible sur les chloroarènes et fluoroarènes.

Ainsi, plus l'halogène est situé haut dans le tableau périodique, plus sa zone électrophile sera petite: le fluor donnera par exemple des liaisons halogènes avec de petits nucléophiles (cf schéma 2.76.a) tandis que l'iode donnera des liaisons halogènes avec des nucléophiles plutôt diffus (schéma 2.76.b).¹³²

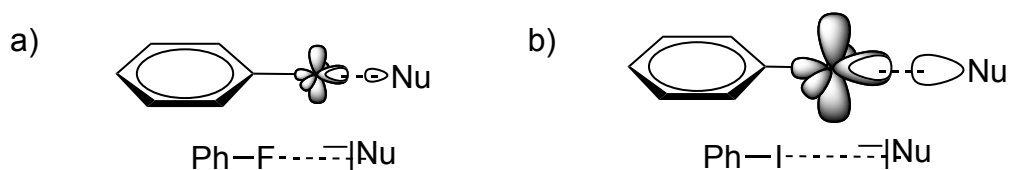


Schéma 2.76: interactions entre a) l'orbitale HOMO (en blanc) d'un nucléophile peu diffus (peu polarisable) et le trou sigma de PhF (électrophile dur, en blanc); b) l'orbitale HOMO (en blanc) d'un nucléophile diffus et le trou sigma de PhI (électrophile diffus, en blanc). Les doublets non liants des halogènes sont représentés en gris.

Dans le cas étudié ici où le nucléophile est un atome d'azote chargé négativement, donc un nucléophile plutôt diffus, les liaisons halogènes sont relativement fortes dans le cas de dérivés iodés; elles le sont moins dans le cas de dérivés bromés. Aucune liaison halogène n'a été trouvée par le calcul entre le complexe [(ket)Cu^I-NHCy]⁻ et un chlorure aromatique.

Les flux de transfert de charge du complexe **A_N** vers les différents haloarènes étudiés lors de la formation du complexe à liaison halogène sont reportés dans le tableau 2.77 ci-dessous: on s'aperçoit que plus l'halogène étudié est polarisable, plus la liaison halogène est forte et s'accompagne d'un transfert de densité électronique élevé du complexe **A_N** vers le substrat.

ArX	ΔE	flux (NBO)
PhCl		
PhBr	0.72	-0.06
PhI	-4.92	-0.15
C ₆ F ₅ I	-16.65	-0.28

Tableau 2.77: stabilisation ΔE (kcal.mol⁻¹) et flux de transfert de charge vers l'haloarène (unité |e|) induite par la complexation halogène entre **A_N** et différents halogénures aromatiques.

◆ IV.1.c.2.ii) Réactivité du bromobenzène.

Toutes les structures DFT présentées ici ont pour état fondamental un état singulet de spin.

Une première remarque importante est que si le processus d'activation par transfert d'électron en sphère externe (SET) a été exclu sur des considérations électrochimiques pour l'iodobenzène (schéma 2.54) car ce dernier avait un potentiel de réduction trop négatif, ce processus est encore plus défavorable pour le bromobenzène car ce dernier est plus difficilement réductible que son homologue iodé: $E_{p,réd}(\text{PhBr}) = -2,9 \text{ V vs ECS}$.

La réactivité théorique du bromobenzène est comparable à celle de l'iodobenzène étudiée précédemment. Le bromobenzène est lui aussi capable de donner un complexe de liaison halogène avec **A_N** (schéma 2.78). La formation de ce complexe **B_{N,Br}** est toutefois légèrement endothermique (+ 0,72 kcal.mol⁻¹): ceci est une conséquence de la plus faible densité positive existant sur l'atome de brome (schéma 2.75), qui rend la complexation plus difficile.

¹³² Une des espèces hypervalentes du fluor est par exemple le trimère F₃⁻, qui correspond à la complexation d'un ion F⁻, nucléophile dur, sur le difluor F₂, électrophile dur avec un trou sigma relativement peu diffus.

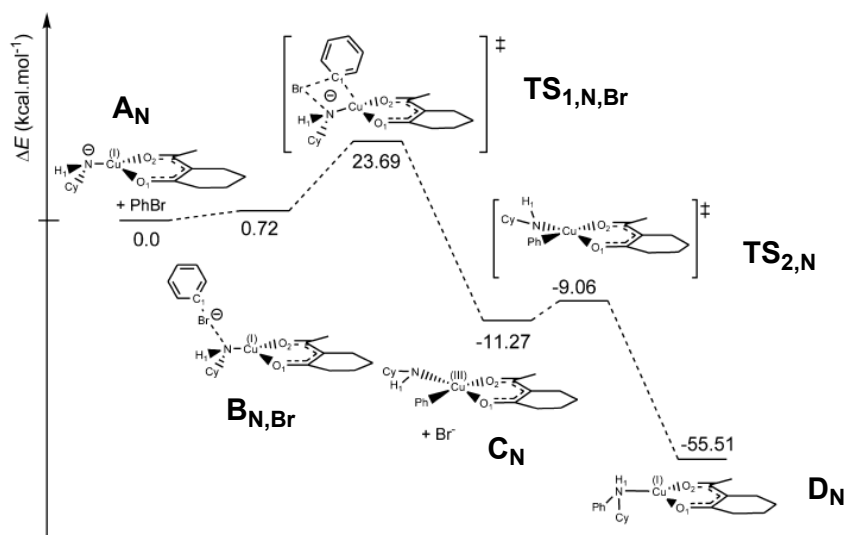


Schéma 2.78: couplage via activation du substrat (PhBr) par la formation d'une liaison halogène.

Le complexe $B_{N,Br}$ évolue ensuite vers la formation d'un état de transition d'addition oxydante à quatre centres, processus d'énergie d'activation globale égale à 23,69 kcal.mol⁻¹. Cette énergie est légèrement supérieure à celle calculée pour l'iodobenzène (schéma 2.62).

L'addition oxydante à quatre centres aboutissant à l'expulsion de l'ion bromure, le complexe de cuivre (III) intermédiaire, C_N , est le même que celui obtenu à partir de PhI (schéma 2.62). Ce dernier est le siège d'une élimination réductrice rapide et très exothermique aboutissant à la formation du produit de couplage PhNHCy complexé au cuivre (I) régénéré (produit D_N).

L'addition oxydante classique à trois centres a également été calculée pour PhBr. Le résultat est là encore similaire au calcul effectué pour PhI (schéma 2.66): la réaction débute par la formation endothermique d'un π -complexe $B'_{N,Br}$ entre la liaison C=C adjacente à l'atome de brome et le centre métallique (schéma 2.79):

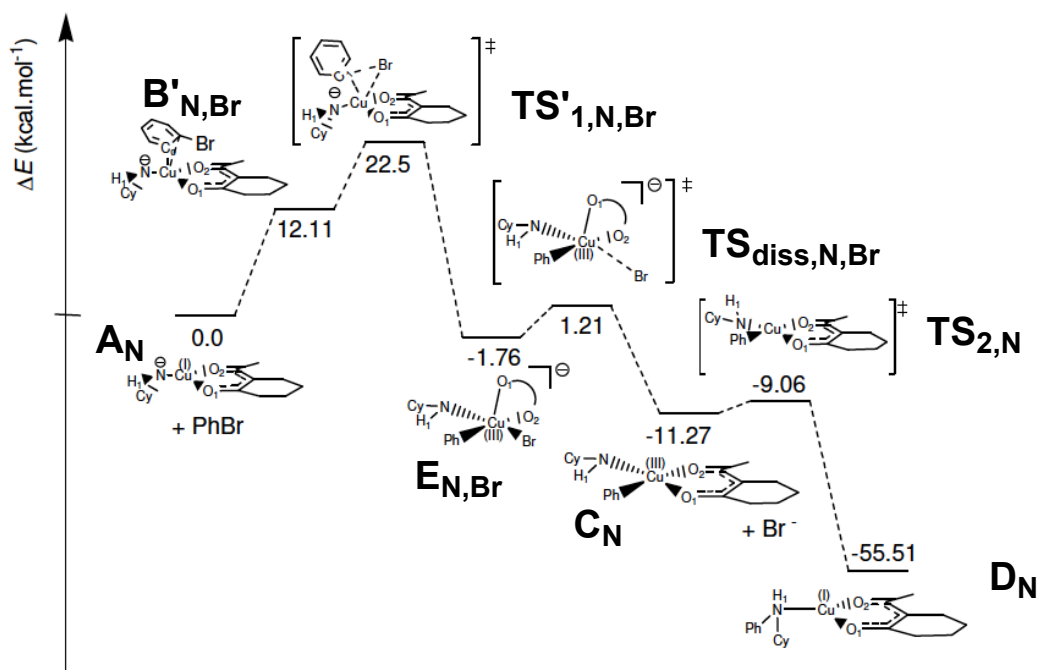


Schéma 2.79: couplage via activation du substrat (PhBr) par la formation d'un π -complexe.

Le complexe $\mathbf{B}'_{N,Br}$ évolue ensuite vers l'état de transition à trois centres $\mathbf{TS}'_{1,N,Br}$, l'énergie d'activation globale de l'addition oxydante étant de 22,5 kcal.mol⁻¹. Le complexe anionique de cuivre (III) $\mathbf{E}_{N,Br}$ obtenu après addition oxydante fournit, via un processus de dissociation de l'ion bromure et une élimination réductrice rapides devant l'addition oxydante (5,18 kcal.mol⁻¹ d'activation pour les deux processus), le produit de couplage PhNHCy complexé au cuivre (I) régénéré (\mathbf{D}_N). Ce processus d'élimination réductrice est thermodynamiquement très favorisé et s'accompagne d'une stabilisation de 44,24 kcal.mol⁻¹ (passage de \mathbf{C}_N à \mathbf{D}_N).

Les deux mécanismes d'activation calculés pour le bromobenzène (additions oxydantes à quatre et trois centres) sont assez similaires puisqu'ils commencent tous deux par une étape endothermique (formation de $\mathbf{B}_{N,Br}$ dans le cas du mécanisme à quatre centres, formation de $\mathbf{B}'_{N,Br}$ dans le cas du mécanisme à trois centres), et ont tous deux des énergies d'activation voisines (23,69 kcal.mol⁻¹ pour le mécanisme à quatre centres, 22,5 kcal.mol⁻¹ pour le mécanisme à trois centres).

Ces deux mécanismes sont donc tous deux envisageables pour l'activation de la liaison C-Br. Il est également important de préciser qu'aucun mécanisme d'isomérisation directe entre $\mathbf{B}_{N,Br}$ et $\mathbf{B}'_{N,Br}$ n'a pu être déterminé par le calcul (voir schéma 2.69 analogue pour les complexes $\mathbf{B}_{N,I}$ et $\mathbf{B}'_{N,I}$).

Ainsi, le complexe $\mathbf{B}_{N,Br}$ mène sélectivement à une addition oxydante à quatre centres, de même que le complexe $\mathbf{B}'_{N,Br}$ mène sélectivement à une addition oxydante à trois centres.

L'absence de formation d'un complexe stable en début de réaction, comme c'est le cas pour PhI (formation du complexe $\mathbf{B}_{N,I}$), qui permettrait de servir de «tremplin» à une addition oxydante intramoléculaire, associée à des énergies d'activation légèrement plus élevées, permet d'expliquer la plus faible réactivité de PhBr dans la réaction catalytique étudiée (tableau 2.44, entrée 3).

◆ IV.1.c.2.iii) Réactivité du chlorobenzène.

Toutes les structures DFT présentées ici ont pour état fondamental un état singulet de spin.

Le chlorobenzène se réduisant à un potentiel encore plus négatif (plus bas que -3 V) que l'iodo- et le bromobenzène, le mécanisme d'activation par sphère externe (SET) entre \mathbf{A}_N et PhCl (voir schéma 2.54 analogue pour PhI) est encore moins envisageable pour ce substrat.

Comme précisé précédemment, aucune liaison halogène n'a été mise en évidence entre le chlorobenzène et le complexe anionique \mathbf{A}_N . Ainsi, la seule voie d'activation de PhCl qui puisse être envisagée est une addition oxydante classique à trois centres. Le mécanisme calculé est donné dans le schéma 2.80:

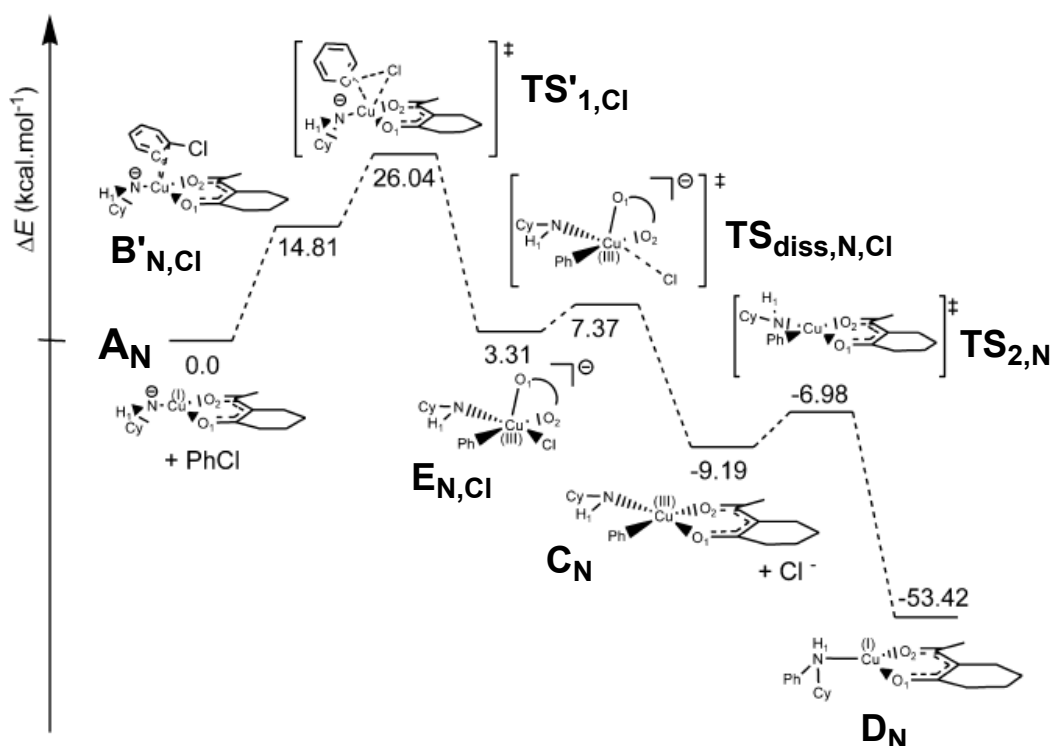


Schéma 2.80: couplage via activation du substrat (PhCl) par la formation d'un π -complexe suivie d'une addition oxydante à trois centres

Dans le cas des iodoarènes (resp. bromoarènes), la formation d'un complexe à liaison halogène stabilisé (resp. légèrement déstabilisé) permet d'amorcer le cycle catalytique par une réaction de complexation bimoléculaire rapide, ce qui permet ensuite à la réaction d'addition oxydante de se dérouler par un processus intramoléculaire. Ce processus est cinétiquement en compétition avec l'addition oxydante classique à trois centres pour laquelle la précomplexation initiale est une réaction bimoléculaire lente (formation d'un π -complexe). La formation de ce π -complexe est particulièrement lente dans le cas des chloroarènes non activés comme PhCl puisque l'énergie d'activation de l'étape de formation de $B'_{N,Cl}$ a été évaluée à 14,81 kcal.mol⁻¹.

Deux facteurs peuvent ainsi expliquer le manque de réactivité de PhCl dans la réaction d'Ullman étudiée:

- l'absence de liaison halogène stabilisante entre PhCl et le complexe anionique réactif A_N , et donc l'absence d'une addition oxydante assistée par liaison halogène;
- une étape d'activation bimoléculaire (formation de $B'_{N,Cl}$) défavorisée menant à l'addition oxydante à trois centres, d'énergie d'activation globale plus élevée (26,04 kcal.mol⁻¹) que pour les autres haloarènes.

IV.1.c.3) Conclusion: rôle de la liaison halogène dans le couplage C-N

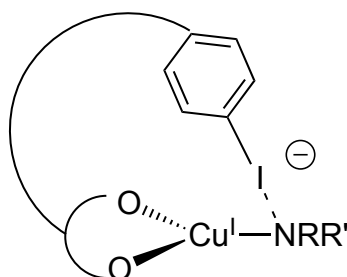
La liaison halogène peut ainsi servir de «tremplin» à l'activation de certains haloarènes par addition oxydante à quatre centres intramoléculaire; néanmoins, si cette interaction est trop forte, elle aboutit à une désactivation du processus de couplage, par exemple par réduction de l'haloarène par le complexe anionique réactif, comme c'est le cas pour C₆F₅I.

Des études systématiques par modélisation pourraient être particulièrement intéressantes afin de déterminer s'il peut exister un jeu de réactifs (catalyseur et substrat) pour lesquels la liaison halogène mise en évidence précédemment soit suffisamment forte pour permettre une

activation à quatre centre favorisée devant l'activation à trois centres, tout en étant suffisamment faible pour éviter d'autres processus comme la réduction de l'haloarène.

Il serait également très intéressant, dans un projet davantage axé sur la synthèse et le design de ligands, de pouvoir mettre en évidence expérimentalement cette liaison halogène, par exemple en synthétisant un composé possédant une liaison halogène intramolécule et pour lequel l'addition oxydante serait stériquement bloquée.

Un exemple d'architecture de ce type serait le suivant:



La liaison halogène pourrait ainsi être caractérisée complètement, par spectroscopie ou par cristallisation d'un tel composé avec un contre-cation bien choisi.

IV.2) Etude de l'arylation de l'hydroxyde de césium

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le groupe de Marc Taillefer (ENSCM, Montpellier).

IV.2.a) Réaction étudiée

Il s'agit du système développé par le groupe de Taillefer (schéma 2.81) permettant l'arylation de CsOH par différents iodoarènes, en présence d'une charge catalytique de cuivre (I) et d'un ligand 1,3-dicétonate (le TMHD, ou 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione, noté ket'H). L'avantage de ce protocole est que, selon la base employée, le produit majoritaire isolé est un dérivé du phénol (cas où CsOH joue lui aussi le rôle de base), ou un biaryléther (cas où Cs₂CO₃ est employé comme base additionnelle).

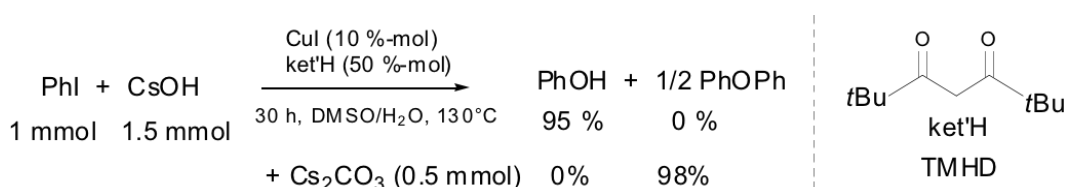


Schéma 2.81: système d'arylation de CsOH développé par Taillefer

Comme précédemment, une caractérisation électrochimique et spectroscopique des complexes intermédiaires a été effectuée, la réactivité du complexe majoritairement formé étant étudiée par modélisation DFT. Le mécanisme de formation des phénols est d'abord présenté (IV.2.b), suivi de celui de la synthèse des biaryléthers (IV.2.c).

IV.2.b) Mécanisme de formation du phénol

IV.2.b.1) Résultats expérimentaux

Toutes les expériences ci-dessous ont été réalisées dans le DMF à température ambiante.

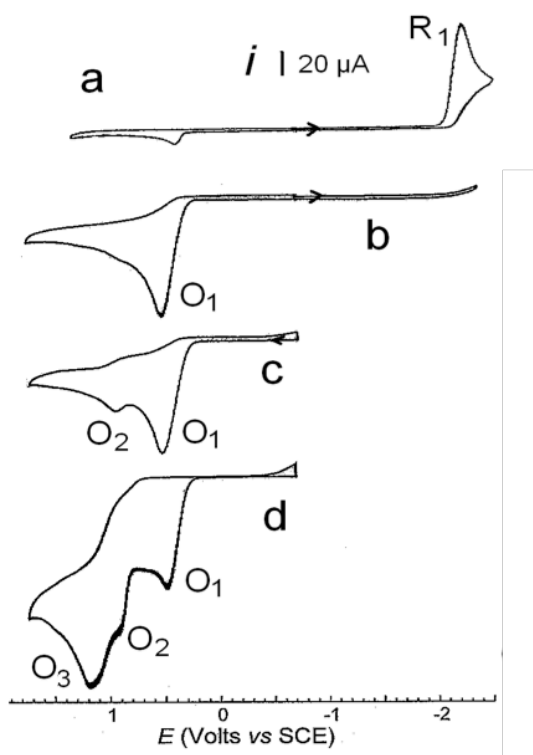


Schéma 2.82: cyclovoltammogrammes, à 22°C, sur électrode de carbone vitreux ($d = 1\text{ mm}$) dans le DMF à la vitesse de balayage de $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, des solutions suivantes:

- a) $[\text{ket}'\text{H}] = 40\text{ mM}$; b) $[\text{ke}'\text{tH}] = 40\text{ mM} + [\text{CsOH}] = 100\text{ mM}$;
c) addition de $[\text{CuI}] = 10\text{ mM}$ à la solution b; d) addition de $[\text{CsOH}] = 415\text{ mM}$ à la solution c.

Cette étude est similaire à celle présentée pour le système de carboamination (IV.1.b): le ligand $\text{ket}'\text{H}$ a tout d'abord été caractérisé par son pic de réduction irréversible ($E_{p(R1)} = -2,23\text{ V}$; schéma 2.82.a); l'anion ket'^- a ensuite été accumulé par ajout d'un excès d'hydroxyde de césium à une solution de ligand $\text{ket}'\text{H}$ (schéma 2.82.b) et caractérisé par son pic d'oxydation irréversible ($E_{p(O1)} = +0,51\text{ V}$).

Le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ a été formé par ajout d'un défaut d'iodure cuivreux CuI à une solution contenant le ligand ket'^- (ratio $\text{CuI}:\text{ket}'^-$ égal à 1:4, voir schéma 2.82.c) et caractérisé par son potentiel d'oxydation $E_{p(O2)} = +0,94\text{ V}$. Ce complexe a été également caractérisé en RMN ^1H .

Formation du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ en conditions stœchiométriques:

Lorsque la formation du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ est effectuée dans des conditions stœchiométriques ($[\text{ket}'\text{H}] = [\text{CsOH}] = [\text{CuI}] = 40\text{ mM}$), le voltammogramme ci-dessous est obtenu après 1h30 (schéma 2.83).

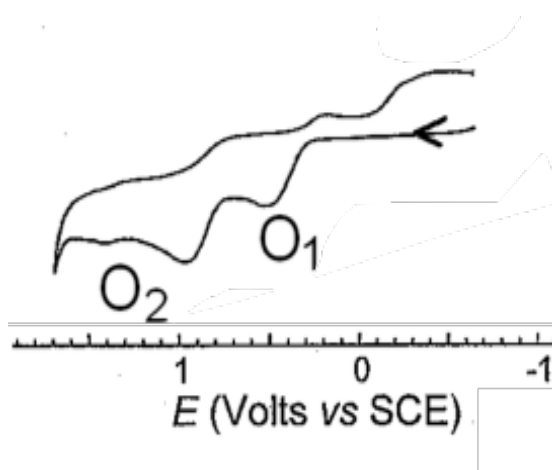


Schéma 2.83: voltammogramme, à 22°C, sur électrode de carbone vitreux ($d = 1\text{ mm}$) dans le DMF à la vitesse de balayage de $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, d'une solution contenant $[\text{ket}'\text{H}] = [\text{CsOH}] = [\text{CuI}] = 40\text{ mM}$

Le voltammogramme ci-dessus indique que, en conditions stœchiométriques, le ligand déprotonné ket'^- et le complexe $[(\text{ket}')\text{CuI}]^-$ coexistent (la quantité de CuI non complexé étant oxydée sensiblement au même potentiel que ket'^- , les deux pics d'oxydations se recouvrent). Ceci explique pourquoi le ligand utilisé dans ce type de couplage est toujours en large excès par rapport au métal: dans la réaction d'arylation étudiée ici, pour une charge catalytique molaire de 10% en métal, une quantité molaire de 50% de ligand est ajoutée afin de convertir quantitativement le précatalyseur CuI en complexe $[(\text{ket}')\text{CuI}]^-$ (schéma 2.84).

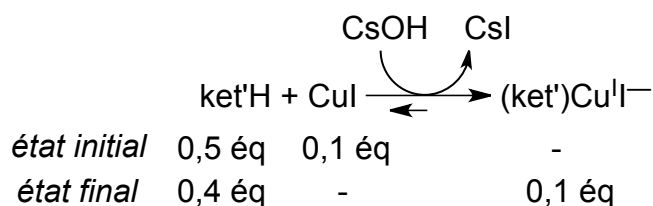


Schéma 2.84: conversion totale de l'iodure cuivreux en précurseur catalytique $[(\text{ket}')\text{CuI}]^-$

Ensuite, le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ est obtenu en ajoutant un large excès d'hydroxyde de césium à la solution précédente. On obtient alors le voltammogramme présenté au schéma 2.82.d, qui présente un nouveau pic d'oxydation au potentiel $E_{p(O3)} = +1,23\text{ V}$. Ce pic a été attribué à l'espèce $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$, formée en déplaçant l'ion I^- du complexe $[(\text{ket}')\text{CuI}]^-$ (schéma 2.85):

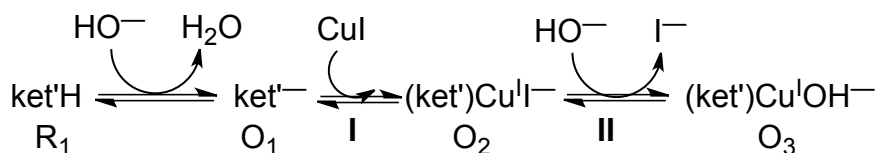


Schéma 2.85

Il est important de noter que la somme des courants d'oxydation dus aux espèces cuivrées augmente considérablement lors de la formation de $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ (voir comparativement les schémas 2.82.c (pic O_2) et 2.82.d (pics O_2 et O_3)).

En effet:

$$i_p(O2, \text{schéma 2.82.c}) < i_p(O2, \text{schéma 2.82.d}) + i_p(O3, \text{schéma 2.82.d})$$

Ceci semble indiquer que l'équilibre **I** (schéma 2.85) est fortement déplacé en faveur de l'anion ket'^- . L'ajout de CsOH provoque la formation de $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ et déplace les équilibres **I** et **II** du schéma 2.85 vers la droite.

Les complexes $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ et $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ ont été tous deux caractérisés en RMN ^1H . Il est intéressant de noter que les signaux dus aux protons des groupes *t*-Bu portés par le ligand ket' possèdent des signaux caractéristiques extrêmement différents dans les deux cas.

Dans le cas du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$, les 18 protons portés par les groupes *t*-Bu sont caractérisés par un singulet, témoignant d'une parfaite symétrie du complexe et d'une équivalence magnétique rigoureuse de ces protons. La symétrie C_{2v} de ce complexe est d'ailleurs confirmée par modélisation DFT¹³³ comme le montre le schéma 2.86:

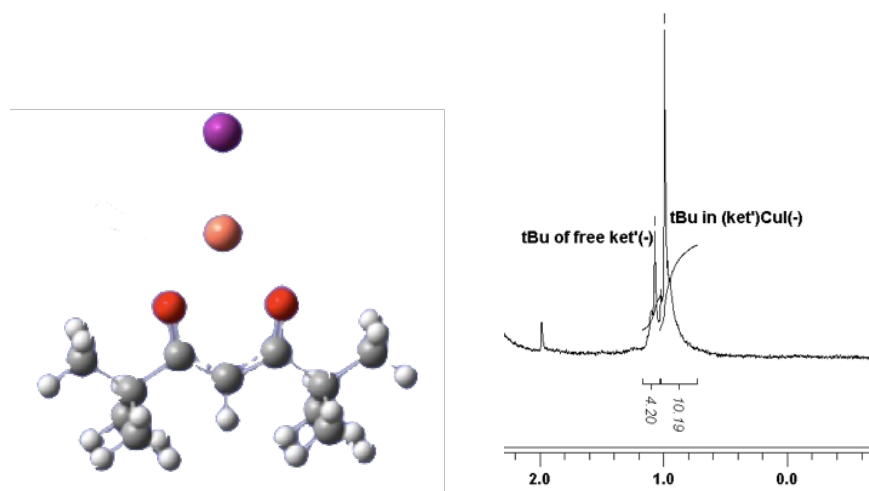


Schéma 2.86: structure DFT obtenue pour le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ et signaux des protons du groupe *t*-Bu (0,994 ppm pour le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$; 1,073 ppm pour le ligand libre)

Les deux distances Cu-O sont identiques dans le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ (2,01 Å par le calcul).

En revanche, la RMN ^1H du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ fait apparaître un dédoublement des signaux des protons du groupe *t*-Bu, qui apparaissent sous forme d'un doublet et non plus d'un singulet: ceci est la signature d'un complexe où la symétrie du groupe *t*-Bu a été brisée. Ceci a été confirmé par DFT comme le montre le schéma 2.87:

¹³³ Le niveau de théorie de ces calculs est le même que celui employé pour la partie IV.1.c (étude théorique de l'amination).

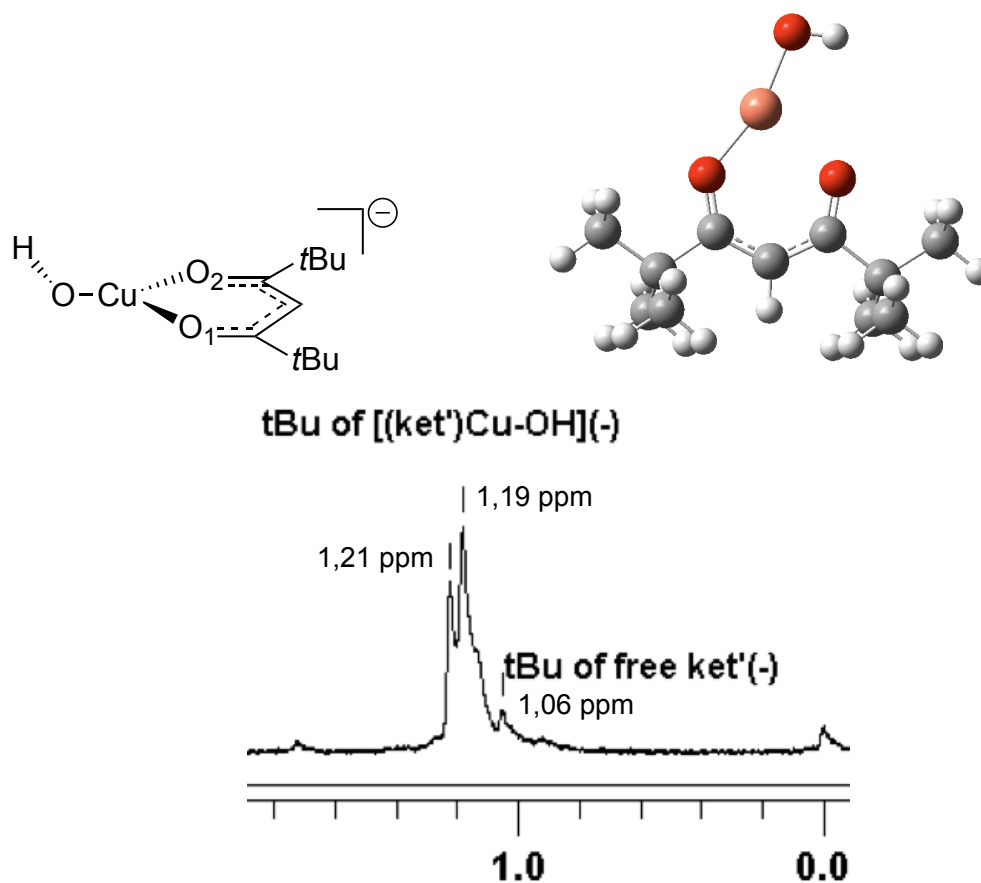


Schéma 2.87: structure DFT obtenue pour le complexe $[(ket')Cu^I-OH]^-$ et signaux caractéristiques des protons des groupes t-Bu (doublet, 1,19 ppm et 1,21 ppm) ; le singulet (1,06 ppm) est attribué au ligand libre ket'^- .

Dans le complexe $[(ket')Cu^I-OH]^-$, le ligand hydroxyle est donc coordonné de manière dissymétrique, les distances Cu-O₂ et Cu-O₁ étant légèrement différentes ($d(Cu-O_2) = 2,30 \text{ \AA}$; $d(Cu-O_1) = 1,90 \text{ \AA}$).

Ainsi, il ressort de ces études par électrochimie et spectroscopie RMN ¹H que le complexe majoritaire formé dans les conditions de couplage C-O précédemment décrites est le complexe de la forme $[(O,O^-)Cu^I-OH]^-$.

Afin d'étudier la réactivité de ce complexe dans la réaction de couplage considérée, un excès d'iodobenzène (1,8 mmol soit 150 mM) a été ajouté à une solution contenant $[(ket')Cu^I-OH]^-$ préparé à partir de CuI (10 mM), $ket'H$ (40 mM), et CsOH (140 mM). Tout comme c'était le cas dans la réaction d'amination décrite au paragraphe précédent (IV.1.b), aucun changement notable du voltammogramme n'a pu être observé aux temps courts: la vague d'oxydation O₃ du complexe $[(ket')Cu^I-OH]^-$ est toujours observée.

Après une nuit à température ambiante, des traces de phénol ont été détectées par RMN ¹H. La réaction de couplage (schéma 2.81) ne se produisant qu'à haute température (130°C), la même expérience a été effectuée en chauffant le contenu de la cellule électrochimique ($[CuI] = 10 \text{ mM}$; $[ket'H] = 40 \text{ mM}$; $[CsOH] = 140 \text{ mM}$; $[PhI] = 150 \text{ mM}$) et les résultats suivants ont été obtenus:

Température	Temps de réaction	Rendement en phénol
20 °C	20 h	Traces
60 °C	34 h	6 %
90 °C	24 h	21 %

Tableau 2.88: rendement en phénol dans les conditions des expériences électrochimiques en fonction de la température.

Ainsi, le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ dont la formation est suivie étape par étape dans la cellule électrochimique mène bien à la formation du produit de couplage escompté lorsque l'halogénure aromatique est ajouté. La réaction de ce complexe avec PhI ne pouvant être étudiée à température ambiante, la réactivité de $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ a donc été étudiée par DFT.

IV.2.b.2) Résultats théoriques

Toutes les structures DFT présentées ici ont pour état fondamental un état singulet de spin.

De manière tout à fait analogue avec la réaction d'amination détaillée au paragraphe IV.1.c, il est important de noter que la différence entre le potentiel d'oxydation du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ (+1,23 V) et le potentiel de réduction de PhI (-2,35 V) est trop importante pour permettre une étape d'activation par transfert électronique en sphère externe (SET):

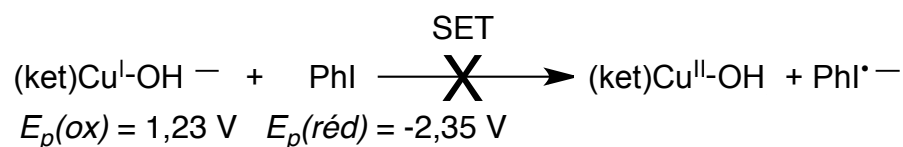


Schéma 2.89

Dans le but d'analyser la répartition de charge sur le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$, la surface de potentiel ci-dessous a été calculée par la méthode NBO décrite précédemment¹²⁶. Il apparaît que la charge négative se trouve essentiellement localisée sur l'atome d'oxygène provenant de l'ion hydroxyde (schéma 2.90):

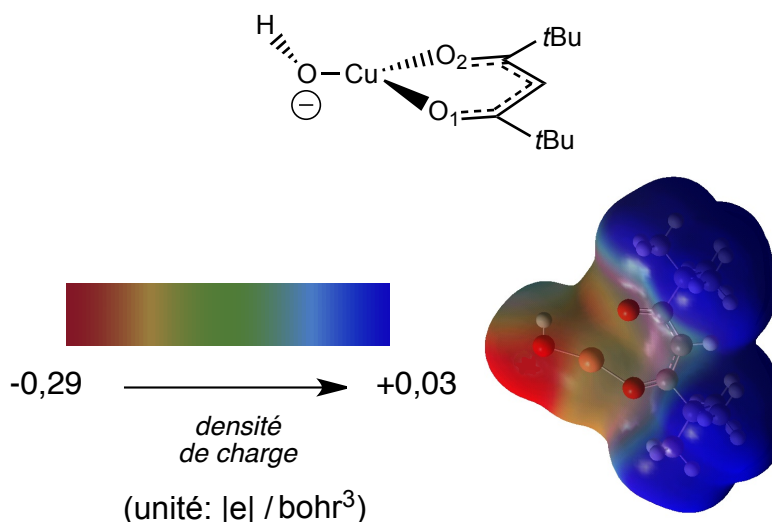


Schéma 2.90: surface d'énergie potentielle (isocontour à 10%) calculée pour le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$

Une liaison halogène a également été mise en évidence par le calcul entre PhI et $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ (noté \mathbf{A}_O); toutefois, elle est bien moins forte qu'entre le complexe \mathbf{A}_N ($[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NHCy}]^-$) étudié en partie IV.1 et PhI (schéma 2.91):

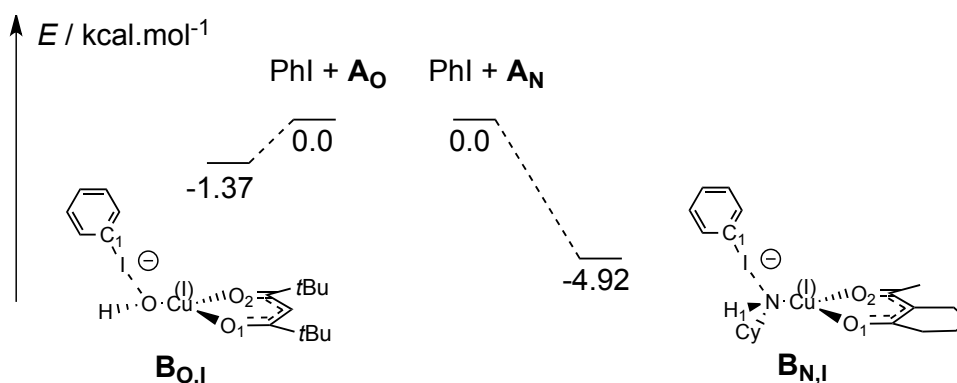


Schéma 2.91: comparaison des liaisons halogènes O-I et N-I

Ceci s'explique par le fait que l'oxygène, nucléophile plutôt dur et assez électronégatif, n'a pas d'orbitales pleines suffisamment diffuses pour interagir efficacement avec le trou sigma de l'iodobenzène. On est dans le cas décrit par le schéma 2.76.a, à ceci près que l'orbitale occupée du nucléophile est trop peu diffuse. Cela a deux conséquences:

- la liaison halogène entre l'oxygène de \mathbf{A}_O et l'iode de PhI est relativement faible (peu d'interactions entre l'orbitale nucléophile de \mathbf{A}_O et le trou sigma de PhI);
- cette liaison halogène ainsi créée est peu directionnelle et assez flexible. A cause du faible encombrement des doublets non-liants de l'oxygène, il peut y avoir une flexion facile de l'angle (OIC) et rupture de la liaison halogène.

La principale conséquence de cette fragilité de la liaison halogène dans le complexe $\mathbf{B}_{O,I}$ est qu'aucun état de transition d'addition oxydante à quatre centres n'a pu être trouvé comme c'était le cas pour le complexe $\mathbf{B}_{N,I}$ dans la partie précédente. L'interaction halogène est en effet trop faible pour pouvoir à la fois maintenir complexés l'iode et l'oxygène et permettre la flexion de l'angle (OIC) nécessaire à l'état de transition d'addition oxydante à quatre centres (schéma 2.92):

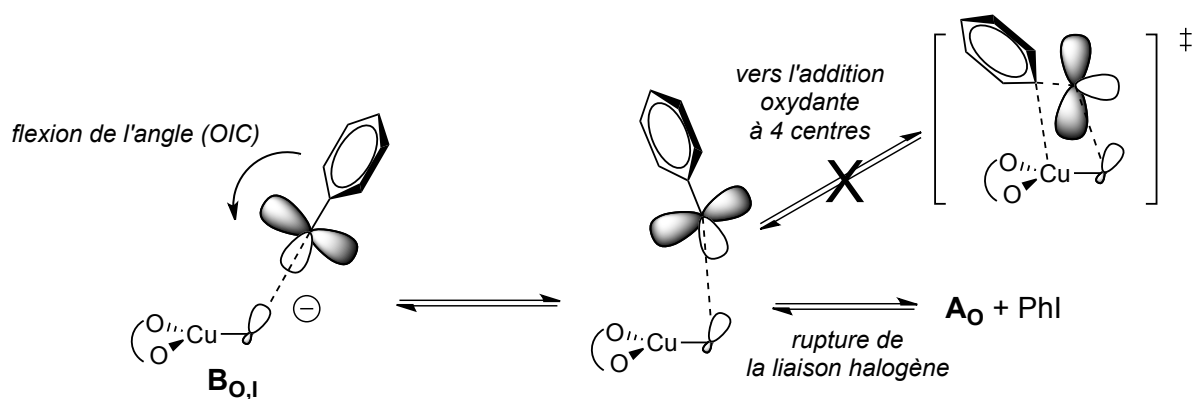
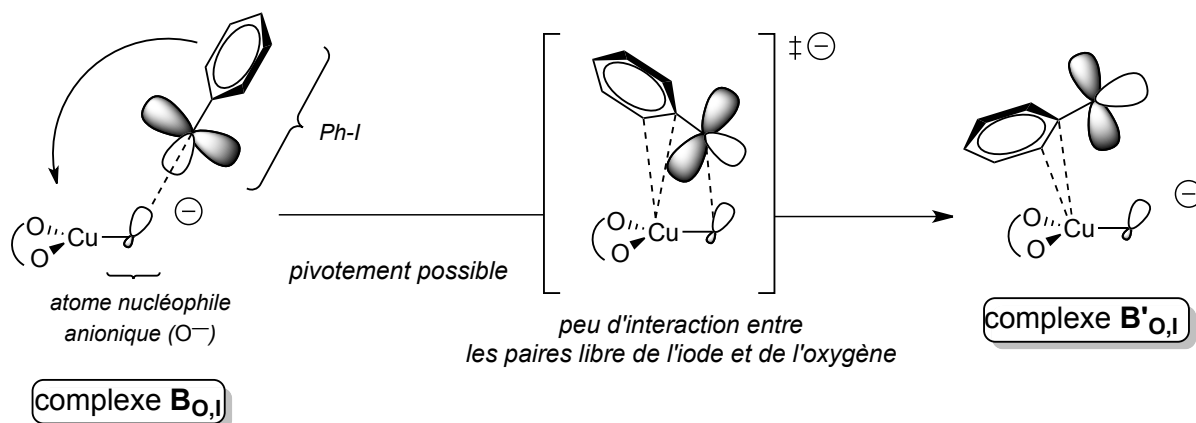


Schéma 2.92

Par opposition à la réaction d'amination où les deux mécanismes (additions oxydantes à trois et quatre centres) ne se croisaient pas (le complexe à liaison halogène menant uniquement à l'état de transition à quatre centres et le π -complexe menant à l'état de transition à trois centres), il y a ici possibilité d'une isomérisation du complexe à liaison halogène $B_{O,I}$ en un π -complexe $B'_{O,I}$.

Ceci est évidemment une autre conséquence de la fragilité de la liaison halogène: toute flexion de l'angle (OIC) telle que décrite au schéma 2.92 tend à affaiblir cette liaison oxygène-iodo, le cycle aromatique de l'iodobenzène étant maintenant libre de venir se complexer sur le centre métallique (schéma 2.93). La structure du complexe $B'_{O,I}$ est similaire à celle du complexe $B'_{N,I}$: la cohésion de ces deux complexes est due à la complexation π de la double liaison C=C adjacente à l'atome d'iodo de l'haloarène sur le cuivre.

Schéma 2.93: isomérisation entre le complexe à liaison halogène $B_{O,I}$ et le π -complexe $B'_{O,I}$

Ainsi, deux voies d'évolution sont possibles pour le complexe $B_{O,I}$, qui peut soit redonner les réactifs A_O et PhI , soit s'isomériser en π -complexe $B'_{O,I}$.

Deux facteurs permettent l'isomérisation du complexe à liaison halogène en π -complexe, observée dans le cas du complexe $B_{O,I}$ mais pas dans le cas du complexe $B_{N,I}$:

- la faiblesse de la liaison halogène: plus cette interaction est faible, plus il sera facile de la rompre pour former le π -complexe;

-le caractère directionnel de la liaison halogène, lui-même dû à la polarisabilité de l'atome nucléophile du complexe **A** (atome d'oxygène dans **A_O** ou atome d'azote dans **A_N**). Dans le cas du complexe **B_{N,I}**, l'orbitale nucléophile localisée sur l'atome d'azote est relativement diffuse: toute flexion de l'angle (NIC) génère une interaction défavorable entre les doublets non liants de l'azote et ceux de l'iode. En revanche, dans le cas du complexe **B_{O,I}**, les doublets non liants de l'oxygène étant assez peu diffus, la flexion de l'angle (OIC) induit peu d'interactions entre ces doublets et ceux de l'iode (schéma 2.93). L'isomérisation en π -complexe est ainsi permise par le basculement du cycle aromatique sur l'atome de cuivre.¹³⁴

La réactivité du π -complexe **B'_{O,I}** est similaire à celle de son homologue azoté **B'_{N,I}**: sa formation est assez endothermique et il préfigure l'état de transition de l'addition oxydante classique à trois centres (schéma 2.94), pour une énergie d'activation globale (obtention de **TS'_{1,O,I}**) évaluée à 14,69 kcal.mol⁻¹ à partir des réactifs séparés.

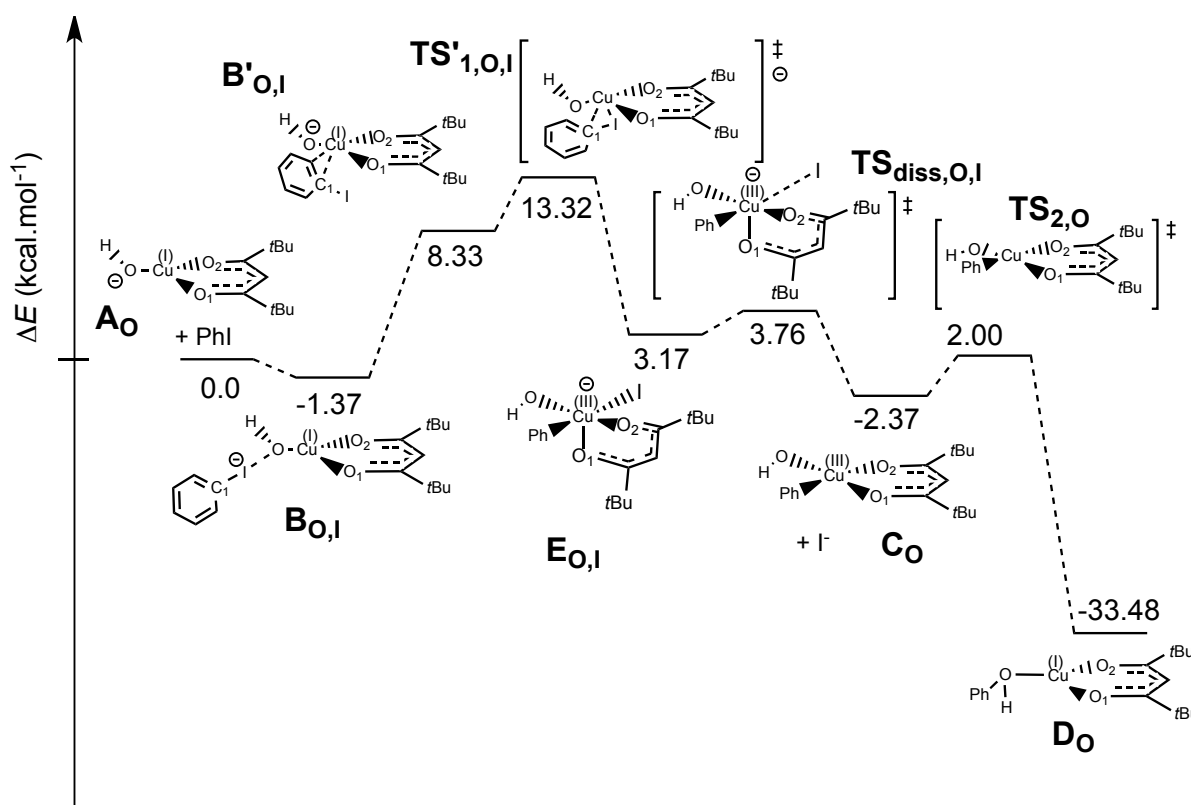


Schéma 2.94: formation du phénol via une séquence addition oxydante à trois centres/élimination réductrice

La suite du cycle catalytique calculé est similaire au cycle de l'amination (schéma 2.66): le complexe anionique de cuivre (III) **E_{O,I}** formé après addition oxydante relargue un ion iodure via un processus rapide pour donner le complexe **C_O**. Ce dernier est le siège d'une élimination réductrice d'énergie d'activation évaluée à 4,37 kcal.mol⁻¹, plus rapide que l'addition oxydante. Le phénol est obtenu après cette élimination réductrice, complexé au cuivre (I) régénéré (**D_O**).

¹³⁴ Dans le cas du complexe **B_{N,I}**, le passage par l'état de transition d'addition à quatre centres nécessite lui aussi une flexion de l'angle (NIC). Toutefois, cette flexion s'accompagne d'une torsion de l'iodobenzène, qui n'est plus plan (voir figure 2.61), et qui provoque un changement de géométrie des orbitales localisées dans la région de la liaison C-I. Le dessin qualitatif des orbitales localisées sur l'iode dans le schéma d'isomérisation de **B_{O,I}** en **B'_{O,I}** (schéma 2.93), processus dans lequel l'iodobenzène conserve sa planéité, ne s'applique donc plus dans le cas de l'état de transition à quatre centres.

Tout comme dans le cas de l'amination, l'étape cinétiquement déterminante est ici l'addition oxydante: l'arylcuivre (III) intermédiaire est engagé dans un processus de dissociation d'un ion iodure suivie d'élimination réductrice rapide, ce qui rend impossible son accumulation en solution.

La première étape commune à ces deux réactions est la réalisation d'un premier cycle catalytique au cours duquel est formée une molécule de phénol, complexée au cuivre comme dans **D₀** ou relarguée dans le milieu réactionnel.

On obtient alors le cycle catalytique suivant:

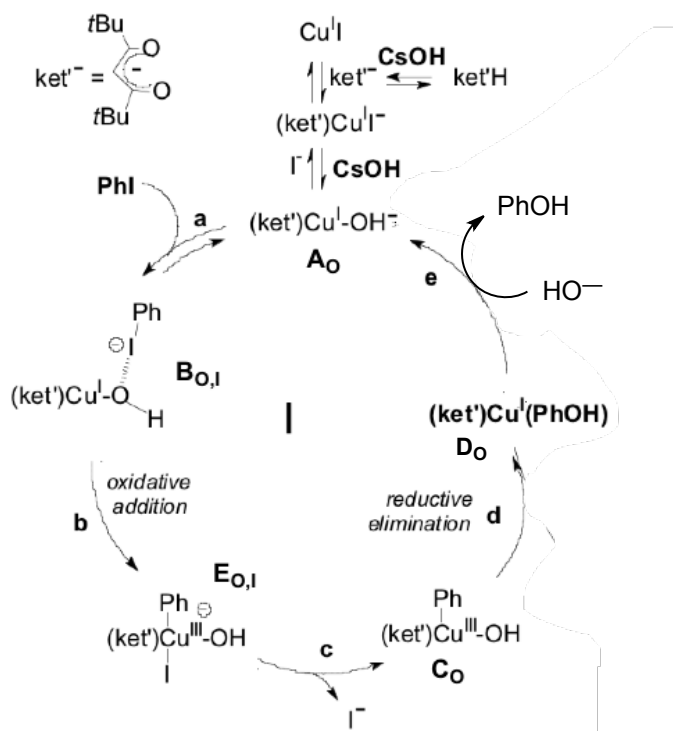


Schéma 2.95: mécanisme de formation du phénol

Cette étape de formation du phénol, si aucune autre base que CsOH n'est employée dans le milieu, marque la fin du cycle catalytique.

Si une base additionnelle telle que Cs_2CO_3 est utilisée, le biaryléther symétrique PhOPh est obtenu quantitativement (voir schéma 2.81).

Le comportement du phénol en présence du système catalytique précédent $\{\text{CuI} / \text{ket}'\text{H} / \text{CsOH}\}$ a été étudié lors de l'ajout de Cs_2CO_3 .

IV.2.c) Mécanisme de formation du biaryléther PhOPh

IV.2.c.1) Résultats expérimentaux

Une solution contenant les réactifs $\text{ket}'\text{H}$, CsOH et CuI en quantités stœchiométriques (40 mM, voir schéma 2.96) a été préparée; au terme de deux heures d'agitation, la totalité du ligand $\text{ket}'\text{H}$ a été consommée (disparition complète du pic de réduction R_1). Ceci atteste également de la consommation complète de CsOH , qui n'est donc plus présent dans le milieu.

A cette solution est ajouté un excès de phénol (150 mM). Il est à noter que, puisque CsOH a entièrement été consommé pour générer l'anion ket'^- , il n'y a pas de base présente dans le

milieu pour déprotonner le phénol à son tour. Le voltammogramme suivant est obtenu (schéma 2.96.a):

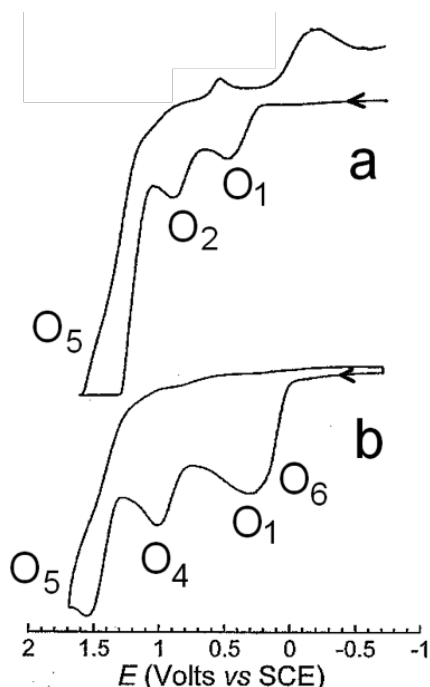


Schéma 2.96: cyclovoltammogrammes, à 22°C, sur électrode de carbone vitreux ($d = 1\text{ mm}$) dans le DMF à la vitesse de balayage de $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, d'une solution contenant

- a) $[\text{ket}'\text{H}] = [\text{CsOH}] = [\text{CuI}] = 40\text{ mM}$ avec ajout de $[\text{PhOH}] = 150\text{ mM}$ au terme de deux heures;
b) solution a) avec ajout de 150 mM de carbonate de césium.

Le pic d'oxydation O_5 ($E_{p(O_5)} = +1,502\text{ V}$) est celui du phénol en excès (par comparaison avec un échantillon de phénol authentique). Les vagues O_1 et O_2 , caractéristiques de ket'^- et $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$ en équilibre (schéma 2.83), sont inchangées en présence de phénol; ceci suggère que le complexe D_0 , s'il est formé, est en concentration relativement faible dans un équilibre avec le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$:

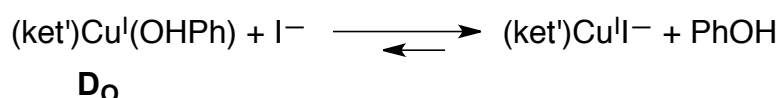


Schéma 2.97

Deux expériences ont été effectuées:

- Un large excès de carbonate de césium (150 mM) a été ajouté à la solution précédente (voir schéma 2.96.b): un nouveau pic d'oxydation est alors apparu au potentiel $E_{p(O_4)} = +1,01\text{ V}$. Ce pic a été attribué à l'oxydation du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OPh}]^-$, par comparaison avec un échantillon authentique obtenu par réaction stœchiométrique de PhONa et $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}]^-$. Ce dernier a été préparé comme décrit au schéma 2.82.c et le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OPh}]^-$ caractérisé par RMN ^1H .

Il apparaît donc que le carbonate de césium permet de former l'ion phénolate par déprotonation du phénol complexé au cuivre dans le complexe D_0 :

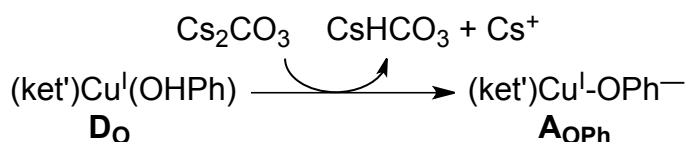


Schéma 2.98

Le pic d'oxydation O_6 ($E_{p(O6)} = + 0,210$ V) est le pic d'oxydation de l'ion PhO^- obtenu en excès.

Le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OPh}]^-$ est par ailleurs stable en présence d'un excès de CsOH, puisque l'ajout de 50 mM d'hydroxyde de césium à la solution précédente ne modifie pas le voltammogramme obtenu: le pic O_4 est toujours observé avec la même intensité, et aucun autre pic ne se forme.

- En revanche, lorsqu'un excès (150 mM) de CsOH (en l'absence de Cs_2CO_3) est ajouté à la solution du schéma 2.96.a (contenant $[\text{ket}'\text{H}] = [\text{CsOH}] = [\text{CuI}] = 40$ mM avec ajout au terme de deux heures de $[\text{PhOH}] = 150$ mM), le voltammogramme obtenu est radicalement différent du voltammogramme 2.96.b. En effet, seul le pic d'oxydation O_3 , caractéristique du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ est observé, et pas le pic O_4 .

On en déduit donc que la formation du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ par déplacement de l'ion iodure de $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-I}]^-$ est plus rapide que le processus de déprotonation du phénol par CsOH:¹³⁵

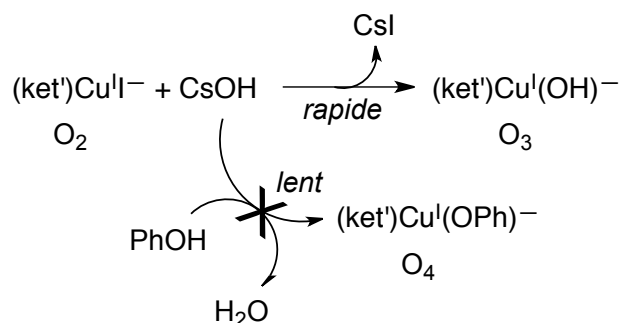


Schéma 2.99

Ainsi, en l'absence de Cs_2CO_3 , le seul complexe formé est le complexe \mathbf{A}_0 ($[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$), dont la réactivité a été étudiée ci-dessus et qui mène uniquement à la formation du phénol.

En présence de Cs_2CO_3 , le phénol formé en début de réaction et complexé au cuivre (complexe \mathbf{D}_0 , schéma 2.94) peut être déprotonné pour fournir le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OPh}]^-$, lequel est stable même en présence de CsOH:

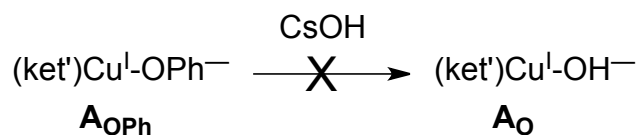


Schéma 2.100

Les potentiels d'oxydoréduction des différentes espèces caractérisées dans cette partie sont regroupés ci-dessous:

¹³⁵ Bien que thermodynamiquement favorisée, la déprotonation du phénol par CsOH est relativement lente: il faut en effet attendre plus d'une heure pour déprotonner 50% de phénol contenu dans une solution de concentration initiale $[\text{PhOH}] = [\text{CsOH}] = 50$ mM (la disparition du phénol et l'apparition du phénolate étant suivies par l'étude de l'évolution de leurs pics d'oxydation respectifs).

	$E^{\text{P}_{\text{ox}}}$ (V)	$E^{\text{P}_{\text{red}}}$ (V)
ket'H		-2.23 (R ₁)
CuI	+0.41	
ket ⁻	+0.51 (O ₁)	
[(ket')Cu'I] ⁻	+0.94 (O ₂)	
[(ket')Cu ^I -OH] ⁻	+1.23 (O ₃)	
[(ket')Cu ^I -OPh] ⁻	+1.01 (O ₄)	
PhOH	+1.50 (O ₅)	
PhO ⁻	+0.21 (O ₆)	

Tableau 2.101: potentiels des pics d'oxydation à 200 mV.s⁻¹ sur électrode de carbone vitreux ($d = 1\text{mm}$) dans le DMF, à température ambiante

La réactivité du complexe [(ket')Cu^I-OPh]⁻ (noté **A**_{OPh}) a été étudiée d'un point de vue théorique.

IV.2.c.2) Réactivité du complexe **A**_{OPh}: étude théorique

Toutes les structures DFT présentées ici ont pour état fondamental un état singulet de spin.

Les résultats concernant la modélisation de la réactivité du complexe **A**_{OPh} sont assez similaires à ceux obtenus pour le complexe **A**₀. En ce qui concerne la formation du complexe **A**_{OPh}, on s'aperçoit que la déprotonation du phénol par Cs₂CO₃ aboutissant à ce complexe est très favorisée d'un point de vue thermodynamique puisqu'elle s'accompagne d'une stabilisation de 34,8 kcal.mol⁻¹ (schéma 2.102; passage de **D**₀ à {**A**_{OPh}}):

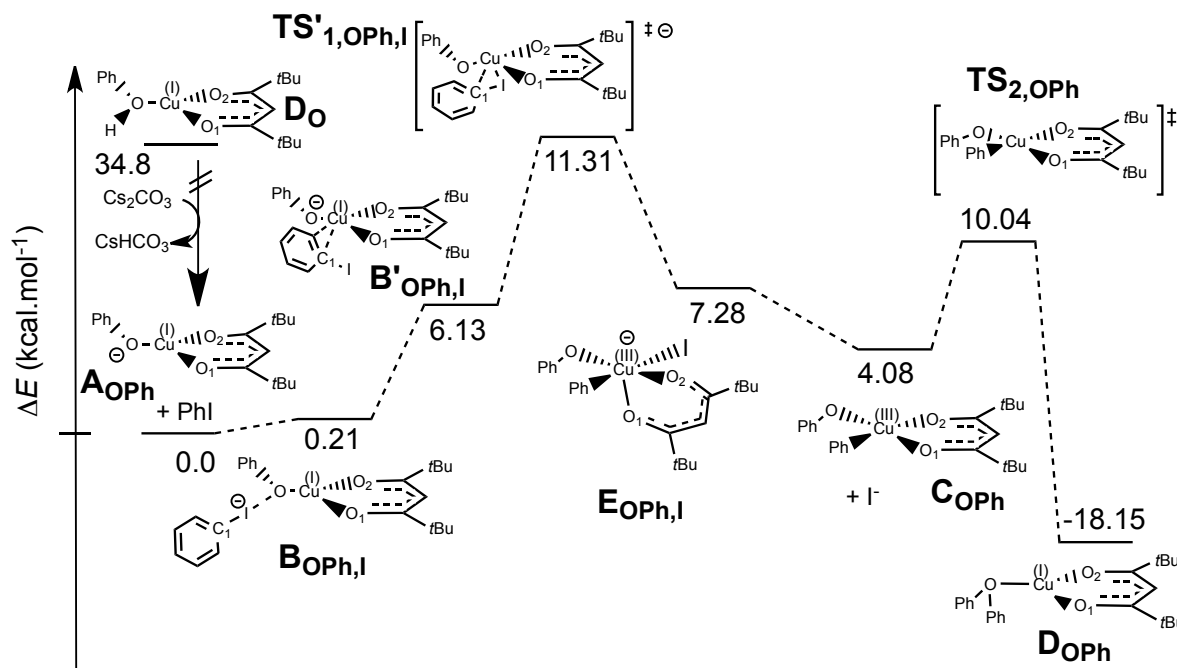


Schéma 2.102: formation du biphenyléther via une séquence addition oxydante à trois centres/élimination réductrice

Le complexe **A**_{OPh} est engagé dans une liaison halogène légèrement endothermique pour fournir le complexe **B**_{OPh,I}. Ce complexe peut ensuite s'isomériser en π -complexe **B**'_{OPh,I} avec une énergie d'activation égale à 5,92 kcal.mol⁻¹.

Il est intéressant de remarquer que l'énergie d'isomérisation de **B**_{OPh,I} en **B**'_{OPh,I} (5,92 kcal.mol⁻¹) est notablement plus faible que l'énergie d'isomérisation de **B**_{0,I} en **B**'_{0,I} (9,67 kcal.mol⁻¹; schéma

2.94). Ceci peut être interprété grâce aux arguments développés au schéma 2.93: en effet, la charge négative portée par l'atome d'oxygène du groupe phénate étant délocalisée sur le cycle aromatique, l'orbitale nucléophile portée par ce même atome au sein du complexe $\mathbf{B}_{\text{OPh,I}}$ est encore moins diffuse que l'orbitale nucléophile portée par le groupe hydroxy dans le complexe $\mathbf{B}_{\text{O,I}}$. En d'autres termes, la liaison halogène dans le complexe $\mathbf{B}_{\text{OPh,I}}$ est plus faible (elle est même légèrement déstabilisante puisque sa formation est endothermique) et plus flexible que dans le complexe $\mathbf{B}_{\text{O,I}}$, d'où une isomérisation en π -complexe plus facile pour $\mathbf{B}_{\text{OPh,I}}$.

Le π -complexe $\mathbf{B}'_{\text{OPh,I}}$ évolue ensuite vers un état d'addition oxydante à trois centres $\mathbf{TS}'_{1,\text{OPh,I}}$ avec une énergie d'activation de 5,18 kcal.mol⁻¹ pour fournir un complexe de cuivre (III) anionique, $\mathbf{E}_{\text{OPh,I}}$. Ce dernier fournit, après dissociation spontanée d'un ion iodure suivie d'une élimination réductrice rapide, le produit final PhOPh complexé au cuivre (I) régénéré (produit \mathbf{D}_{OPh}).

Là encore, l'étape d'élimination réductrice (d'énergie d'activation égale à 5,94 kcal.mol⁻¹) est plus rapide que l'étape d'addition oxydante (d'énergie d'activation globale égale à 11,31 kcal.mol⁻¹ à partir des réactifs \mathbf{A}_{OPh} et PhI).

Une fois le produit final formé et le cuivre (I) régénéré, un ion hydroxyde peut venir se substituer à PhOPh sur le cuivre pour générer le complexe \mathbf{A}_0 qui peut à nouveau entrer dans un cycle catalytique:

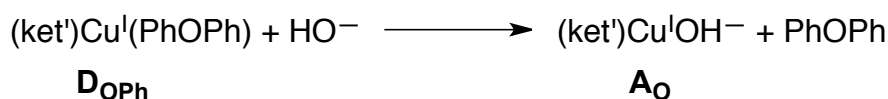


Schéma 2.103

IV.2.d) Conclusion

Les structures des complexes majoritairement formés dans les conditions des réactions de couplage menant au phénol et au biphenyléther ont été élucidées par électrochimie et par RMN ¹H.

Dans les deux cas, la réaction débute par la formation du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{OH}]^-$, qui réagit avec l'iodobenzène dans un premier cycle catalytique, via une séquence d'addition oxydante / élimination réductrice étudiée par DFT, pour donner une molécule de phénol.

Lorsque la réaction est opérée en l'absence de carbonate de césium, seul le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{OH}]^-$ est formé, la formation du complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{OPh}]^-$ étant inhibée dans ces conditions, ce qui aboutit à la formation de phénol comme produit unique.

Lorsque la réaction est opérée en présence de carbonate de césium, le phénol formé au cours de la première étape, complexé au cuivre sous forme $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhOH})]$, est déprotonné pour donner le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{OPh}]^-$. Ce complexe est ensuite capable de réagir avec l'iodobenzène via une nouvelle séquence d'addition oxydante / élimination réductrice, pour fournir le produit de couplage PhOPh comme entité majoritaire.

Les deux processus catalytiques, l'un menant à la formation de PhOH et l'autre à la formation de PhOPh, sont regroupés sur le cycle catalytique ci-dessous (schéma 2.104). Ces cycles sont branchés au niveau de la formation du complexe commun $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhOH})]$ (\mathbf{D}_0), les étapes a à d étant communes aux deux cycles. En l'absence de Cs₂CO₃, l'étape e permet de boucler le cycle catalytique par un échange formel entre le phénol ligandé au cuivre et un ion HO⁻ (cycle I). En présence de Cs₂CO₃, le phénol complexé au cuivre dans le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PhOH})]$ (\mathbf{D}_0), obtenu à la fin du cycle I, est déprotonné pour donner le complexe $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{OPh}]^-$ (\mathbf{A}_{OPh}), engagé dans les étapes e' à j', et aboutissant à la formation du produit PhOPh ainsi qu'à la

régénération du complexe commun $[(\text{ket}')\text{Cu}^{\text{I}}\text{-OH}]^-$ (cycle II). Ce dernier peut alors à nouveau entrer dans un cycle catalytique par l'étape a.

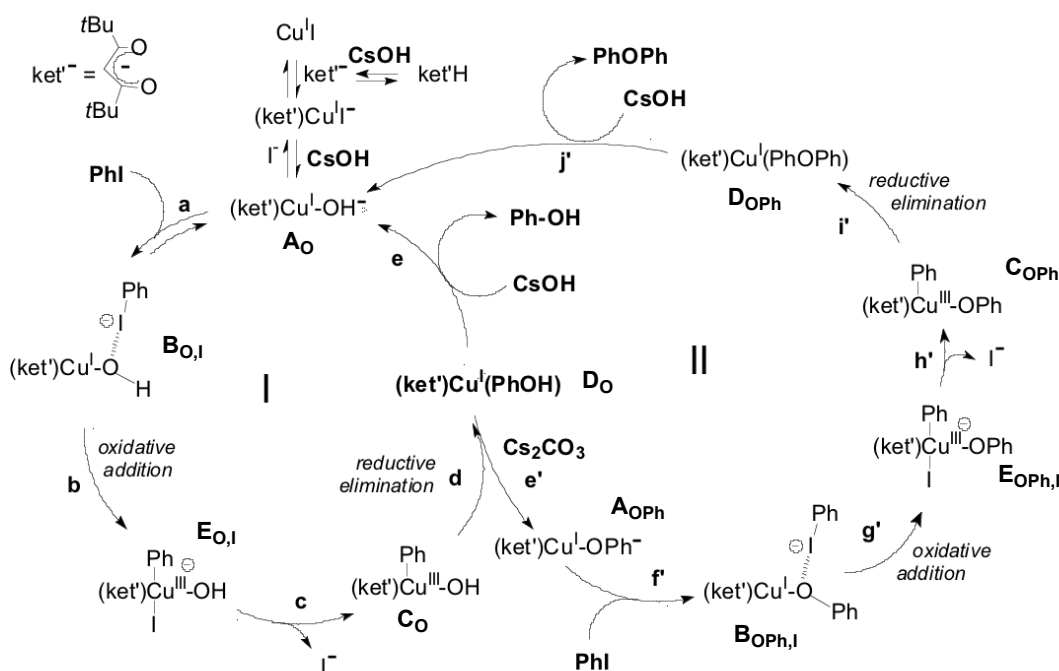


Schéma 2.104: cycles catalytiques menant à la formation sélective du phénol, en l'absence de carbonate de césium (cycle I); ou à la formation sélective du biphenyléther, en présence de carbonate de césium (cycles I et II branchés au niveau des complexes D₀ et A₀).

V) Conclusion générale

Comme précisé dans la partie bibliographique, les ligands datifs neutres de type (N,N) à 4 électrons ainsi que les ligands anioniques de type 1,3-dicétonate (O,O⁻), à 3 électrons, permettent d'obtenir des systèmes catalytiques du cuivre (I) efficaces pour les réactions de couplages C-N et C-O.

Nous nous sommes focalisés sur l'étude de la réactivité des complexes de type $[(\text{O},\text{O}^-)\text{Cu}^{\text{I}}]$, qui n'avaient pas encore été étudiés d'un point de vue mécanistique lorsque nous avons abordé le sujet.

Nous avons pu mettre en évidence, par des caractérisations électrochimiques et spectroscopiques, la nature du complexe actif formé *in situ* dans les conditions des réactions de couplage. La réactivité de ces complexes, de la forme $[(\text{ket})\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Nu}]^-$, où «ket⁻» désigne un ligand 1,3-dicétonate et «Nu⁻» la forme déprotonnée du nucléophile employé, a ensuite été étudiée par modélisations DFT (collaboration avec le groupe de Carlo Adamo et Ilaria Ciofini, ENSCP Chimie-ParisTech). Les études expérimentales nous ont en outre permis d'écartier pour ces réactions la possibilité d'un mécanisme d'activation par transfert électronique en sphère externe (SET).

Ces complexes réagissent via un mécanisme d'addition oxydante avec divers haloarènes afin de fournir, après élimination réductrice du complexe de cuivre (III) formé intermédiairement, le produit de couplage souhaité (amine secondaire, phénol, ou biaryléther). Dans certains cas, notamment avec des nucléophiles mous et polarisables (tels les amines), un nouveau mécanisme d'activation par addition oxydante intramoléculaire assistée par liaison halogène a pu être mis en évidence. La formation de complexes à liaison halogène dans ce type de systèmes a été étudiée d'un point de vue théorique. Cette étude a par ailleurs permis de rationaliser le manque

de réactivité de substrats fortement oxydants tels que le perfluoroiodobenzène, facilement réductible en sphère interne via la formation d'un complexe à liaison halogène.

De plus, en collaboration avec le groupe de Marc Taillefer (ENSCM, Montpellier), une spécificité relative à la réaction d'arylation de l'ion hydroxyde a pu être rationalisée: l'utilisation ou non d'une base additionnelle telle que le carbonate de césium permet, via la formation de différents complexes qui ont été caractérisés, d'orienter la réaction de couplage vers la formation sélective du phénol ou la formation du biphényléther. Les deux mécanismes impliqués dans ces processus ont été étudiés par modélisation DFT.

D'autres perspectives sont envisageables pour poursuivre cette étude: il serait intéressant de pouvoir notamment caractériser de manière expérimentale la formation de la liaison halogène dans ce type de systèmes. De même, d'un point de vue plus théorique, il serait intéressant d'étudier par le calcul la réactivité d'halogénures aromatiques appauvris ou enrichis par différents substituants: confronter ces résultats à des études cinétiques expérimentales (par exemple par analyse électrochimique) de réactions de couplage impliquant ces différents substrats permettrait de s'assurer de la validité des modèles présentés ici (additions oxydantes à trois ou quatre centres notamment).

Partie III

Etude mécanistique de réactions ferrocatalysées

-
Chapitre 3

«Rôle» du fer comme catalyseur de couplage C-N.

Chapitre 4

Etude mécanistique d'un couplage de Kochi entre un réactif de Grignard et un halogénure d'aryle.

Chapitre 5

Etude du mécanisme d'une cyclisation radicalaire catalysée par le fer en présence d'hydrures

L'utilisation du fer en catalyse homogène date des années 1970, avec les travaux de Kochi sur le couplage C-C entre un réactif de Grignard et un dérivé halogéné. La catalyse au fer a été également appliquée au milieu des années 2000 à la création de liaisons carbone-hétéroatome, plus particulièrement à la formation de liaisons C-N, avant que ne naisse une controverse sur le rôle joué par des contaminants des catalyseurs employés. Le chapitre 3 correspond à l'étude de la réactivité des complexes de fer dans ce type de couplage. Dans les chapitre 4 et 5 sont étudiées deux voies d'accès à la formation de liaisons C-C ferrocatalysées. L'étude du mécanisme du couplage de Kochi entre un réactif de Grignard et un halogénure aromatique est ainsi proposée, de même que l'étude mécanistique d'une cyclisation radicalaire catalysée par le fer en présence d'hydrures.

En outre, la catalyse au fer possède un large spectre d'applications: on peut citer (entre autres) en synthèse organique les travaux de Ch. White sur l'activation C-H en milieu oxydant d'alcanes non activés, ainsi que les travaux de Carreira sur la cyclopropanation ferrocatalysée. La chimie du fer connaît également un essor en ce qui concerne la catalyse de processus rédox, qu'ils soient biomimétiques (travaux de Fontecave sur la synthèse de complexes activant le dihydrogène) ou non (travaux de Beller sur l'oxydation de l'eau et de molécules organiques).¹³⁶

¹³⁶ Pour une revue sur les différentes utilisations du fer en catalyse: Bolm, C.; Legros, J.; le Paih, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217.

«Rôle» du fer comme catalyseur de couplage C-N.

I) Etat de l'art

Mettre au point des systèmes catalytiques à base de complexes de fer est, comme la catalyse au cuivre, un enjeu dans la chimie des couplages carbone-hétéroatome. Si, comme on le verra dans le chapitre 5, l'utilisation de complexes de fer est une alternative non-polluante et non-toxique à la chimie de l'étain en synthèse radicalaire, le choix d'un catalyseur au fer dans la chimie des réactions de couplages croisés est également avantageux d'un point de vue économique. En effet, si les réactions d'amination d'Ullman (catalysées par le cuivre, voir chapitre 2) et de Buchwald-Hartwig (amination palladocatalysée) possèdent un large spectre d'application, le coût des matières premières peut parfois s'avérer prohibitif, notamment face à un élément aussi abondant et bon marché que le fer (tableau 3.1):

	Prix	Abondance terrestre
Cu	~6000 € / tonne	75 ppm
Pd	> 12000 € / kg	0,001 ppm
Fe	~150 € / tonne	70700 ppm

Tableau 3.1: coût et abondances comparés des métaux cuivre, palladium, et fer (avril 2012)

Dans cette optique, à partir de 2007, le groupe de Carsten Bolm en Allemagne a montré que le fer (III) ou le fer (II) associés à des ligands azotés neutres (N,N) était un précurseur efficace de catalyseur de carboamination entre différents nucléophiles azotés et des halogénures d'aryle (iodoarènes et bromoarènes). La réaction suivante a ainsi été reportée:¹³⁷

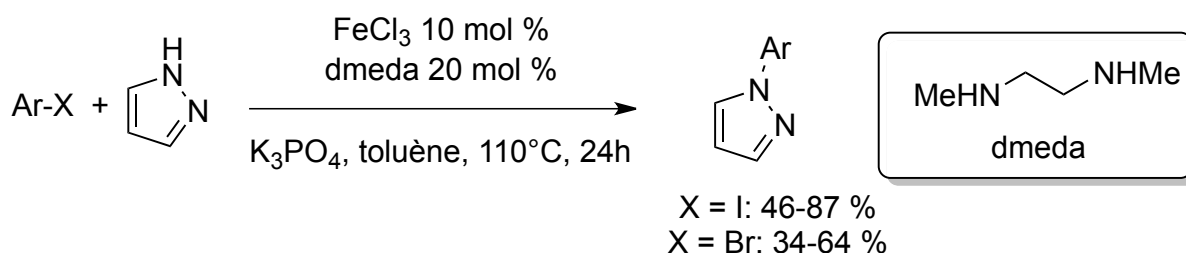


Schéma 3.2: arylation du pyrazole ferrocatalysée

Dès lors, d'autres articles, essentiellement de la même équipe, se sont succédé, montrant que l'on pouvait étendre cette méthodologie à des nucléophiles azotés variés, comme des

¹³⁷ Correa, A.; Bolm, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8862

arylamines,¹³⁸ des amides,¹³⁹ ou des dérivés de la morpholine;¹⁴⁰ on reporte également un exemple de co-catalyse utilisant les complexes [Fe(acac)₃] et [Cu₂O] comme précurseurs.¹⁴¹

On peut préciser que d'autres familles de nucléophiles ont été employées avec succès par l'équipe de Bolm dans ce type de couplage: citons l'arylation de phénols,¹⁴² la synthèse de benzoxazoles,¹⁴³ ou encore l'arylation de thiols.¹⁴⁴

Nous avons alors décidé d'utiliser des techniques électrochimiques pour étudier le mécanisme de ces réactions catalysées par le fer, et commencé nos travaux en février 2009.

En juin 2009, Bolm et Buchwald ont conjointement publié un article dans lequel il apparait que les rendements des réactions présentées ci-dessus s'effondrent lorsque des sels de fer ultrapurs (>99,99%) sont utilisés comme catalyseurs.¹⁴⁵ En revanche, l'ajout d'une quantité infime (quelques ppm) de sels de cuivre (I) comme Cu₂O permet d'obtenir les conversions souhaitées.¹⁴⁶

Le tableau 3.3 regroupe les différents résultats obtenus par Bolm et Buchwald pour la réaction décrite ci-dessus (schéma 3.2) selon le(s) précurseur(s) métallique(s) employé(s). Leur provenance commerciale est également précisée.

Source de fer	Source de cuivre	Rendement
FeCl ₃ (>98%; Merck)	-	87 %
FeCl ₃ (>98%; Aldrich)	-	26 %
FeCl ₃ (>99,9%; Aldrich)	-	9 %
FeCl ₃ (>99,9%; Aldrich)	10 ppm Cu ₂ O	79 %

Tableau 3.3

Les observations sont similaires concernant les réactions de N-arylation d'amides, de O-arylation et de S-arylation.

S'il semble que des impuretés contenant des composés cuivreux soient à l'origine de l'activité catalytique observée, différentes questions peuvent se poser à propos du manque d'efficacité des complexes de fer dans ces couplages. On peut en effet se demander si les complexes de fer (III) ou de fer (II) utilisés comme précurseurs ne doivent pas être réduits en une entité de basse

¹³⁸ Correa, A.; Carril, M.; Bolm, C. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10919

¹³⁹ Correa, A.; Elmore, S.; Bolm, C. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3527

¹⁴⁰ Guo, D.; Huang, H.; Xu, J.; Jiang, H.; Liu, H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4513

¹⁴¹ Taillefer, M.; Xia, N.; Ouali, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 934

¹⁴² Bistri, O.; Correa, A.; Bolm, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 586

¹⁴³ Bonnamour, J.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2665

¹⁴⁴ Correa, A.; Carril, M.; Bolm, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2880

¹⁴⁵ La pureté des sels de fer utilisés dans les couplages précédemment décrits n'excédant pas 97%.

¹⁴⁶ Buchwald, S.L.; Bolm, C. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5694

valence afin de générer un catalyseur efficace comme ce sera le cas dans les réactions présentées au cours des chapitres 4 et 5.

Deux questions se posent alors: y a-t-il un réducteur chimique dans le milieu capable de réduire le fer (III) utilisé comme précurseur, et quel est le degré d'oxydation de l'espèce réduite qui serait alors susceptible d'activer les halogénures aromatiques ?

Une étude expérimentale par électrochimie ainsi que différentes modélisations théoriques ont été effectuées afin de rationaliser la réactivité des complexes de fer dans ces systèmes.

II) Etude électrochimique et théorique du système choisi

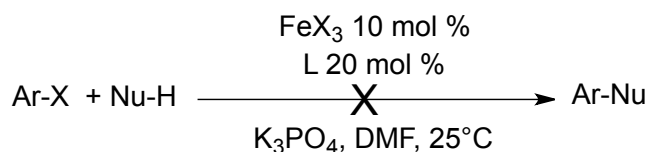
Dans toute cette partie, les voltammogrammes ont été effectués dans le DMF, à température ambiante, sur électrode d'or (de diamètre égal à 1 mm), et à la vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹. L'électrolyte support, employé à la concentration de 0,3 mol.L⁻¹, est le tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium (n-Bu₄NBF₄). De plus, les sels de fer employés dans les expériences décrites ci-dessous sont de haute pureté (>99,99 %, Aldrich).

II.1) Réaction étudiée

La réaction étudiée a été présentée précédemment (schéma 3.2). Toutefois, le toluène étant un solvant extrêmement peu conducteur, les analyses électrochimiques ont été réalisées dans le DMF (à température ambiante), solvant dans lequel les réactions de couplage décrites dans la littérature sont également effectuées (le prix à payer étant un rendement légèrement plus faible¹³⁷).

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier le précurseur [Fe^{III}(acac)₃]¹³⁷, associé au ligand phénanthroline.¹⁴⁷ Le précurseur [Fe^{III}Cl₃] associé au ligand dmeda¹³⁷, décrit par Bolm comme étant le système précurseur le plus efficace, sera étudié dans un second temps, en présence de divers nucléophiles azotés.

La réaction-type étudiée est donc la suivante:



X = I, Br

Nu-H = pyrazole, imidazole

FeX₃ / L = Fe(acac)₃ / phen ou FeCl₃ / dmeda

Schéma 3.4: réaction étudiée

¹⁴⁷ Ce ligand est connu pour être un excellent ligand du fer (II) avec lequel il forme l'orthophénanthroline ferreuse [Fe^{II}(phen)₃]²⁺, ou ferroïne, qui est un indicateur coloré rédox fréquemment utilisé.

II.2) Etude du système précurseur {sel de fer; ligand} en présence d'un halogénure d'aryle

II.2.a) Etude du système {[Fe^{III}(acac)₃]; phen}

Le ligand acac⁻ étant un ligand de type LX en nomenclature de Green, le complexe [Fe^{III}(acac)₃] est un complexe de formule générique ML₃X₃ et possède donc:

$$\text{NEV} ([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]) = 8 + 3 \times 3 = 17 \text{ électrons de valence}$$

II.2.a.1) Voltammétrie du précurseur [Fe^{III}(acac)₃]

Le voltammogramme d'une solution contenant [Fe^{III}(acac)₃] = 4 mmol.L⁻¹ est donné ci-dessous:

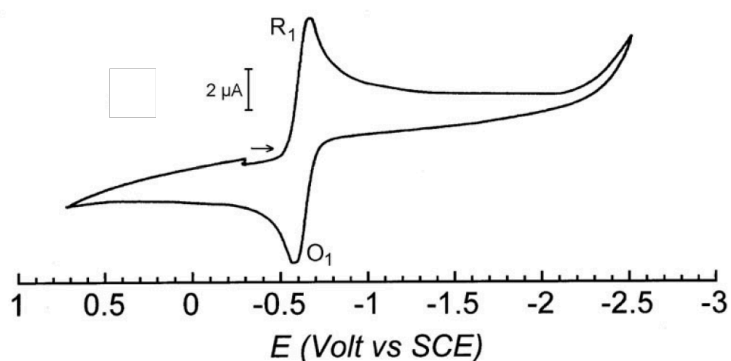


Schéma 3.5: voltammogramme du système [Fe^{III}(acac)₃] / [Fe^{II}(acac)₃]⁻ à la vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹

Il est la signature d'un système rédox totalement réversible ($i_{(R_1)}/i_{(O_1)} \sim 1$) et rapide sur l'électrode choisie ($\Delta E_p \sim 70$ mV). Les pics observés correspondent, à l'aller, à la réduction monoélectronique du complexe [Fe^{III}(acac)₃] au potentiel R₁ ($E_{p(R_1)} = -0,65$ V) en un complexe anionique du fer (II) de formule [Fe^{II}(acac)₃]⁻ (18 électrons de valence); le balayage retour fait apparaître le pic d'oxydation O₁ ($E_{p(O_1)} = -0,58$ V) du complexe électrogénéré [Fe^{II}(acac)₃]⁻:

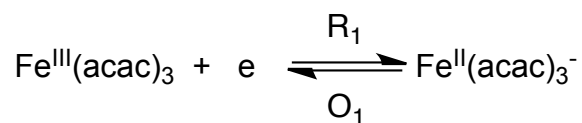


Schéma 3.6

On remarque également que ce voltammogramme fait apparaître uniquement le système rédox monoélectronique Fe(III)/Fe(II), et que l'on ne peut réduire à de plus bas potentiels le fer (II) électrogénéré (par exemple en fer (0)).

II.2.a.2) Comportement du [Fe^{III}(acac)₃] en présence d'un halogénure aromatique

Si l'on ajoute à la solution précédente de [Fe^{III}(acac)₃] un équivalent d'un halogénure aromatique (ici l'iodobenzène, 4 mmol.L⁻¹), on s'aperçoit que l'on obtient deux systèmes de pics:

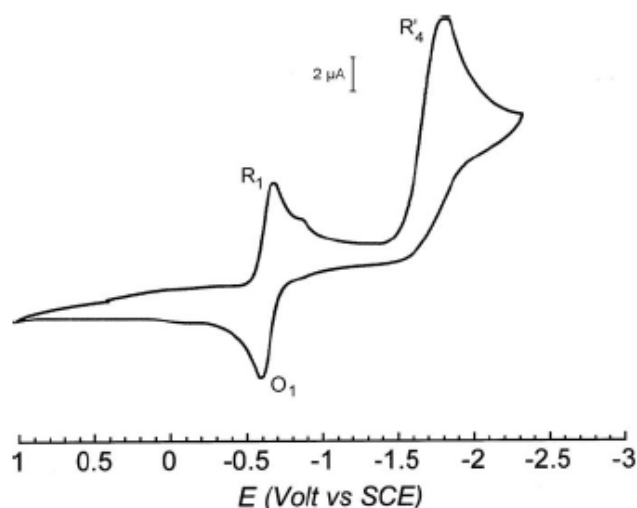


Schéma 3.7: voltammogramme du système $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3] / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$ en présence d'un équivalent d'iodobenzène à la vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1}

Ces systèmes sont les suivants:

- le premier système (R_1/O_1) correspond au système rédox $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$ déjà observé précédemment.
- le deuxième système (pic de réduction R'_4 au potentiel $E_{p(R'_4)} = -1,72 \text{ V}$) correspond à la réduction biélectronique¹⁴⁸ non réversible de l'iodobenzène, aussi observée lorsqu'il est seul:

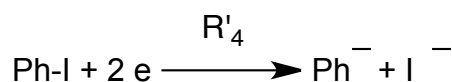


Schéma 3.8

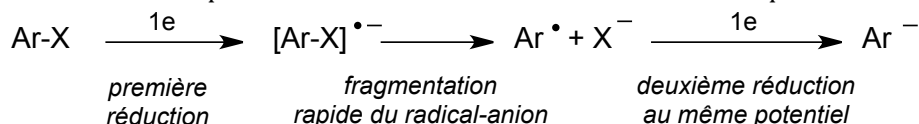
On peut tirer les conclusions suivantes: le fer (III) de départ ne réagit pas avec PhI, et le fer (II) électrogénéré, à l'échelle de temps de la voltammétrie, n'active pas non plus l'iodobenzène. La mise en présence de ces réactifs ne modifie en effet pas leurs potentiels d'oxydoréduction (ce qui témoigne de l'absence de formation d'une nouvelle espèce caractérisable électrochimiquement), pas plus que le courant des pics associés (ce qui témoigne de l'absence de consommation des réactifs, donc de l'absence d'une réaction quelconque entre ces derniers).

II.2.a.3) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ en présence de 1,10-phénanthroline (notée phen)

◆ II.2.a.3.i) Signature électrochimique du ligand phen

Il est possible de réduire la phénanthroline en premier lieu en radical-anion, puis en dianion: ces deux systèmes correspondent à deux pics de réduction monoélectroniques réversibles successifs aux bas potentiels (première réduction à $-2,05 \text{ V}$ et deuxième réduction à $-2,23 \text{ V}$; schéma 3.9).

¹⁴⁸ La réduction d'un halogénure aromatique Ar-X est généralement biélectronique: on génère en premier lieu un radical anion qui se décompose rapidement en un ion halogénure et un radical aryle, lequel radical aryle est généré à un potentiel où il n'est thermodynamiquement pas stable mais déjà réduit en carbanion. D'où le passage d'un deuxième électron au même potentiel aboutissant à une réduction biélectronique du substrat de départ:



On n'observe donc généralement qu'un seul pic du fait de l'absence d'existence d'un domaine de stabilité propre du radical aryle: $E^\circ(\text{ArX}/\text{Ar}^{\bullet}) < E^\circ(\text{Ar}^{\bullet}/\text{Ar}^-)$.

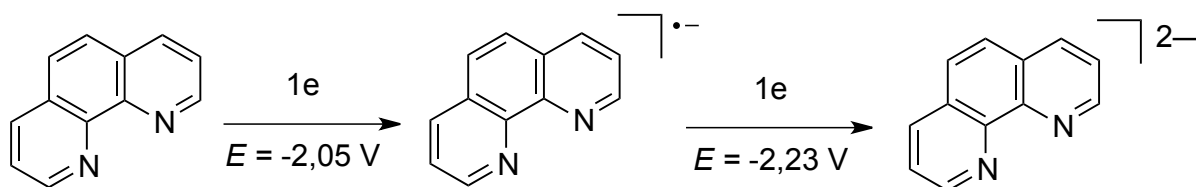


Schéma 3.9

◆ II.2.a.3.ii) Ajout de 1 équivalent de phen à une solution de $[Fe^{III}(acac)_3]$

Les propriétés électrochimiques de $[Fe^{III}(acac)_3]$ en présence d'un équivalent de phénanthroline sont considérablement modifiées comme le montre le voltammogramme ci-dessous (schéma 3.10).

Première constatation, la vague de réduction R_1 précédemment attribuée est inchangée, et la vague d'oxydation O_1 associée, quant à elle, disparaît partiellement; on observe sur le balayage retour une nouvelle vague d'oxydation O_2 à un potentiel plus élevé ($E_{p(O_2)} = -0.08 V$):

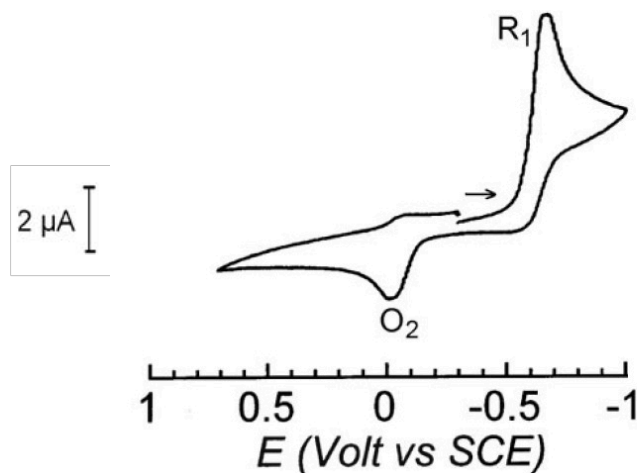


Schéma 3.10: voltammogramme de $[Fe^{III}(acac)_3]$ (4 mmol.L^{-1}) en présence d'un équivalent de phen à la vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1}

Deux conclusions peuvent être tirées:

- Le complexe de départ $[Fe^{III}(acac)_3]$ n'est pas complexé par la phénanthroline car son pic de réduction est inchangé;
- Le fer (II) électrogénéré au potentiel R_1 par réduction de $[Fe^{III}(acac)_3]$ réagit avec la phénanthroline pour donner un nouveau complexe de fer (II), $[Fe^{II}(acac)_2(phen)]$, oxydé au potentiel O_2 . Il s'agit là d'un mécanisme de type «EC»,¹⁴⁹ où un complexe généré électrochimiquement à l'électrode subit ensuite une réaction purement chimique (ici l'échange de ligand $acac^-/phen$):

¹⁴⁹ Pour «Electrochimie/Chimie».

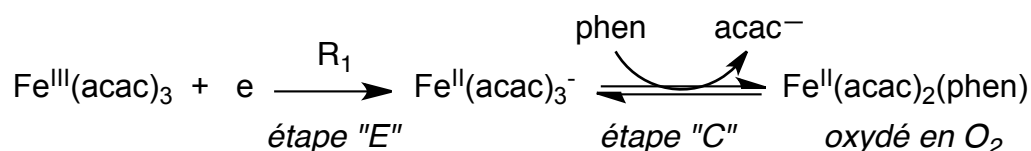


Schéma 3.11

Si le balayage est poursuivi à des potentiels plus négatifs (voir schéma 3.12.a ci-dessous), une nouvelle vague de réduction R_2 apparaît (à $E_{p(R_2)} = -1,67 \text{ V}$); elle est d'une hauteur comparable à celle de R_1 ($i(R_2)/i(R_1) \sim 0,9$), à la vitesse de balayage considérée.

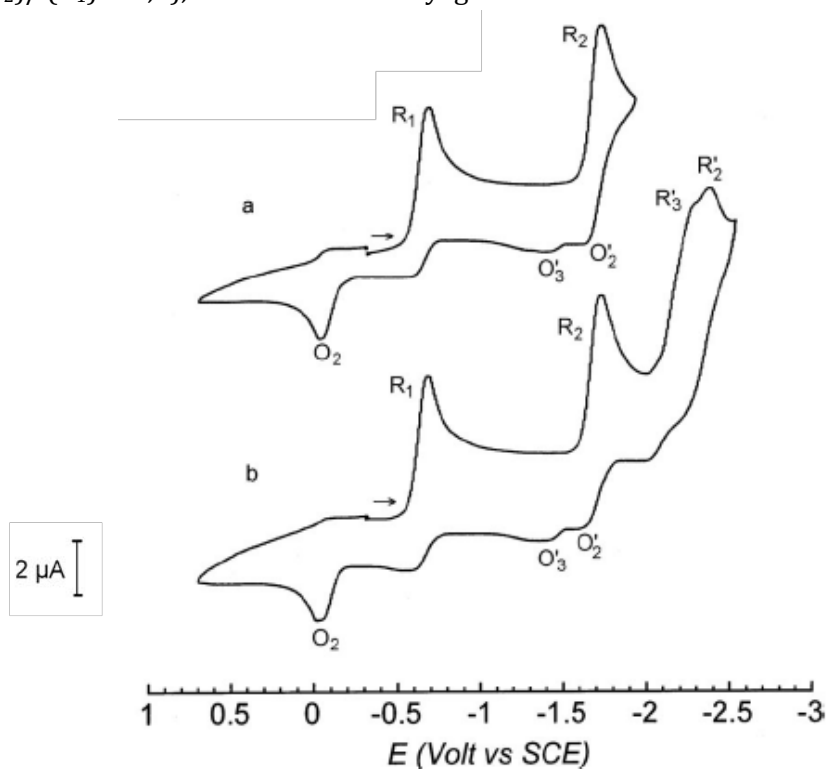


Schéma 3.12 a) et b) : voltammogramme de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}) en présence d'un équivalent de phen; à la vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1}

Le pic R_2 correspond à la réduction monoélectronique de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$ (18 électrons de valence) en un complexe anionique du fer (I) à 19 électrons de valence; cette réduction est partiellement réversible:

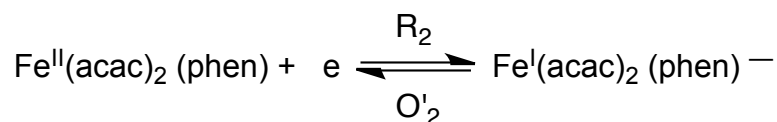
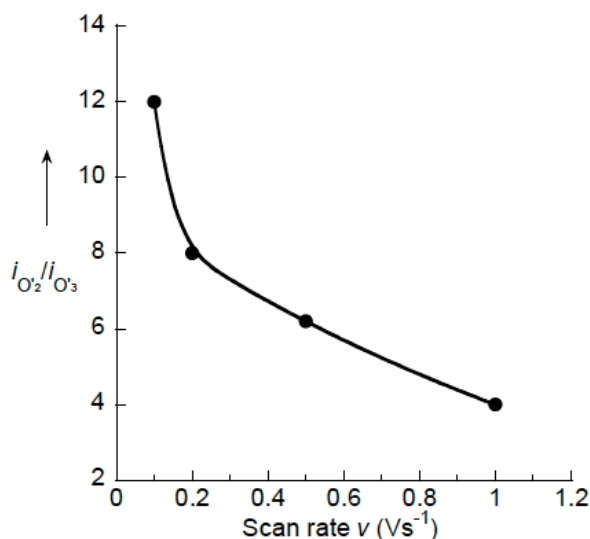


Schéma 3.13

L'étude du balayage retour en oxydation révèle que le fer (I) électrogénéré donne naissance à deux pics d'oxydation, O'_2 ($E_{p(O'_2)} = -1,61 \text{ V}$) et O'_3 ($E_{p(O'_3)} = -1,39 \text{ V}$). Le rapport $i(O'_2)/i(O'_3)$ décroît avec la vitesse de balayage comme le montre le schéma qui suit:

Schéma 3.14: évolution du ratio $i(\text{O}'_2)/i(\text{O}'_3)$ avec la vitesse de balayage v

Cette décroissance suggère que les deux espèces s'oxydant en O'_2 et O'_3 sont impliquées dans un processus de type «CE», processus dans lequel une réaction chimique («C», ici un échange de ligands équilibré) précède une étape électrochimique («E», ici l'oxydation d'un complexe formé après échange de ligands).¹⁵⁰ Le fer (I) électrogénéré est donc impliqué dans un processus de dissociation:

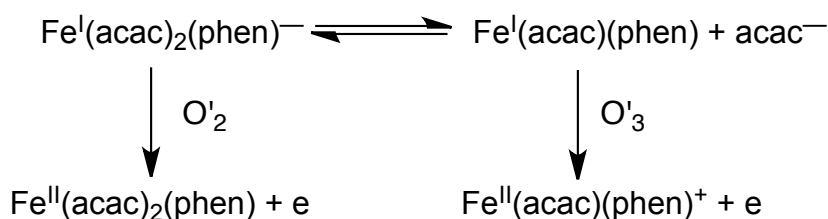


Schéma 3.15

A des potentiels plus négatifs, deux nouvelles vagues apparaissent: R'_3 au potentiel $E_{\text{p}(\text{R}'_3)} = -2,28 \text{ V}$ et R'_2 à au potentiel $E_{\text{p}(\text{R}'_2)} = -2,39 \text{ V}$ (voir schéma 3.12.b ci-dessus). Ces pics R'_3 et R'_2 ont été respectivement attribués à la réduction des complexes $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{phen})]$ et $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})_2(\text{phen})]^-$: le complexe $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{phen})]$, neutre et à 15 électrons de valence, est en effet a priori plus aisément réductible que $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})_2(\text{phen})]^-$, anionique et à 19 électrons de valence:

¹⁵⁰ Lors d'un processus de type CE impliquant deux espèces en équilibre, les hauteurs des pics d'oxydoréduction peuvent ne pas refléter les concentrations thermodynamiques des espèces. En effet, la consommation à l'électrode de l'espèce oxydée en premier (ici $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})_2(\text{phen})]^-$) implique un déplacement d'équilibre destiné à ré-équilibrer sa concentration dans la couche de diffusion, ce qui conduit à l'appauvrissement en l'espèce oxydée *en deuxième lieu* (ici $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{phen})]$) au voisinage de l'électrode. Ainsi, la concentration de l'espèce $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})_2(\text{phen})]^-$ est-elle surestimée, tandis que la concentration de l'espèce $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{phen})]$ est sous-estimée. On parlera alors de concentration *dynamique* - les concentrations thermodynamique et dynamique étant identiques à vitesse de balayage infinie, puisque l'on peut dans ce cas considérer comme simultanées les transformations à l'électrode des deux espèces impliquées dans l'équilibre: le déplacement d'équilibre est dans cette situation cinétiquement bloqué. La constante d'équilibre thermodynamique de l'étape «C» d'un mécanisme CE est ainsi accessible à haute vitesse de balayage.

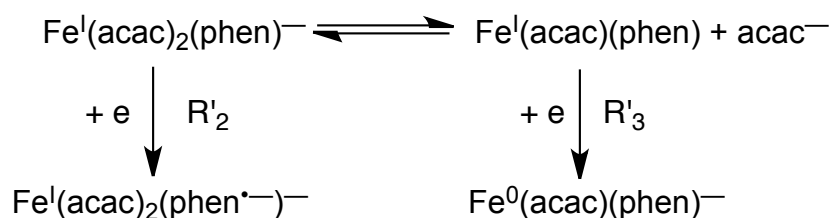


Schéma 3.16

Remarques sur la localisation des électrons transférés en R'₂ et R'₃:

- Le complexe $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})_2(\text{phen})]^-$ étant déjà à 19 électrons de valence, l'électron qui y est transféré au potentiel $E_{p(\text{R}'_2)}$ est donc localisé sur le ligand phen,¹⁵¹ et non localisé sur le métal lui-même. D'où la formule $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})_2(\text{phen}^{\bullet-})]^-$, proposée pour le complexe électrogénéré en R'₂.

- En revanche, la réduction du complexe $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{phen})]$ peut quant à elle se faire au niveau du centre métallique pour donner naissance au potentiel $E_{p(\text{R}'_3)}$ à un complexe de fer (0) à 16 électrons de valence et de formule $[\text{Fe}^0(\text{acac})(\text{phen})]^-$.

En conclusion de cette étude partielle, il apparaît que la présence d'un équivalent de phénanthroline permet au précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ de générer de plus bas degrés d'oxydation: via la formation du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$, on peut en effet électrogénérer divers complexes aux degrés d'oxydation +I et 0. Il est également à noter que le fer (0) est à ce stade généré à un potentiel extrêmement négatif (qui est celui du pic de réduction R'₃, soit -2,28 V). Cette réduction, mimée à l'électrode, nécessiterait la présence d'un réducteur chimique puissant comme le magnésium.

Les différentes demi-équations électroniques mises en jeu lors de la réduction de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ en présence d'un équivalent de phénanthroline sont donc les suivantes:

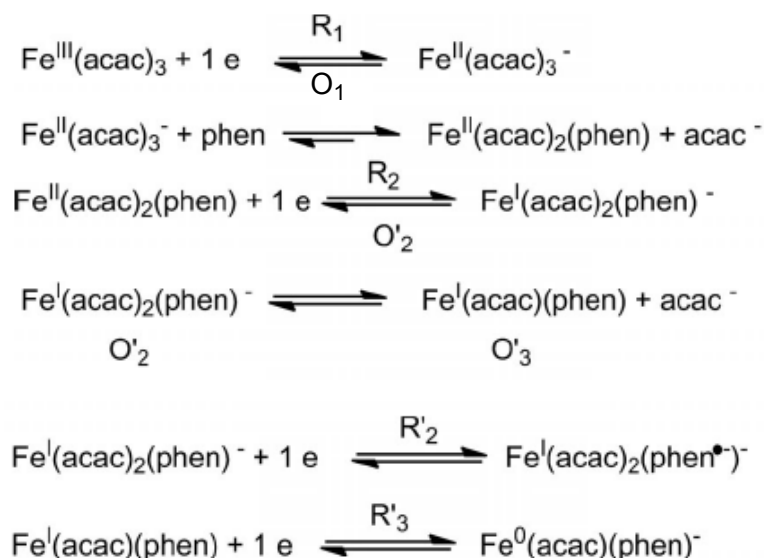


Schéma 3.17

Le complexe intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2\text{phen}]$ a par ailleurs été synthétisé afin de corroborer l'attribution de cette formule au complexe oxydé en O₂ et réduit en R₂. Le complexe obtenu après synthèse (ajout d'un équivalent de phénanthroline à une solution de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ commercial) a

¹⁵¹ Le ligand phen libre se réduit lui-même d'ailleurs dans cette plage de potentiel (voir II.2.a.3.i).

été caractérisé par RMN ^1H et par ESI-MS; son voltammogramme donné ci-dessous (schéma 3.18) confirme les attributions des formules proposées précédemment:

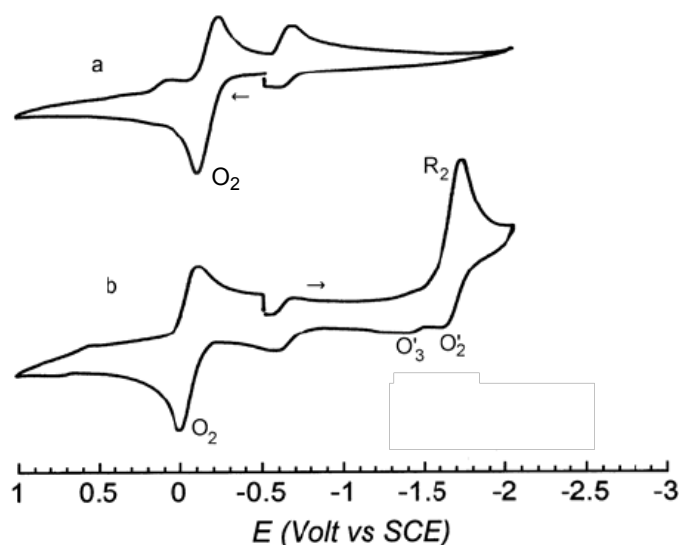


Schéma 3.18: voltammogramme du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$ authentique (4 mmol.L^{-1})
a) balayage en oxydation; b) en réduction; à la vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1}

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$ est par ailleurs d'une grande sensibilité à l'air; on s'aperçoit d'ailleurs sur le voltammogramme 3.18.b que des produits de dégradation oxydés (fer (III)) de ce complexe sont présents et réduits à environ $-0,7 \text{ V}$.

Le tableau ci-dessous (3.19) regroupe les différentes données électrochimiques relatives à au complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$:

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$ électrogénéré	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$ synthétisé
$E_{\text{p}(\text{O}_2)} = -0,08 \text{ V}$	$E_{\text{p}(\text{O}_2)} = + 0,01 \text{ V}$
$E_{\text{p}(\text{R}_2)} = -1,67 \text{ V}$	$E_{\text{p}(\text{R}_2)} = -1,71 \text{ V}$

Tableau 3.19

◆ II.2.a.3.iii) Ajout de N ($N > 1$) équivalents de phen

Lorsqu'un excès de phénanthroline (3 équivalents) est ajouté à une solution de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$, la première constatation par rapport à la situation où la phénanthroline et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ sont en quantités stœchiométriques (schémas 3.10 et 3.12) est que la réduction de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$ (au potentiel $E_{\text{p}(\text{R}_1)} = -0,65 \text{ V}$) devient complètement irréversible (comparer les schémas 3.20 et 3.10).

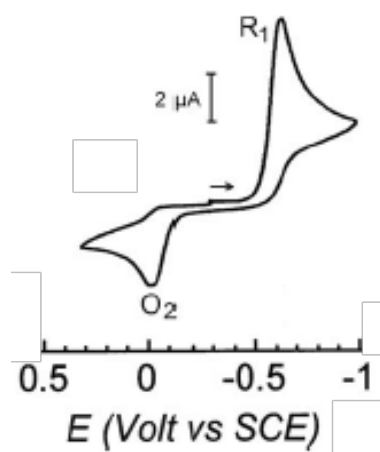


Schéma 3.20: voltammogramme d'une solution contenant $[Fe^{III}(acac)_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[phen] = 12 \text{ mmol.L}^{-1}$ à la vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1}

Ceci est le signe du déplacement de l'équilibre d'échange de ligands vers la formation de ce même complexe $[Fe^{II}(acac)_2(phen)]$:

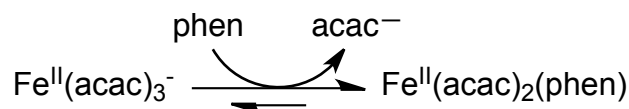


Schéma 3.21

Si l'on effectue le balayage à des potentiels plus négatifs, on s'aperçoit également que la hauteur de la vague de réduction R_2 augmente avec le nombre d'équivalents de phénanthroline ajoutés (voir le schéma 3.22 pour $N = 3$ équivalents de phen). Le rapport $i(R_2)/i(R_1)$ tend asymptotiquement vers 2 (voir schéma 3.23): le processus de réduction impliqué au potentiel R_2 devient ainsi biélectronique en présence d'un excès de phen.

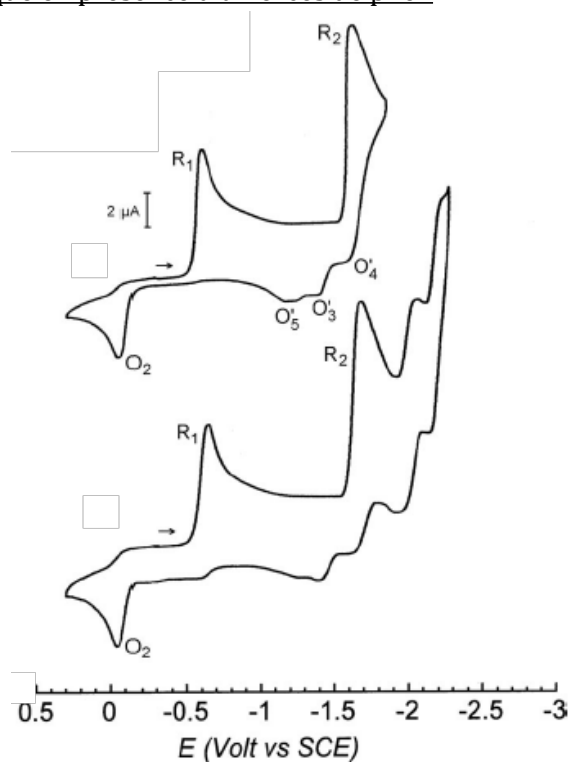


Schéma 3.22: voltammogramme d'une solution contenant $[Fe^{III}(acac)_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[phen] = 12 \text{ mmol.L}^{-1}$ à la vitesse de balayage de 200 mV.s^{-1}

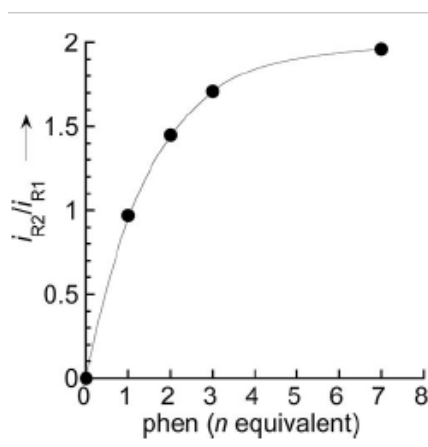


Schéma 3.23: évolution du rapport $i(R_2)/i(R_1)$ avec le nombre d'équivalents de phénanthroline.

Le passage d'un processus mono- à un processus bi-électronique au potentiel R_2 suggère que les deux complexes $[Fe^I(acac)(phen)]$ et $[Fe^I(acac)_2(phen)]^-$ qui étaient formés par réduction monoélectronique de $[Fe^{II}(acac)_2(phen)]$ à ce potentiel aboutissent tous deux en présence d'un excès de phen à la formation d'un nouveau complexe généré à un potentiel où il devrait déjà être réduit.

D'où le passage global d'un électron supplémentaire, qui aboutit à un processus biélectronique: le complexe $[Fe^I(acac)(phen)]$, moins riche en électrons, peut échanger un ligand $acac^-$ avec un ligand phen pour aboutir au complexe cationique $[Fe^I(phen)_2]^+$, lequel est généré à un potentiel inférieur à son potentiel de réduction, d'où sa réduction observée en R_2 (schéma 3.24):

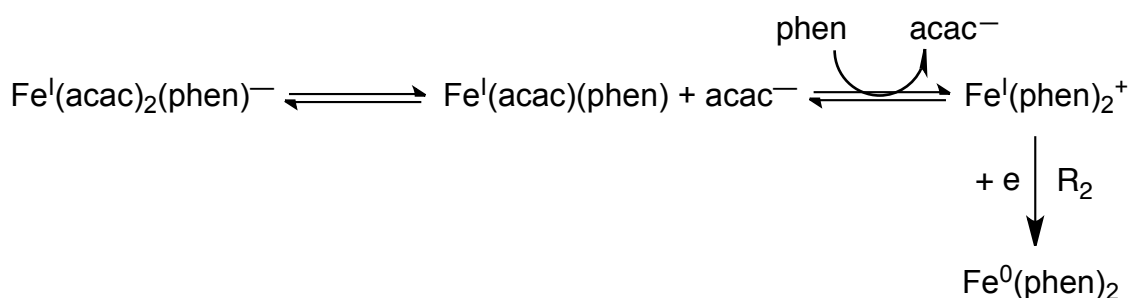


Schéma 3.24

Du fait de la consommation de $[Fe^I(acac)(phen)]$ et de $[Fe^I(phen)_2]^+$ dans la couche de diffusion, l'équilibre entre $[Fe^I(acac)(phen)]$ et $[Fe^I(acac)_2(phen)]^-$ est donc déplacé entièrement vers la formation de $[Fe^I(acac)(phen)]$, ce qui aboutit à la réduction quantitative des deux complexes.

Ainsi, l'effet d'un excès de ligand phénanthroline permet, via la formation de $[Fe^{II}(acac)_2(phen)]$, de réduire le précurseur $[Fe^{III}(acac)_3]$ en un complexe $[Fe^0(phen)_2]$:

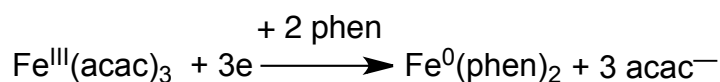


Schéma 3.25

Remarque:

Afin d'éliminer la contribution possible de l'excès de phénanthroline non complexée comme médiateur rédox de la réduction d'halogénures aromatiques employés ultérieurement, seuls 2 équivalents de ce ligand sont employés par la suite.

Le voltammogramme correspondant à la réduction de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ en présence de 2 équivalents de phen est donné ci-dessous (schéma 3.26.a (—)).

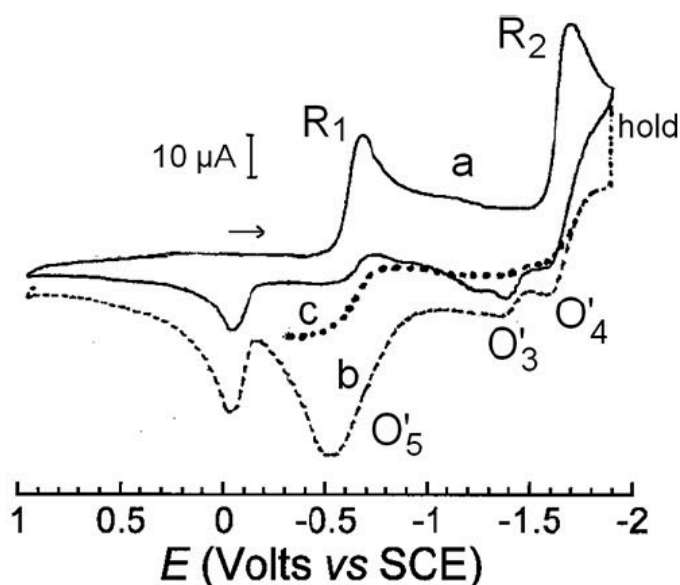


Schéma 3.26: voltammogrammes de solutions contenant a) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{phen}] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$; b) avec microélectrolyse au potentiel $E = -2 \text{ V}$ (durée: 47s); c) avec microélectrolyse au potentiel $E = -2 \text{ V}$ (durée: 47s) après ajout de 800 mmol.L^{-1} de bromobenzène. Vitesse de balayage: 200 mV.s^{-1}

Lorsqu'une microélectrolyse est effectuée en bloquant le balayage au potentiel de formation de $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ pendant 47s, une large vague d'oxydation au potentiel O'_5 ($E_{p(O'_5)} = -0,55 \text{ V}$) est obtenue, comme le montre le schéma 3.26.b (voltammogramme b: (----)). Ceci est la signature de la formation de fer métallique $\text{Fe}(0)$ qui s'adsorbe à moyen terme sur l'électrode de mesure.

Un pic d'oxydation mieux défini, au potentiel $E_{p(O'_4)} = -1,55 \text{ V}$, apparaît lui aussi dans ces conditions, il s'agit de la réversibilité partielle associée au pic de réduction R_2 et donc à l'oxydation du complexe électrogénéré $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$.

Afin d'étudier le comportement macroscopique de ce complexe de fer(0), l'électrolyse exhaustive d'une solution de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}) en présence de deux équivalents de phen et utilisant un tissu de carbone comme cathode a été effectuée au potentiel de formation du complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ ($E_{p(R_2)} = -1,67 \text{ V}$). Après passage en réduction d'une charge de 3,5 F (la charge

théorique¹⁵² étant de 3 F), un voltammogramme de la solution a été effectué: ce dernier ne comporte aucun pic de réduction jusqu'à -2,6 V (ce qui témoigne de l'absence de phénanthroline non complexée) pas plus qu'il ne fait apparaître un des deux pics O₄ ou O₅.

Une centrifugation du catholyte après électrolyse suivie d'une observation au microscope a permis de mettre en évidence la formation d'aiguilles brun-orangé de taille comprise entre 10 et 80 μm (voir schéma 3.27).



Schéma 3.27: observation au microscope, après centrifugation, du fer (0) contenu dans le catholyte après électrolyse au potentiel $E = -1,7 \text{ V}$ ¹⁵³ d'une solution contenant $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{phen}] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Ces objets macroscopiques en suspension dans le DMF ne peuvent fournir de signal en voltammétrie cyclique du fait de leur très faible coefficient de diffusion. Leur formation est interprétée comme l'oligomérisation à temps longs du complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$. Malheureusement, la petite taille de ces aiguilles et leur instabilité (destruction rapide à l'air) n'ont pas permis de caractérisation par rayons X. Néanmoins, une tentative de formulation est proposée, tenant compte du fait que le processus de formation de ces aiguilles ne relargue pas de phénanthroline libre dans le milieu:

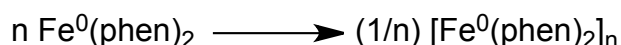


Schéma 3.28: oligomérisation du fer (0) électrogénéré

Cette unité formulaire est proposée par analogie avec certains complexes de ruthénium (0), isoélectronique au fer (0), qui tendent eux aussi à oligomériser en présence de ligands datifs (N,N) sous formes de fils moléculaires.¹⁵⁴

Le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ est donc engagé dans les équilibres suivants:

¹⁵² «1 F» = «1 Faraday», correspond par définition au passage dans l'électrolyseur d'une mole d'électrons par mole d'espèce à réduire. Pour réduire une espèce trivalente ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$) en espèce zéro-valente ($[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$), il faut donc faire passer dans l'électrolyseur 3 mol d'électrons par mole de complexe à réduire, ce qui correspond à une charge théorique de 3 F.

¹⁵³ Le potentiel auquel est portée la cathode de l'électrolyseur est toujours légèrement plus négatif que le potentiel de pic associé relevé en voltammétrie cyclique afin de compenser la chute ohmique, qui déplace le potentiel vers des potentiels plus négatifs.

¹⁵⁴ voir Deronzier et co. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8233

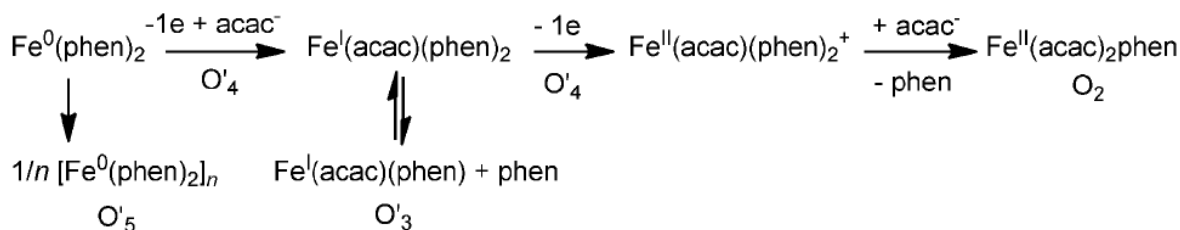


Schéma 3.29

De manière intéressante, l'ajout d'un halogénure aromatique fait disparaître le fer (0) accumulé aux différentes échelles: l'ajout d'iodobenzène (200 équivalents) à la solution contenant les aiguilles en suspension précédemment décrites aboutit à la disparition instantanée de ces dernières, de même que l'addition de bromobenzène (200 équivalents) à une solution de $[\text{Fe}^{III}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L⁻¹) en présence de 2 équivalents de phénanthroline (voltammogramme 5.26.c (•••)) aboutit en voltammétrie cyclique à la disparition des pics d'oxydation du fer (0) (O₄ et, partiellement, O₅).

Ces résultats suggèrent une addition oxydante de l'halogénure aromatique avec le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$. C'est ce qui est étudié dans la partie qui suit (II.2.a.4).

Un récapitulatif des potentiels d'oxydoréduction mesurés pour les différents complexes du fer est donné ci-dessous (tableau 3.30):

	E^{Pox} (V) vs SCE	E^{Pred} (V) vs SCE
$[\text{Fe}^{III}(\text{acac})_3]$		-0.65 (R ₁)(**)
$[\text{Fe}^{II}(\text{acac})_3]^-$	-0.58 (O ₁)(**)	
$[\text{Fe}^{II}(\text{acac})_2(\text{phen})]$	-0.08 (O ₂)	-1.67 (R ₂)(**)
$[\text{Fe}^I(\text{acac})_2(\text{phen})]^-$	-1.61 (O ₂)	-2.39 (R ₂)
$[\text{Fe}^I(\text{acac})(\text{phen})]$	-1.39 (O ₃)	-2.28 (R ₃)
$[\text{Fe}^I(\text{phen})_2]^+$		> -1.67
$[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$	-1.55 (O ₄)	
$[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]_n$ (***)	~ -0.5 (O ₅)	
phen		-2.05 (**)-; -2.23 (**)
acac ⁻	~ +0.5 (*)	

Tableau 3.30: potentiels de pic relevés à la vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹ (*) ce pic d'oxydation dépend de la nature du contre-cation employé (ici le pic est attribué pour le sel acacK; (**) pics réversibles; (***) n' < n: il s'agit ici de l'oxydation d'oligomères de $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$, lesquels peuvent diffuser à l'électrode contrairement aux macro-objets obtenus à temps longs (schéma 3.27)

Remarque:

On peut commenter le comportement du complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ à différentes échelles temporelles: lorsque ce dernier est électrogénéré dans les conditions de la voltammétrie cyclique, aucun large pic d'adsorption n'est détecté (schéma 3.26.a): seul le pic d'oxydation de l'espèce moléculaire $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ en O₄ est détecté (ce qui correspond à un temps de vie de 8 s entre le moment où le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ est généré au potentiel R₂ et son oxydation au potentiel O₄). Ensuite, lorsqu'une microélectrolyse est effectuée (pendant une durée de 47 s), un large pic d'oxydation (O₅) témoigne de l'oligomérisation de ce dernier, laquelle devient exhaustive lors d'une électrolyse complète (d'une durée de 45 mn).

Ceci donne donc un ordre de grandeur des temps caractéristiques de l'oligomérisation de $[Fe^0(phen)_2]$ dans les conditions étudiées ici.

II.2.a.4) Etude du système précurseur $\{[Fe^{III}(acac)_3] + 2 phen\}$ en présence d'un halogénure aromatique.

Etudier l'interaction entre le complexe électrogénéré $[Fe^0(phen)_2]$ et un halogénure aromatique nécessite que le potentiel de réduction de ce dernier soit plus bas que le potentiel de formation du complexe de fer (0) (autrement dit plus négatif que le potentiel de réduction du complexe $[Fe^{II}(acac)_2(phen)]$, réduit au potentiel $R_2 = -1,67 V$).

Ceci exclut de l'étude tous les iodures aromatiques, dont le potentiel de réduction est souvent moins négatif que $-1,5 V$. Ainsi, les bromures aromatiques ont été utilisés comme substrats, car se réduisant à des potentiels très négatifs.

Il est possible d'accumuler le produit de réaction entre un bromure aromatique et le complexe $[Fe^0(phen)_2]$ selon deux méthodes:

- méthode 1:

L'électrolyse d'une solution contenant $[Fe^{III}(acac)_3] = 4,8 mmol.L^{-1}$; $[phen] = 9,6 mmol.L^{-1}$; et $[ArBr] = 4,8 mmol.L^{-1}$ est effectuée au potentiel de formation de $[Fe^0(phen)_2]$ (R_2). Cette méthode permet de générer le complexe $[Fe^0(phen)_2]$ qui réagit in situ avec le bromure d'aryle $ArBr$. La charge traversant l'électrolyseur est de $3,5 F$ (pour une charge théorique de $3 F$).

- méthode 2:

Une autre méthode d'obtention consiste en l'accumulation préalable du précurseur $[Fe^0(phen)_2]$ par électrolyse d'une solution contenant $[Fe^{III}(acac)_3] = 4,8 mmol.L^{-1}$ et $[phen] = 9,6 mmol.L^{-1}$. En fin d'électrolyse (après passage de $3,5 F$ dans l'électrolyseur pour une charge théorique de $3 F$), le bromure aromatique est ajouté dans une quantité $[ArBr] = 4,8 mmol.L^{-1}$ (quantités stœchiométriques).

Un exemple d'accumulation du produit d'addition oxydante via les méthodes 1 et 2 est donné ci-dessous en utilisant comme substrat le *para*-bromoanisole et le bromobenzène.

Accumulation par la méthode 1:

Alors que le *para*-bromoanisole se réduit à $-2,71 V$ (schéma 3.31.b, pic R'_4), une électrolyse exhaustive de la solution précédemment décrite fournit un nouveau produit ayant un pic de réduction au potentiel $E_{p(R4)} = -2,23 V$ (schéma 3.31.c).

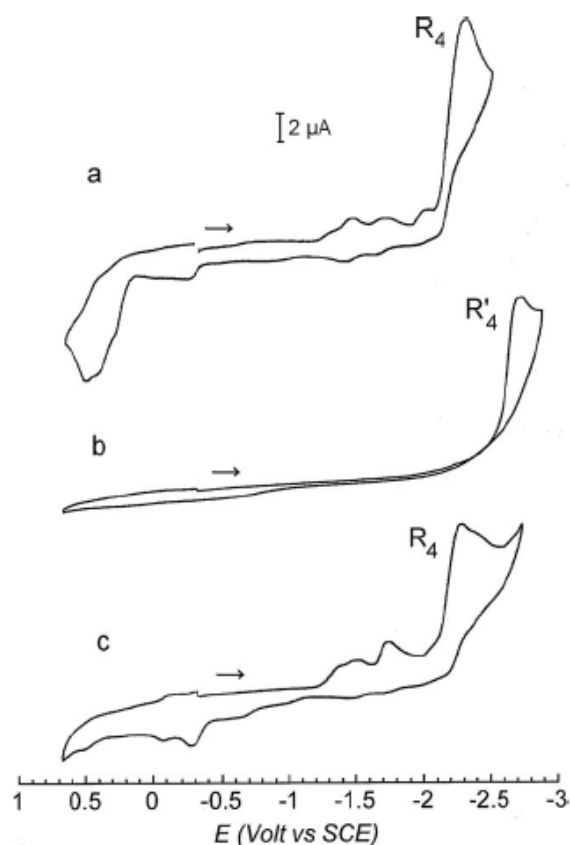


Schéma 3.31: a) voltammogramme d'une solution de 4,8 mmol.L⁻¹ du complexe [Ph-Fe^{II}(phen)₂Br] accumulé par la méthode 2; b) cyclovoltammogramme d'une solution 4,8 mmol.L⁻¹ de para-bromoanisole; c) cyclovoltammogramme d'une solution 4,8 mmol.L⁻¹ du complexe [p-MeOPh-Fe^{II}(phen)₂Br] accumulé par la méthode 1. Vitesse de balayage: 200 mV.s⁻¹

L'espèce formée au cours de l'électrolyse et se réduisant au potentiel R₄ a été formée par addition oxydante du complexe Fe⁰(phen)₂ sur le bromure aromatique p-MeOPhBr:

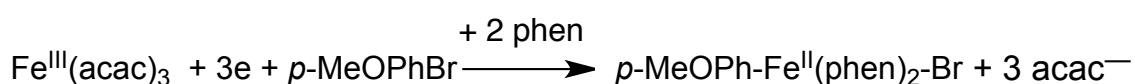


Schéma 3.32: équation-bilan de la réaction d'addition oxydante via la méthode 1

D'autres bromures aromatiques ont été soumis au même protocole expérimental et ont permis de mettre en évidence après électrolyse la formation d'un produit présentant lui aussi une vague de réduction R₄ à un potentiel moins négatif que leur propre potentiel de réduction. Pour certains de ces bromures aromatiques Ar-Br, une analyse du catholyte, après électrolyse, par spectrométrie de masse (ESI-MS) a permis de mettre en évidence différents fragments portant le motif Ar-Fe, témoignant de l'activation de la liaison C-Br du substrat de départ par le complexe [Fe⁰(phen)₂]; les résultats seront présentés ci-après.

Le complexe [p-MeOPh-Fe^{II}(phen)₂Br] est donc réduit au potentiel R₄ comme suit:

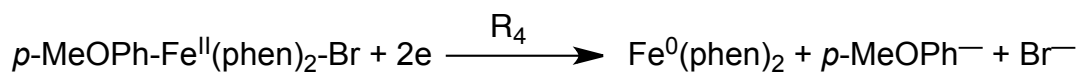


Schéma 3.33

Accumulation par la méthode 2:

Le voltammogramme correspondant à l'accumulation du produit d'addition oxydante entre le bromobenzène et le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ est donné au schéma 3.31.a.

Au cours de la méthode 2, le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ est accumulé avant d'être mis en présence du bromure aromatique:

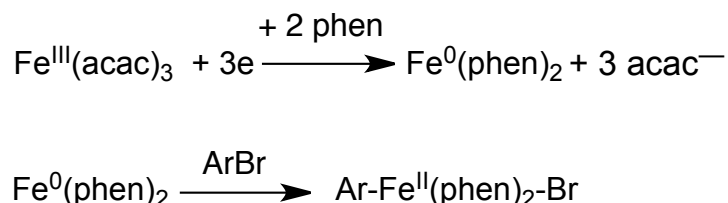


Schéma 3.34: équation-bilan de la réaction d'addition oxydante via la méthode 2

Le tableau ci-dessous regroupe les différents bromures aromatiques qui ont été testés, ainsi que la méthode de préparation (1 ou 2) du composé d'addition oxydante qui correspond; de même, les différentes caractérisations de ces composés sont indiquées. Comme on peut le voir, les potentiels de réduction de l'iodobenzène et du 2-bromothiophène sont extrêmement proches du potentiel de formation de $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$; pour ces halogénures aromatiques, la méthode 2 d'accumulation du complexe arylfer (II) a été privilégiée, puisqu'elle évite la présence de l'halogénure aromatique dans le milieu réactionnel pendant l'électrolyse.

Halogénure aromatique Ar-X	Potentiel de réduction de Ar-X (R ₄)	Potentiel de réduction du complexe $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$ (R ₄)	Méthode de préparation du complexe $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$	Caractérisation du complexe $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$ (*)
PhI	-1,72	-2,03	2	VC
PhBr	-2,72	-2,17	2	VC
<i>p</i> -MePhBr	-2,79	-2,29	2	VC; ESI(+)-MS
<i>p</i> -MeOPhBr	-2,71	-2,23 (pour les deux méthodes d'accumulation)	1 et 2	VC
2-ThBr	-1,78	-1,63	2	VC; ESI(+)-MS

Tableau 3.35; (*): VC = Voltammétrie Cyclique; ESI-MS = Spectrométrie de masse - électrospray

Les fragments caractérisés en ESI-MS (mode positif) sont les suivants:

- Complexe *p*-MePhFe^{II}(phen)₂Br:

$m/z = 581$ $[4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}(\text{phen})_2, \text{DMF}]^+$; 558 $[\text{FeBr}-(\text{phen})_2, 2\text{MeOH}]^+$

- Complexe 2-ThFe^{II}(phen)₂Br:

$m/z = 558$ $[\text{FeBr}-(\text{phen})_2, 2\text{MeOH}]^+$

II.2.a.5) Conclusion de cette étude expérimentale:

La présence d'un ligand datif (N,N) tel que la phénanthroline rend possible la réduction du précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ en un complexe de fer (0), $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$. Ce dernier réagit avec des iodures ou bromures aromatiques Ar-X via une réaction d'addition oxydante afin de donner un complexe de formule générique $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{-X}]$. Il s'agit du premier exemple décrit d'addition oxydante d'un complexe de Fe(0) avec un halogénure aromatique.

II.2.b) Etude du système $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]; \text{dmeda}\}$

II.2.b.1) Voltammétrie du précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$; effet de l'ajout du ligand dmeda

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ présente deux pics de réduction (voir schéma 3.36.a) aux potentiels $E_{p(R1)} = +0,15 \text{ V}$ et $E_{p(R'1)} = -0,10 \text{ V}$, ainsi qu'un palier de réduction à partir du potentiel $E_{\text{palier}} = -1,6 \text{ V}$.

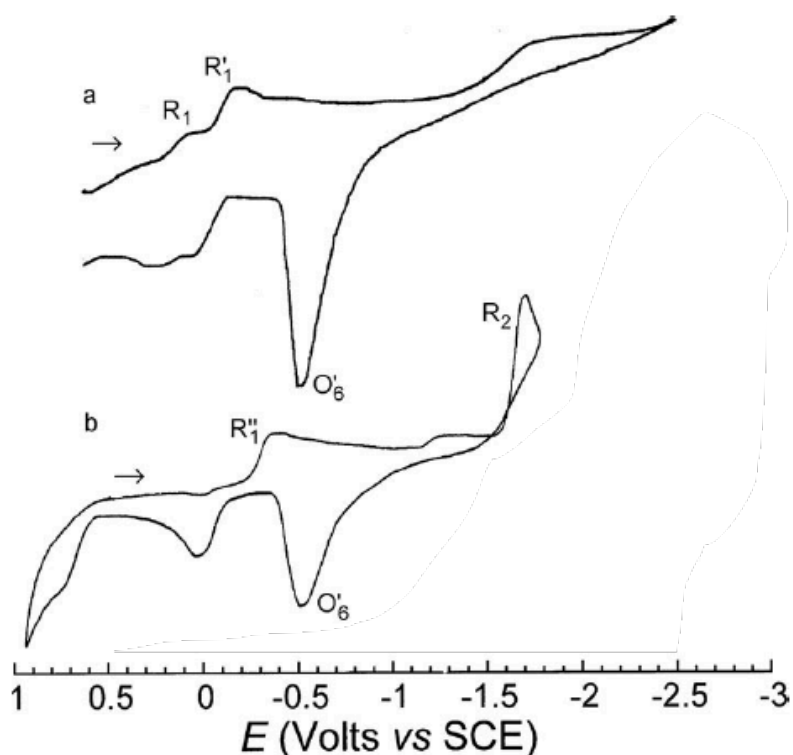
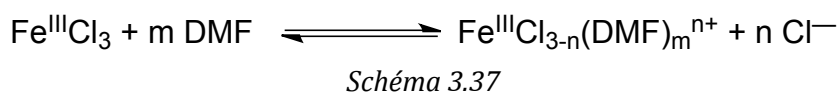


Schéma 3.36 voltammogramme d'une solution contenant a) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$;
b) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{dmeda}] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$; vitesse de balayage: 200 mV.s^{-1}

Les deux premiers pics de réduction sont ceux de différents complexes de fer (III) en équilibre: le DMF se comportant comme ligand de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$, plusieurs espèces peuvent alors coexister:¹⁵⁵



¹⁵⁵ Ocafrain, M.; Devaud, M.; Troupel, M.; Périchon, J. *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 99

On ne cherchera pas à attribuer rigoureusement à quels complexes mixtes entre le fer (III), les ions chlorures et le DMF, correspondent les deux pics R_1 et R'_1 .

L'existence d'un palier de réduction, suivi au balayage retour d'une large vague d'oxydation O'_6 (au potentiel $E_{p(O'_6)} = -0,49$ V) est le signe de la formation, à partir du potentiel $E_{\text{palier}} = -1,6$ V, de fer (0) métallique déposé sur l'électrode, lequel s'oxyde au potentiel du pic O'_6 . La formation de fer métallique adsorbé à l'électrode est due à l'absence de ligand stabilisant qui permettrait l'existence de complexes moléculaires du fer (0) stables en solution.

L'ajout de deux équivalents d'un ligand datif (N,N), ici la N,N'-diméthyléthylènediamine (dmeda) provoque la disparition des deux pics de réduction R_1 et R'_1 et l'apparition d'un nouveau pic de réduction au potentiel $E_{p(R''_1)} = -0,36$ V (voir schéma 3.36.b).

Il y a donc eu formation d'un complexe stable entre le fer (III) et le ligand dmeda, de formule probable $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dmeda})_2]^+$ (complexe à 17 électrons de valence). Ce complexe se réduit en un complexe de fer (II) à 18 électrons de valence, de formule $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmeda})_2]$, au potentiel R''_1 :

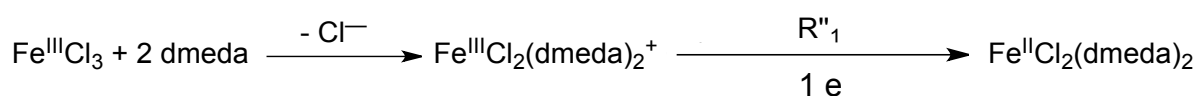


Schéma 3.38

Il est à noter que le pic d'oxydation du ligand dmeda seul ($E_p = -0,3$ V) n'est pas observé dans ces conditions: la formation du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dmeda})_2]^+$ est donc quantitative, il ne reste pas de ligand libre en solution.

De la même manière que précédemment, la présence d'un ligand datif (N,N) permet de réduire le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ en un complexe de fer (0). En effet, l'ajout de deux équivalents de dmeda à une solution de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ provoque l'apparition d'un pic de réduction irréversible au potentiel $E_{p(R_2)} = -1,69$ V (voir schéma 3.36.b).

La hauteur du pic R_2 étant égale au double de la hauteur du pic R_1 ($i(R_2)/i(R_1) \sim 2$), on en déduit que le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmeda})_2]$, électrogénéré au potentiel R''_1 (voir schéma 3.36.b), est réduit de manière biélectronique au potentiel R_2 . Par analogie avec le précurseur étudié dans la partie précédente, on peut proposer le bilan suivant pour cette réduction:

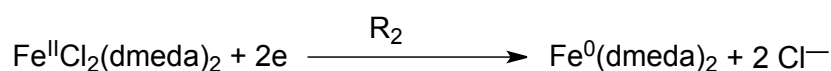


Schéma 3.39

Ainsi, la présence de deux équivalents de dmeda permet, de manière analogue à ce qui avait été présenté pour le système $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]; 2 \text{ phen}\}$, de réduire le précurseur de départ, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ en un complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmeda})_2]$, ce complexe étant réduit à de plus bas potentiels en un complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$. Il est intéressant de noter que les potentiels de formation des deux complexes $[\text{Fe}^0(\text{N,N})_2]$ étudiés en II.2.a ((N,N) = phen) et II.2.b ((N,N) = dmeda) sont assez similaires:

(N,N)	Potentiel de réduction du complexe Fe(II) intermédiaire en complexe $[\text{Fe}^0(\text{N,N})_2]$
phen	-1,67 V (pic R_2 , schéma 3.22)
dmeda	-1,69 V (pic R_2 , schéma 3.36)

Tableau 3.40

Les différents potentiels de pic concernant les complexes étudiés dans cette sous-partie sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

	$E_{p_{ox}}$ (V vs SCE)	$E_{p_{red}}$ (V vs SCE)
$[Fe^{III}Cl_3]$		+0,15 (R ₁); -0,10 (R' ₁)
$[Fe^{III}Cl_2(dmeda)_2]^+$		-0,36 (R'' ₁)
$[Fe^{II}Cl_2(dmeda)_2]$		-1.69 (R ₂)
$[Fe^0]$	-0,49 (O' ₆)	
dmeda	-0,3	

Tableau 3.41: potentiels de pic relevés à la vitesse de 200 mV.s⁻¹

Remarque:

On constate sur le schéma 3.36.b que l'ajout de deux équivalents de dmeda permet d'obtenir un pic de réduction du fer (II) en fer (0) (pic R₂) mieux défini que le palier de réduction à -1,67 V observé dans le schéma 3.36.a (en l'absence de dmeda). Toutefois, le pic O'₆, témoignant de l'adsorption à l'électrode de fer (0) électrogénéré, subsiste même en la présence du ligand dmeda (en étant toutefois atténué après ajout de ce dernier puisqu'on observe une diminution de l'intensité du courant de pic O'₆ entre les voltammogrammes 3.36.a et 3.36.b). On peut donc en conclure que le ligand dmeda est un moins bon stabilisant du fer (0) que ne l'était la phénanthroline puisque, à l'échelle de temps de la voltammétrie, aucune vague d'adsorption n'était observée pour le système précurseur {[Fe^{III}(acac)₃]; phen} (schéma 3.26).

II.2.b.2) Réactivité du complexe électrogénéré $[Fe^0(dmeda)_2]$ en présence d'un halogénure aromatique

L'ajout de bromobenzène (dont le potentiel de réduction a été évalué à $E_p = -2,72$ V par analyse d'un échantillon authentique, voir tableau 3.35) à une solution contenant $[Fe^{III}Cl_3] = 4$ mmol.L⁻¹ et $[dmeda] = 8$ mmol.L⁻¹ conduit à l'apparition d'un nouveau pic de réduction, au potentiel $E_{p(R4)} = -2,40$ V, après la formation de fer (0) par réduction du fer (II) au potentiel R₂. L'intensité de ce pic (voir schéma 3.42) croît avec l'ajout de quantités croissantes de bromobenzène.

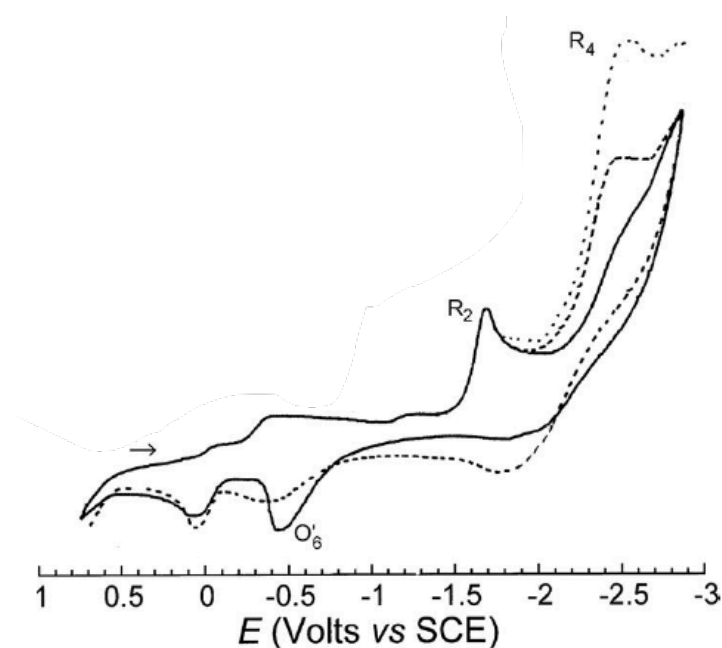


Schéma 3.42: ajout de 1 (—), 2 (---), puis 5 (•••) équivalents de PhBr à une solution contenant $[Fe^{III}Cl_3] = 4$ mmol.L⁻¹ et $[dmeda] = 8$ mmol.L⁻¹; vitesse de balayage: 200 mV.s⁻¹

L'apparition du pic de réduction R_4 caractérise la formation d'une nouvelle espèce moléculaire; de plus, l'absence du pic de réduction du bromobenzène dans un processus catalytique sur les voltammogrammes du schéma 3.42 témoigne de la consommation complète de ce dernier. Ce nouveau pic correspond donc à la réduction d'un produit formé par réaction entre le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ électrogénéré au potentiel R_2 et le bromobenzène.

Comme précédemment, ces observations suggèrent une addition oxydante du complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ sur le dérivé bromé:

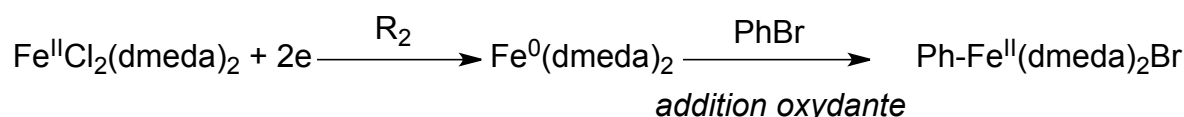


Schéma 3.43

L'arylferrate (II) formé par addition oxydante est lui-même réduit au potentiel R_4 , par analogie avec les complexes $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$ étudiés en II.2.a.4 (schéma 3.44):

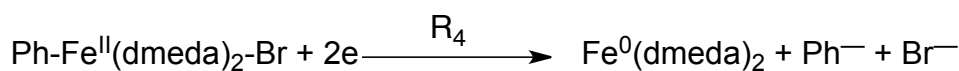


Schéma 3.44

On obtient donc, au potentiel R_4 , la régénération du complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$, lequel peut de nouveau réagir avec une molécule de bromobenzène pour redonner le complexe $[\text{Ph-Fe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$. Ce dernier sera donc réduit à son tour dans la couche de diffusion au potentiel R_4 , ce qui explique que l'intensité de ce pic croisse par ajouts croissants de bromobenzène (on dit alors qu'on a obtenu un *pic catalytique*, puisqu'il consiste en la réduction d'une espèce (ici $[\text{Ph-Fe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$) fournissant une entité qui, par une réaction chimique ultérieure, régénère la même espèce, voir schéma 3.45).

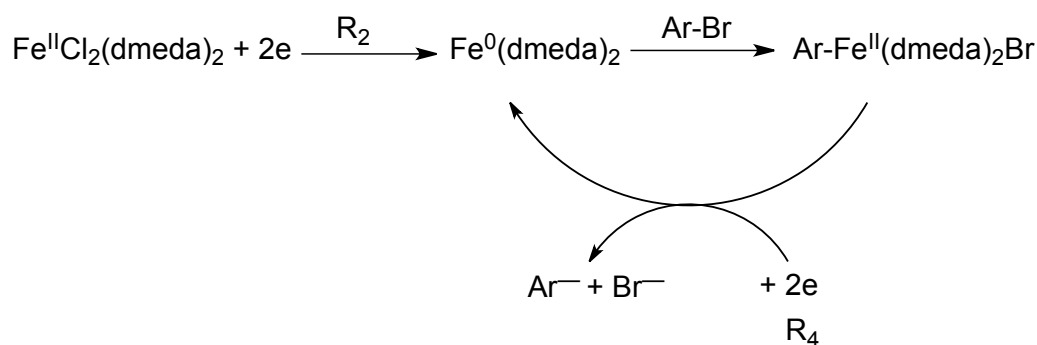


Schéma 3.45

De la même manière que précédemment (voir II.2.a.4), le produit d'addition oxydante du complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ sur différents bromoarènes a été caractérisé par voltammétrie cyclique grâce à des expériences d'électrolyses selon un protocole correspondant à la méthode 2 décrite dans le paragraphe II.2.a.4.

Le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ a été accumulé par électrolyse au potentiel R_2 (-1,7 V) d'une solution contenant $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3] = 4,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{dmeda}] = 9,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, puis une quantité stœchiométrique de bromoarène $[\text{ArBr}] = 4,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ a été ajoutée. Le catholyte a ensuite été analysé par voltammétrie cyclique et a présenté un pic de réduction R_4 aux potentiels donnés dans le tableau ci-dessous (tableau 3.46). Ce pic correspond à la réduction des arylferrates (II) obtenus par addition

oxydante du complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ électrogénéré sur le bromoarène. De plus, une analyse par spectrométrie de masse du contenu de la cellule a permis de mettre en évidence différents fragments portant le motif Ar-Fe, témoignant de l'activation de la liaison C-Br du substrat initial.

Halogénure aromatique Ar-X	Potentiel de réduction de Ar-X (R_4)	Potentiel de réduction du complexe $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$ (R_4)	Méthode de préparation du complexe $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$	Caractérisation du complexe $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$ (*)
PhBr	-2,72	-2,40	2	VC; ESI(+)-MS
<i>p</i> -MePhBr	-2,79	-2,49	2	VC; ESI(-)-MS

Tableau 3.46

Les fragments caractérisés en ESI-MS sont les suivants:

- Complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$:
 $m/z = 436$ $[\text{PhFe}(\text{dmeda})_2,4\text{MeOH}]^+$; 405 $[\text{PhFe}(\text{dmeda})_2,3\text{MeOH}]^+$; 374 $[\text{PhFe}(\text{dmeda})_2,2\text{MeOH}]^+$
- Complexe $[\textit{p}\text{-MePhFe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$:
 $m/z = 235$ $[\textit{p}\text{-MePhFe}^{\text{II}}(\text{dmeda})]^-$

II.2.c) Etude théorique de la réaction d'addition oxydante à partir des deux précurseurs précédents

Afin de corroborer les résultats présentés précédemment, une étude par modélisation DFT de la réactivité des complexes $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ et $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ vis-à-vis du bromobenzène comme substrat modèle choisi a été effectuée. La base atomique 6-31+G(d) a été choisie pour les atomes C, H, N, Br; la base SDD et son pseudopotentiel associé sont utilisés pour la description du métal Fe; la fonctionnelle est l'hybride PBE0 et le solvant DMF a été modélisé par le paramètre PCM.

Les résultats obtenus sont présentés ci-après (schéma 3.47.a pour le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$, schéma 3.47.b pour le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$).

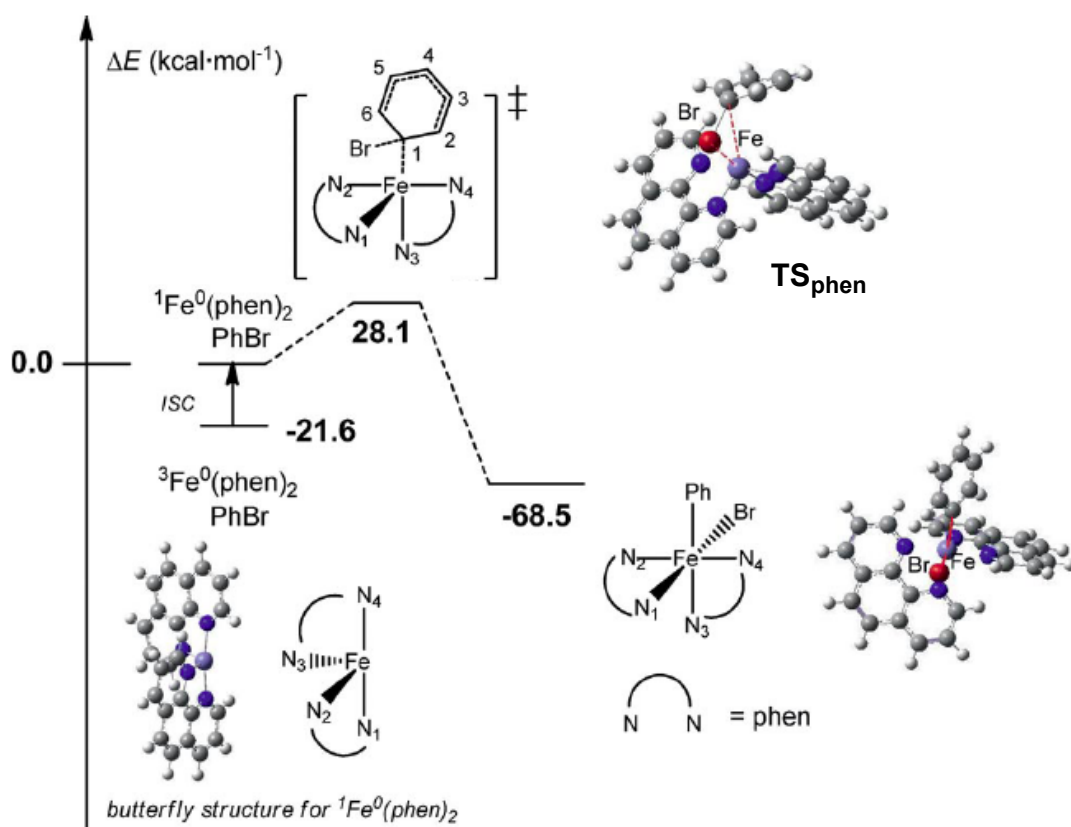


Schéma 3.47.a: schéma réactionnel calculé pour l'addition oxydante du complexe $[Fe^0(phen)_2]$ avec PhBr

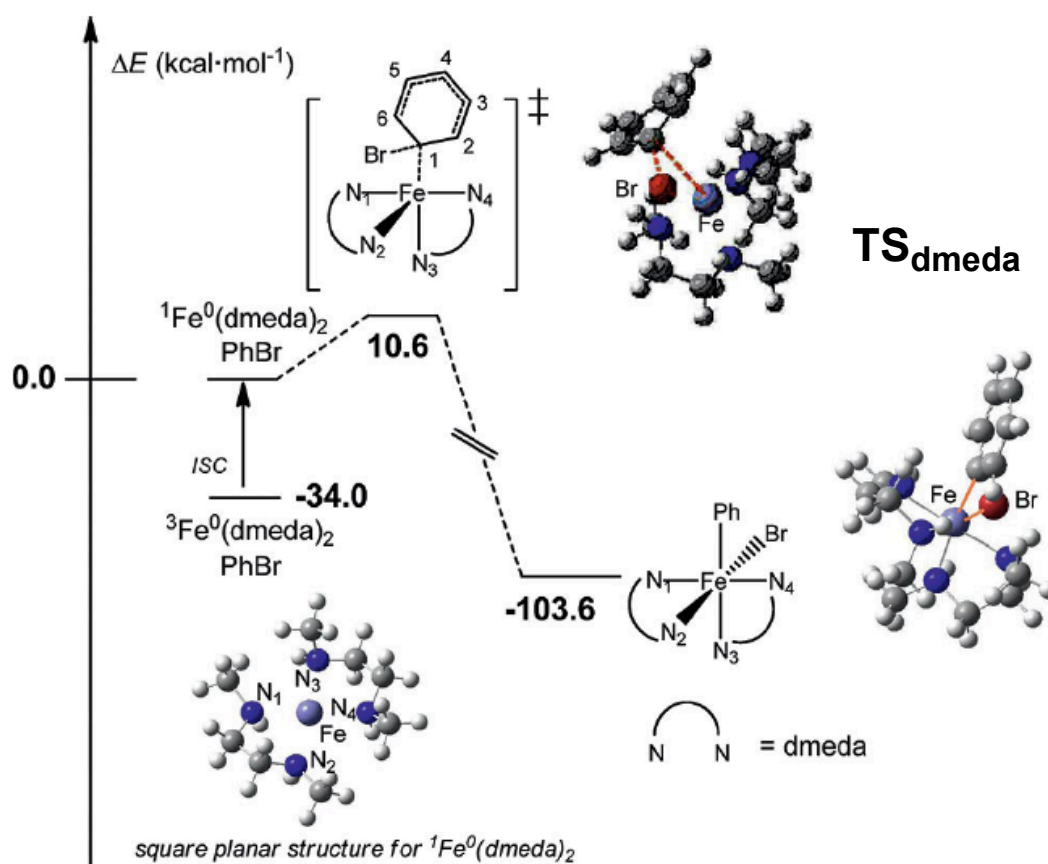


Schéma 3.47.b: schéma réactionnel calculé pour l'addition oxydante du complexe $[Fe^0(dmeda)_2]$ avec PhBr

La première étape commune à ces deux réactions d'addition oxydante consiste en un changement de l'état de spin du complexe de $[\text{Fe}^0(\text{N,N})_2]$ ((N,N) = phen, dmeda). En effet: l'état de spin fondamental du complexe $[\text{Fe}^0(\text{N,N})_2]$ est, dans les deux cas, l'état triplet (ce qui correspond à un centre métallique paramagnétique). Or, l'état fondamental du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{N,N})_2\text{Br}]$ obtenu après addition oxydante est l'état singulet: il est donc nécessaire que le complexe $[\text{Fe}^0(\text{N,N})_2]$ change de spin par un croisement intersystème préalable.¹⁵⁶

L'énergie nécessaire au croisement intersystème a été évaluée à 21,6 kcal.mol⁻¹ pour le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$, et à 34,0 kcal.mol⁻¹ pour le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ (voir schémas 3.47.a et b). Une fois l'état de spin singulet obtenu, le complexe $[\text{Fe}^0(\text{N,N})_2]$ peut former par addition oxydante le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{N,N})_2\text{Br}]$. L'énergie d'activation de la formation de $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$ a été évaluée à 28,1 kcal.mol⁻¹; l'énergie d'activation de la formation de $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$ a quant à elle été évaluée à 10,6 kcal.mol⁻¹.

Ces calculs tendent à montrer que le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ est légèrement plus réactif que le complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ dans la réaction d'addition oxydante sur le bromobenzène (voir tableau 3.48).

Complexe de fer (0)	Energie d'activation globale (ISC + addition oxydante) / kcal.mol ⁻¹
$[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$	49,7
$[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$	44,6

Tableau 3.48

En outre, ces deux réactions d'addition oxydante sont extrêmement favorisées d'un point de vue thermodynamique puisque très exothermiques: elles s'accompagnent en effet d'une stabilisation assez importante après formation des produits dans chacun des cas (tableau 3.49):

Arylfer (II) considéré	Stabilisation des produits par rapport aux réactifs / kcal.mol ⁻¹
$[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$	46,9
$[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$	69,6

Tableau 3.49

Enfin, il est intéressant de s'attarder sur la structure de l'état de transition de l'addition oxydante: dans les deux états de transition modélisés (TS_{phen} et TS_{dmeda} , voir schémas 3.47), une charge positive est portée par l'atome de fer, tandis qu'une charge négative est portée par le cycle aromatique (tableau 3.50).

¹⁵⁶ Comme cela avait été précisé dans le chapitre 2 pour certains complexes de cuivre (III), le croisement intersystème est facilité pour les métaux de transition grâce au couplage spin-orbite.

	TS _{phen}	TS _{dmeda}
Fe	+0,21	+0,21
Br	+0,25	+0,13
(N ₁ ,N ₂)	-0,44	+0,38
(N ₃ ,N ₄)	+0,21	+0,39
Ph	-0,23	-1,12

Tableau 3.50: charges (unité: |e|) portées par différents atomes ou groupes d'atomes des états de transition d'addition oxydante présentés au schéma 3.47.

Ceci tend à montrer que l'état de transition de ces réactions d'addition oxydante n'est pas un mécanisme concerté à trois centres tel que défini dans le chapitre 1 (aucune dispersion de charge n'a lieu dans ce type d'état de transition), mais qu'il se rapproche d'un état de transition de Meisenheimer, observé dans les additions oxydantes de type S_NAr:

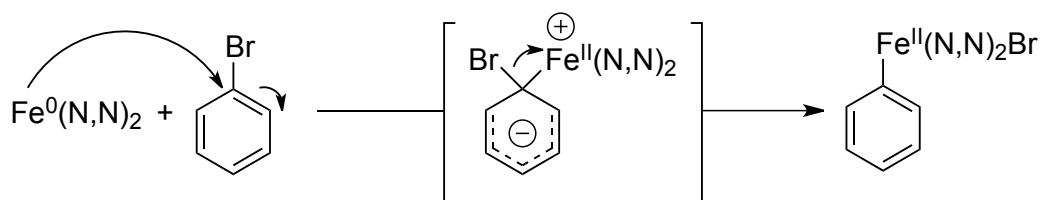


Schéma 3.51

II.3) Etude du système précurseur {sel de fer; ligand} en présence d'un halogénure aromatique et d'un nucléophile azoté

II.3.a) Précurseur: {[Fe^{III}(acac)₃]; phen}

Le précurseur [Fe^{III}(acac)₃] s'est avéré incompatible avec les conditions requises par les réactions de couplage: en effet, la présence d'un nucléophile porteur d'un proton acide (imidazole ou pyrazole par exemple) provoque la protonation des ligands acac⁻ relargués en solution lors du processus de formation du complexe [Fe⁰(phen)₂] (schéma 3.17). L'acétylacétone ainsi formée provoque l'oxydation du complexe [Fe⁰(phen)₂] électrogénéré, rendant incompatible l'existence du catalyseur actif avec le nucléophile.

Ceci peut être observé lors de l'ajout de quantités croissantes d'acétylacétone à une solution contenant [Fe^{III}(acac)₃] = 4 mmol.L⁻¹ et [phen] = 8 mmol.L⁻¹, qui provoque l'augmentation du pic de réduction du complexe [Fe^{II}(acac)₂(phen)] en [Fe⁰(phen)₂]:

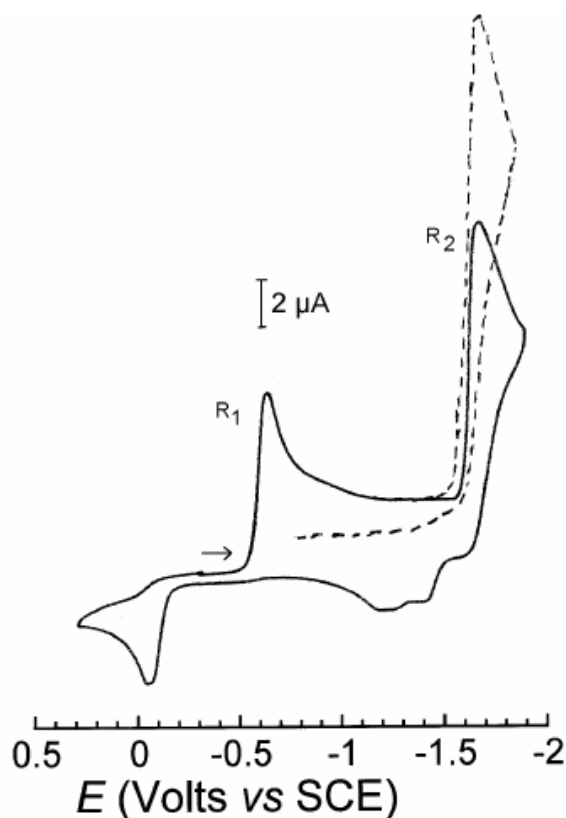


Schéma 3.52: voltammogramme d'une solution contenant $[Fe^{III}(acac)_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[phen] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$ (—); même solution en présence de 20 équiv. d'acétylacétone (---)

On a donc, au potentiel R_2 , formation de l'espèce $[Fe^0(phen)_2]$, qui réagit avec l'acétylacétone et aboutit à la formation d'un complexe de fer (II), lequel est à nouveau réduit en complexe $[Fe^0(phen)_2]$ au potentiel R_2 :¹⁵⁷

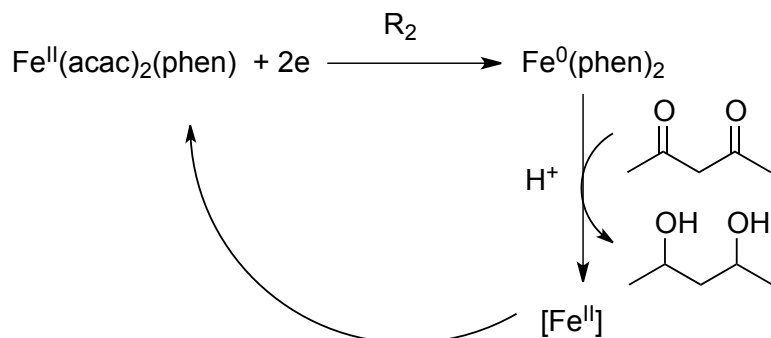


Schéma 3.53

Ainsi, même s'il promeut l'addition oxydante d'un complexe de fer (0) généré *in situ* avec un bromure aromatique, le système précurseur $\{[Fe^{III}(acac)_3]; phen\}$ est inopérant car la formation du catalyseur est incompatible avec la présence d'un nucléophile azoté tel qu'une amine hétérocyclique. Il est donc nécessaire que le sel de fer employé comme précurseur ne contienne aucun ligand dont la forme protonnée soit susceptible d'oxyder le fer (0) électrogénéré.

Pour pallier ce problème et étudier la formation du précurseur $[Fe^0(phen)_2]$, le nucléophile hétérocyclique a été introduit sous forme basique (sel d'imidazolate de sodium).

¹⁵⁷ La réduction de cétones par des complexes métalliques de fer (0) a déjà été reportée; voir notamment l'exemple suivant en série asymétrique: Sonnenberg, J.F.; Coombs, N.; Dube, P.A.; Morris, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5893.

La réduction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ en présence de deux équivalents de phen et d'un excès d'imidazolate de sodium a été étudiée. Le voltammogramme résultant est donné ci-dessous (schéma 3.54):

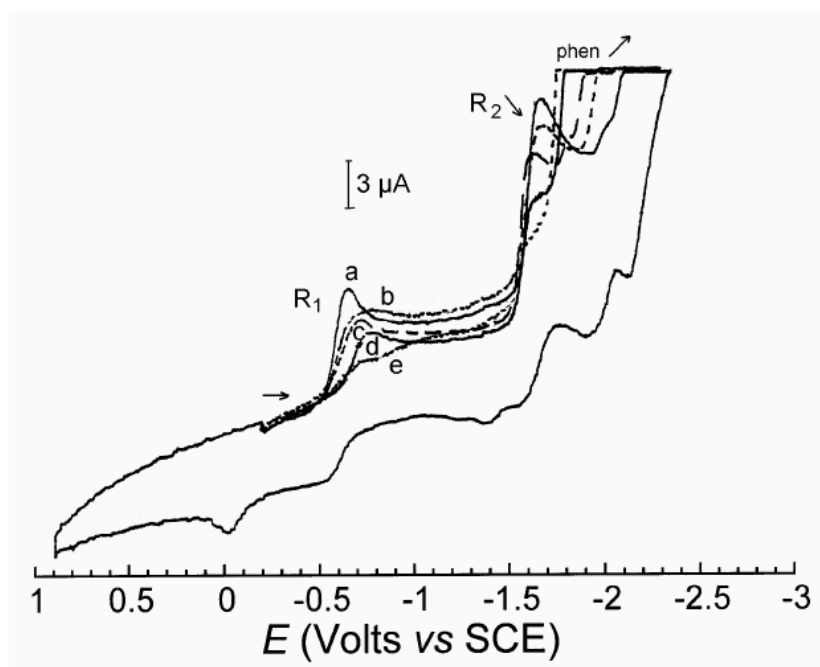


Schéma 3.54: voltammogramme d'une solution contenant $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{phen}] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$; puis 1, 3, 7, et 12 équiv. d'imidazolate de sodium (voltammogrammes «b» à «e»)

On s'aperçoit qu'en présence d'un excès d'imidazolate de sodium, (voltammogramme «e» sur le schéma précédent), aucun pic de réduction n'est observé jusqu'à -2 V, où l'on réduit la phénanthroline. Le pic de réduction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ diminue, de même que le pic de réduction R_2 du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{phen})]$. Le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ et l'imidazolate réagissent donc pour fournir un nouveau complexe qui ne présente aucune électroactivité, la formation du complexe $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ est donc inhibée en présence du nucléophile imidazolate.

II.3.b) Précurseur: $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]; \text{dmeda}\}$

L'interaction du système $\{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]; \text{dmeda}\}$ avec un nucléophile azoté a ensuite été étudiée; ce précurseur de fer (III) ne présente pas de contre-anion dont la forme protonnée pourrait oxyder le fer (0) électrogénéré.

Deux études ont été menées:

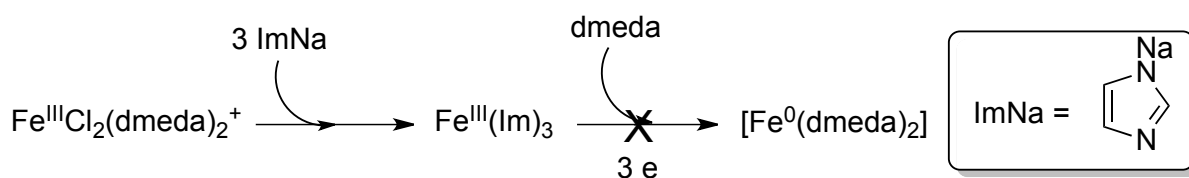
- la formation *in situ* du complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ à partir du mélange réactionnel utilisé dans les réactions de type Bolm (contenant le sel $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$, le ligand dmeda, et un sel d'imidazolate comme nucléophile);
- la réactivité de complexes arylfer (II) synthétisés préalablement par addition oxydante entre le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ électrogénéré et divers haloarènes vis-à-vis de nucléophiles azotés.

II.3.b.1) Etude de la formation *in situ* du complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ à partir du mélange réactionnel

De la même manière que précédemment, le voltammogramme d'une solution contenant le précurseur métallique $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ ($= 4 \text{ mmol.L}^{-1}$) et le ligand $[\text{dmeda}]$ ($= 8 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence d'un excès d'imidazolate de sodium (12 mmol.L^{-1}) ne présente plus aucun pic de réduction dans le domaine d'électroactivité du solvant.¹⁵⁸

L'analyse de la solution par spectrométrie de masse a révélé la présence du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{imidazolate})_3]$ ($m/z = 318$ pour le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{imidazolate})_3(\text{AcOH}, \text{H}^+)]$ révélé en présence d'acétate d'ammonium).

Ainsi, il apparaît que l'affinité des anions des amines hétérocycliques, telles que l'imidazole, pour le fer (III) est suffisamment grande pour permettre la formation d'un complexe «empoisonné» par le nucléophile. Ce complexe étant non réductible en un complexe de fer (0) susceptible de donner une réaction d'addition oxydante, le processus de couplage est inhibé à son commencement (schéma 3.55):



Il apparaît donc impossible de générer *in situ* le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ en milieu basique et en présence du nucléophile: ceci explique pourquoi, lorsque le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ est d'une grande pureté, la réaction de couplage ne se produit pas (tableau 3.3).

Le problème de l'impossibilité de former *in situ* le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ et donc d'amorcer le cycle catalytique par l'addition oxydante de ce complexe sur l'haloarène peut être contourné. Il suffit pour cela d'électrosynthétiser le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ en présence du bromoarène Ar-Br et donc d'accumuler le composé d'insertion $[\text{ArFe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$. Ce dernier peut être ensuite mis en présence du nucléophile et de la base dans les conditions décrites par Bolm.¹³⁷ Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés ci-après.

II.3.b.2) Réactivité de complexes arylfer (II) synthétisés préalablement

L'électrolyse d'une solution contenant $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,5 mmol) associée au ligand $[\text{dmeda}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (1 mmol) en présence d'un excès de bromobenzène ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 5 mmol) a été effectuée au potentiel $R_2 = -1,7 \text{ V}$ (passage de 3,3 F dans l'électrolyseur pour une charge théorique de 3 F). Le complexe $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ électrogénéré réagit *in situ* avec le bromobenzène pour donner $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$.

Le contenu de la cellule est ensuite cannulé sous argon dans un tube de Schlenk contenant le nucléophile (imidazole ou pyrazole, 5 mmol) ainsi que la base (K_3PO_4 , 10 mmol). Le milieu est ensuite chauffé à 130°C pendant 16h.

Aucune trace de produit de couplage n'a été détectée par RMN ^1H ou par spectrométrie de masse.

¹⁵⁸ Les résultats sont similaires lorsque l'on emploie 3 équivalents de nucléophile azoté (imidazole ou pyrazole) et un excès de base (K_3PO_4 , 10 équiv.).

L'expérience a été répétée avec différents halogénures aromatiques, sans que le produit de couplage ne soit détecté (tableau 3.56):

Halogénure aromatique	Rendement en produit de couplage (nucléophile = imidazole)	Rendement en produit de couplage (nucléophile = pyrazole)
PhBr	0 %	0 %
<i>p</i> -MePhBr	0 %	0 %
PhI (*)	0 %	0 %
<i>p</i> -MePhI (*)	0 %	0 %
<i>p</i> -MeOPhI (*)	0 %	0 %

Tableau 3.56: tentatives de réactions de couplage entre divers halogénures aromatiques et une amine hétérocyclique (imidazole ou pyrazole); (*): l'halogénure aromatique a été ajouté après électrosynthèse du complexe $[Fe^0(dmeda)_2]$

Ainsi, même s'il est formé préalablement à partir d'un halogénure aromatique Ar-X, le complexe $[ArFe^{II}(dmeda)_2X]$ ne conduit pas, en présence d'un nucléophile azoté et d'une base, au produit de couplage escompté (schéma 3.57).

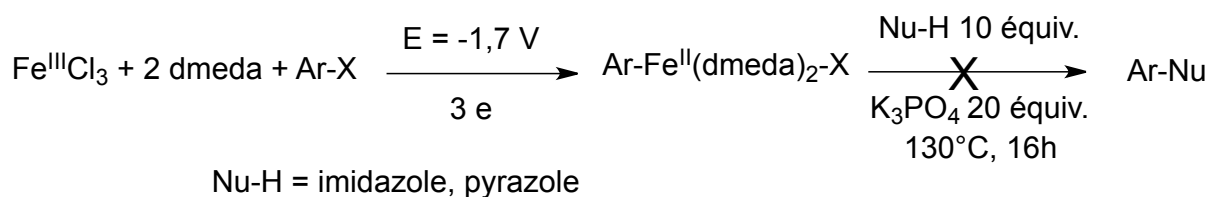


Schéma 3.57

Ceci est confirmé en voltammétrie cyclique: divers complexes $[ArFe^{II}(dmeda)_2X]$ ont été accumulés par électrosynthèse (tableau 3.46); l'ajout d'un excès (quatre équivalents) de nucléophile azoté (imidazole ou pyrazole) en présence d'un excès de base (K_3PO_4 , 4 équivalents) ne donne aucune modification du voltammogramme. Le pic de réduction du composé $[ArFe^{II}(dmeda)_2X]$ demeure inchangé, ce qui témoigne de l'absence de coordination du nucléophile azoté sur le métal (schéma 3.58).

Ces composés n'ont pas de réactivité électrophile:



Schéma 3.58

Ceci les oppose aux composés arylpalladiés de type $[Ar-Pd^{II}L_2-X]$ (où «X» est un halogène) sur lesquels de nombreux nucléophiles Nu-H (azotés ou non) peuvent se coordonner en vue de fournir, en présence d'une base, un composé $[Ar-Pd^{II}L_2-Nu]$, lequel peut ensuite s'engager dans une réaction d'élimination réductrice pour donner le produit de couplage Ar-Nu.

Il a été reporté que des composés diarylfer (II) pouvaient toutefois être obtenus par réaction d'un réactif de Grignard avec un arylfer (II) de type $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{N,N})\text{Br}]$.¹⁵⁹ Ceci montre que les monoarylfer (II) sont susceptibles de réagir avec des nucléophiles plus forts:

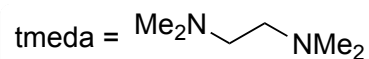
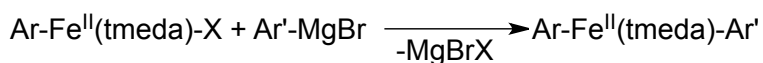


Schéma 3.59

II.4) Réactivité des complexes arylfer (II) comme nucléophiles

Face à l'absence de réactivité électrophile des arylfer (II) précédemment générés, leur réactivité nucléophile a été étudiée dans deux types de réactions: la protonation en milieu acide et la carboxylation.

II.4.a) Protonation des arylfers (II)

Une solution contenant un arylfer (II) $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{N,N})_2\text{Br}]$ ((N,N) = phen ou dmeda) a été obtenue par électrolyse au potentiel de formation du complexe $[\text{Fe}^0(\text{N,N})_2]$ d'une solution contenant $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_3] = 0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$ (X = acac⁻ ou Cl⁻); $[(\text{N,N})] = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{Ar-X}] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

L'hydrolyse acide en conditions douces ($[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) de ces solutions a fourni les résultats suivants:

Ar-X	Précurseur métallique	(N,N)	Potentiel de réduction R ₂ (*)	Arylfer hydrolysé	Rendement en arène Ar-H (par rapport à la quantité initiale de fer)
PhBr	Fe ^{III} Cl ₃	dmeda	-1,7 V	[PhFe ^{II} (dmeda) ₂ Br]	76% (Ar-H = benzène)
<i>p</i> -MePhBr	Fe ^{III} Cl ₃	dmeda	-1,7 V	[<i>p</i> -MePhFe ^{II} (dmeda) ₂ Br]	80% (Ar-H = toluène)
<i>p</i> -MePhBr	Fe ^{III} (acac) ₃	phen	-1,7 V	[<i>p</i> -MePhFe ^{II} (phen) ₂ Br]	70% (Ar-H = toluène)

Tableau 3.60: (*)voir schémas 3.26 ($[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$) et 3.36 ($[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$)

¹⁵⁹ Noda, D.; Sunada, Y.; Hatakeyama, M.; Nakamura, H.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6078

Cette expérience rend compte du caractère basique de l'arylfer (schéma 3.61): il est en effet possible de protonner facilement la liaison C-Fe, contrairement à des arylmétaux moins basiques comme par exemple les composés de type [Ar-Pd-X] (où «X» est un halogène), qui ne présentent aucun caractère basique au sens de Bronsted.

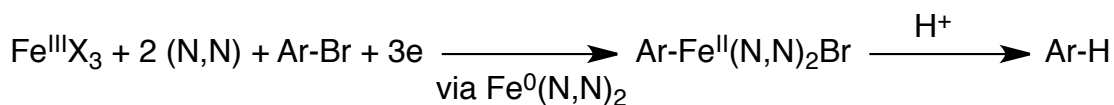


Schéma 3.61: protonation d'arylfers (II) électrogénérés ((N,N) = phen ou dmeda)

II.4.b) Carboxylation des arylfers (II)

L'arylfer [*p*-MeOPh-Fe^{II}(phen)₂Br] a été généré par électrolyse d'une solution contenant [Fe^{III}(acac)₃] = 0,05 mmol.L⁻¹; [phen] = 0,1 mmol.L⁻¹ et *p*-MeOPhBr = 0,5 mmol.L⁻¹ au potentiel de formation du complexe [Fe⁰(phen)₂] (R₂ = -1,7 V; voir schéma 3.36), sous un bullage de dioxyde de carbone.

Après traitement acide du catholyte, l'acide *para*-anisique a été isolé, avec un rendement de 80 % par rapport à la quantité de fer utilisée. Ceci montre que l'arylfer électrogénéré a, dans un processus non catalytique, réagi sur le dioxyde de carbone par une réaction d'attaque nucléophile (schéma 3.62):

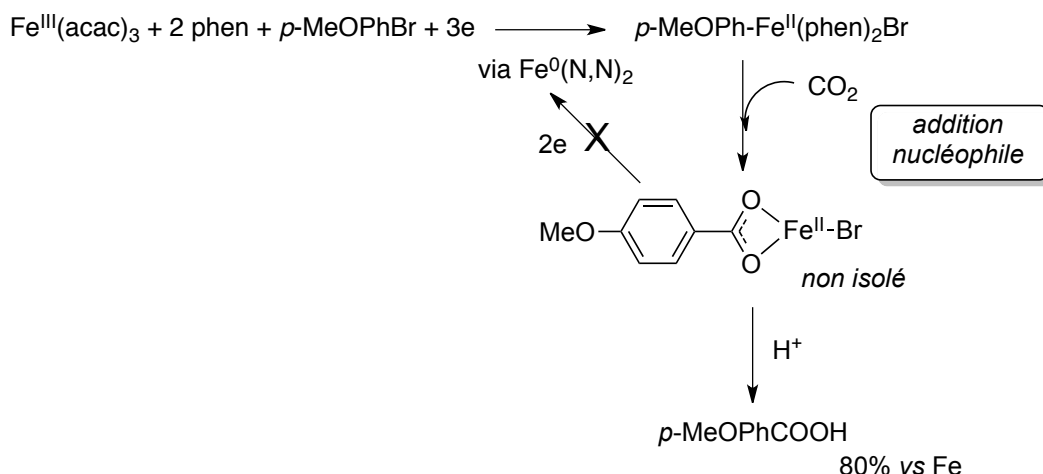


Schéma 3.62: Carboxylation d'un arylfer électrogénéré

Remarque: afin de rendre ce processus catalytique, il serait intéressant de déterminer quel est le potentiel de réduction du carboxylate de fer (II) intermédiaire. En effectuant l'électrolyse à ce potentiel de réduction (plus négatif que R₂), il serait possible de régénérer du fer (0) au fur et à mesure du processus. Le fer (0) régénéré pourrait de nouveau permettre la formation de l'arylfer nucléophile par addition oxydante sur le bromoarène, et relancer le processus de carboxylation ainsi rendu catalytique.

Cet exemple de carboxylation d'un arylfer (II) est un autre exemple de réactivité nucléophile de ces composés. Une analyse théorique de la réactivité des arylfers comme nucléophiles est présentée ci-dessous.

II.4.c) Remarques théoriques

Il est intéressant de comparer la densité électronique portée par le cycle aromatique des composés $[\text{Ph-Fe}^{\text{II}}(\text{N,N})_2\text{Br}]$ précédemment étudiés avec celle d'autres arylmétaux possédant des réactivités bien distinctes, comme PhMgBr , PhZnBr , et *cis*- $[\text{Ph-Pd}^{\text{II}}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}]$.¹⁶⁰ En effet, PhMgBr et PhZnBr possèdent une réactivité nucléophile intrinsèque, tandis que le composé palladié *cis*- $[\text{Ph-Pd}^{\text{II}}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}]$ n'en possède pas (pas de carboxylation du cycle aromatique au contact du dioxyde de carbone, ni de protonation en milieu acide par exemple).

Les résultats suivants sont obtenus par DFT et sont donnés ci-dessous (tableau 3.63):

Arylmétal modélisé	Solvant modélisé / technique	Charge portée par le cycle aromatique (unité: e)
$\text{PhMgBr} \cdot 2\text{THF}$	THF / microsolvatation	-0,768
$\text{PhZnBr} \cdot 2\text{THF}$	THF / microsolvatation	-0,591
<i>cis</i> - $[\text{Ph-Fe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$	DMF / PCM	-0,509
<i>cis</i> - $[\text{Ph-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$	DMF / PCM	-0,398
<i>cis</i> - $[\text{Ph-Pd}^{\text{II}}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}]$	DMF / PCM	-0,278

Tableau 3.63: charge portée par le noyau aromatique de divers arylmétaux; bases utilisées: 6-31+G(d) (C, H, O, N, P, Br); SDD (base et pseudopotentiel) pour les métaux (Fe, Mg, Zn, Pd).

On s'aperçoit que la charge portée par le cycle aromatique des arylfers (II) étudiés ici est du même ordre de grandeur que la charge portée par le groupe phényle dans l'organozincique PhZnBr pour le complexe $[\text{Ph-Fe}^{\text{II}}(\text{dmeda})_2\text{Br}]$ et, dans une moindre mesure, pour le complexe $[\text{Ph-Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Br}]$ (on retrouve ici l'ordre de réactivité prévu par les séries spectrochimiques: le ligand phen, pour un métal donné, est moins donneur que le ligand dmeda). De ce point de vue, ces arylfers (II) s'apparentent davantage à des organométaux nucléophiles.

En outre, cette répartition de charge donne un début d'explication à l'absence d'élimination réductrice constatée dans des diarylfers (II) stables, isolés par Knochel.¹⁶¹ De tels composés semblent ainsi se comporter comme des organométaux nucléophiles réagissant sur des iodures aliphatiques; ils sont de surcroît incapables de fournir un produit de couplage par réaction d'élimination réductrice:

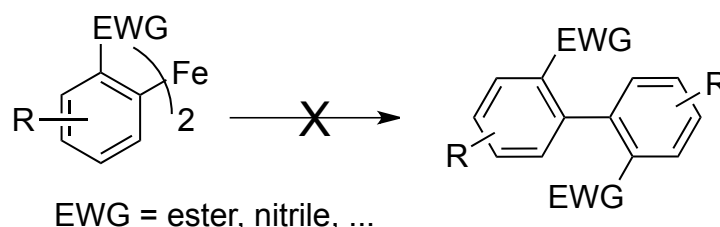


Schéma 3.64: diarylfers (II) stables isolés par Knochel

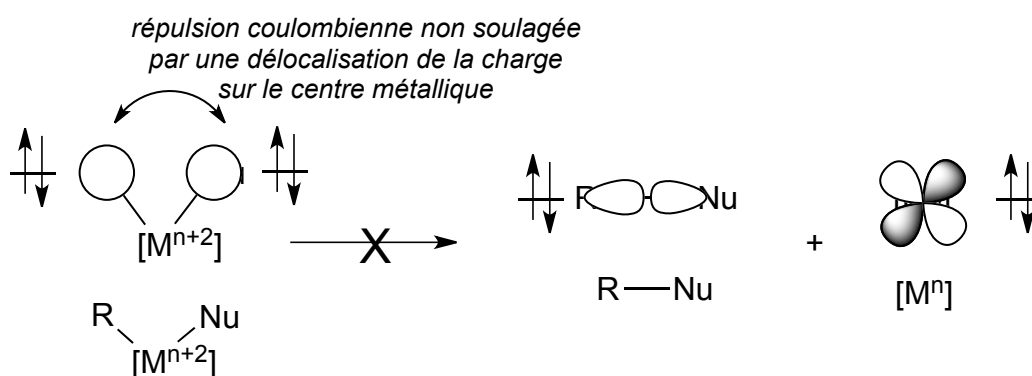
En effet, la polarisation très importante de la liaison C-Fe rend assez difficile un processus d'élimination réductrice. D'un point de vue orbitalaire (voir chapitre 1, schéma 1.20), la

¹⁶⁰ Pour une utilisation du complexe *cis*- $[\text{Ph-Pd}^{\text{II}}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}]$ comme précurseur de complexes cationiques dans les réactions de Heck, voir notamment Kawataka, F.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 654.

¹⁶¹ Wunderlich, S.H.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9717

formation d'une molécule «R-Nu» via une élimination réductrice à partir d'un précurseur métallique «R-[M]-Nu» requiert une polarisation modérée des liaisons R-[M] et Nu-[M] de telle sorte que l'état de transition à trois centres, dans lequel la liaison R-Nu a commencé à se former et le métal à se réduire, puisse se former facilement.

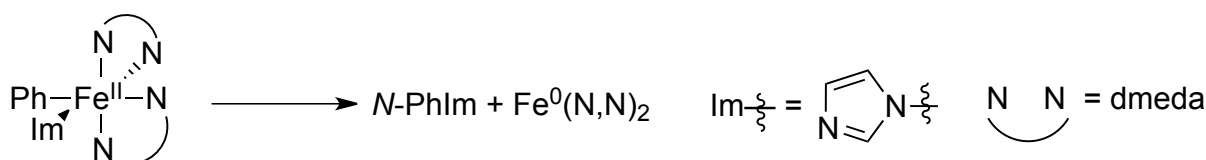
La trop grande polarisation de la liaison C-Fe (ou N-Fe comme on le verra ci-dessous) ne permet pas d'obtenir l'état de transition à trois centres présenté au schéma 1.20 du chapitre 1: la quasi-absence de développement des orbitales occupées décrivant les liaisons C-Fe sur le centre métallique conduit en effet à l'impossibilité de transférer au métal les deux électrons qu'il est supposé récupérer lors de la réaction d'élimination réductrice. Ainsi, toute diminution de l'angle (R[M]Nu) aboutit à une interaction coulombienne défavorable entre les deux orbitales peuplées localisées sur les centres «R» et «Nu» sans que deux électrons soient transférés au métal, ce qui bloque le processus d'élimination réductrice (schéma 3.65):



En d'autres termes, les composés arylfer (II) sont trop nucléophiles pour pouvoir servir de plate-forme à des réactions d'élimination réductrice, et a fortiori des réactions de couplage croisé.

Cette réactivité est également observée pour des composés à forte tendance nucléophile comme les réactifs de Grignard (les organomagnésiens symétriques R-Mg-R ne formant par exemple pas de produit de couplage R₂ par élimination réductrice) pour lesquels la liaison C-Mg est extrêmement polarisée, ou encore des réactifs comme les organozinciques (tableau 3.63). En revanche, des arylpalladiens [Ar-Pd^{II}L₂-Nu] dont la liaison C-Pd est peu polarisée sont d'excellentes plate-formes pour réaliser des couplages croisés faisant intervenir une réaction d'élimination réductrice.

Afin d'illustrer ce phénomène, le processus d'élimination réductrice qui suit a été modélisé:



Il s'agit du processus d'élimination réductrice qui se produirait si le complexe [Ph-Fe^{II}(dmeda)₂Br] dont l'étude a été effectuée ci-dessus échangeait un ligand bromure avec un ligand imidazolate, étape préalable à l'élimination réductrice d'une molécule de N-phénylimidazole.

Malheureusement, aucun état de transition viable n'a pu être obtenu par modélisation. Toutefois, il apparaît que les produits de cette élimination réductrice (le complexe [Fe⁰(dmeda)₂] et la N-phénylimidazole) sont déstabilisés de 68,2 kcal.mol⁻¹ par rapport aux réactifs (schéma 3.67).

L'énergie d'activation de ce processus d'élimination réductrice est donc au minimum de $68,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui le rend difficilement atteignable dans des conditions thermiques habituelles.

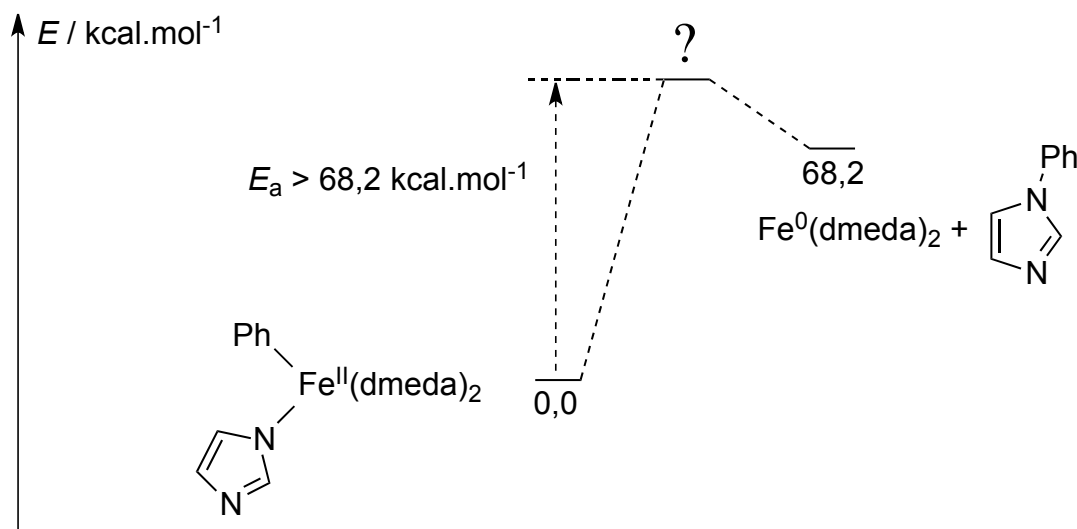


Schéma 3.67

Ceci illustre d'un point de vue théorique la relative stabilité de composés portant un motif «Ar-Fe^{II}-Nu» (où «Nu» est un nucléophile azoté) vis-à-vis d'une réaction d'élimination réductrice de la molécule Ar-Nu, et donc l'inaptitude de ce type de systèmes aux réactions de couplage croisé.

III) Conclusion:

Nous avons donc montré que les précurseurs de fer (III) ([FeCl₃], [Fe(acac)₃]) utilisés dans le couplage C-N et associés à des ligands datifs (N,N) (phen ou dmeda par exemple) peuvent être réduits électrochimiquement en complexes de type [Fe⁰(N,N)₂]. Ces derniers réagissent par addition oxydante, jamais caractérisée jusqu'alors, avec des dérivés halogénés Ar-X tels que les bromoarènes ou les iodoarènes.

Néanmoins, ces complexes [Fe⁰(N,N)₂] ne peuvent être formés *in situ* en présence d'un nucléophile azoté du fait de la grande affinité du fer (III) pour l'azote. Ceci aboutit à un empoisonnement du catalyseur et à la formation de complexes entre le fer (III) et le nucléophile. Ces complexes étant non réductibles en fer (0), aucune activation des haloarènes par addition oxydante ne peut avoir lieu, d'où une inhibition du processus de couplage croisé.

De plus, les composés arylfer (II) formés après addition oxydante (notés [ArFe^{II}(N,N)₂X]) n'aboutissent pas à la formation d'un produit de couplage lorsqu'ils sont mis en présence d'un nucléophile azoté et d'une base. Ceci est dû à la réactivité nucléophile intrinsèque de ces arylfers (II): la grande polarité de la liaison C-Fe présente dans ces molécules les rend nucléophiles, capables de réagir avec des électrophiles comme CO₂ ou H⁺ pour donner des acides carboxyliques ou des arènes.

En outre, la polarité de la liaison C-Fe inhibe le processus d'élimination réductrice dans des substrats de type [Ar-Fe^{II}-Nu] (où «Nu» est par exemple un nucléophile azoté ou un autre groupe aryle).

Cette étude tend à montrer que les composés arylfer (II) de type $[\text{Ar-Fe}^{\text{II}}(\text{N,N})_2\text{Br}]$ ((N,N) = phen ou dmeda) ont une réactivité semblable à celle des organozinciques ou des réactifs de Grignard: uniquement nucléophiles, ils ne peuvent donc pas intervenir dans la formation de produits de couplage par une séquence catalytique de type «addition oxydante - coordination du nucléophile - élimination réductrice» comme c'est le cas par exemple pour les dérivés du palladium.

Il apparaît donc à la suite de cette étude que les systèmes utilisés dans les couplages initialement décrits par Bolm ne sont pas aptes à catalyser de telles réactions de carboamination. A ce titre, il semble donc que ce soient bien des impuretés présentes dans les catalyseurs employés originellement (impuretés cuivreuses par exemple) qui sont à l'origine de l'activité catalytique qui avait été reportée.

Une suite possible de cette étude serait d'étudier un spectre plus larges de ligands qui pourraient modifier les propriétés électroniques du fer présent dans les arylfers (II) afin de promouvoir les réactions d'élimination réductrice (ligands fortement accepteurs par exemple). Il serait également très intéressant d'étudier des systèmes co-catalytiques où des arylfers (II) pourraient avoir un rôle éventuel (notamment des systèmes à base de complexes de fer et de cuivre, voir référence 141 dans ce chapitre).

Etude mécanistique d'un couplage de Kochi entre un réactif de Grignard et un halogénure d'aryle.

I. Etat de l'art du couplage C-C catalysé par des complexes du fer.¹⁶²

I.1) Découverte et développements.

I.1.a) Premiers travaux (~ 1970-1980)

La possibilité de former des liaisons C-C par couplage entre un organométal et un dérivé halogéné en utilisant la catalyse au fer a été découverte par Kochi au début des années 1970. Ces travaux montrent que l'utilisation de sels de fer (III) permet d'effectuer le couplage entre le bromure de méthylmagnésium et divers bromures vinyliques avec de très bons rendements et une excellente rétention de configuration:¹⁶³

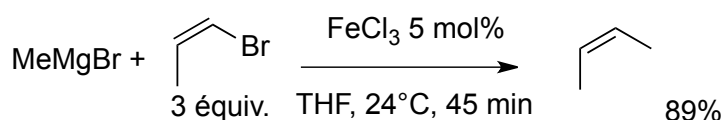


Schéma 4.1: premier couplage de Kochi

Les temps de mélange entre le sel de fer (III) et le réactif de Grignard utilisés dans cette méthodologie sont par ailleurs extrêmement courts, des temps de mélange plus longs entre ces deux réactifs avant ajout du dérivé bromé aboutissant à une inhibition de la réaction (chute du rendement pour la plupart des sels de fer (III) utilisés). Kochi formule l'hypothèse que pour des temps de mélange longs (> 15 min), les espèces obtenues après réduction du fer (III) par le réactif de Grignard se désactivent par agrégation.

Il est en effet connu depuis les années 1940 grâce aux travaux de Kharasch que les réactifs de Grignard réduisent facilement les sels des métaux de transition (notamment des sels de Co(II)), ce qui aboutit à l'homocouplage de l'organométal.¹⁶⁴

Kochi observe par ailleurs deux types de comportements selon que le réactif de Grignard employé possède un atome d'hydrogène β -éliminable ou non: lorsque ce n'est pas le cas (schéma 4.2.a), le produit d'homocouplage de l'organométal est observé comme produit majoritaire. En revanche, les réactifs de Grignard possédant un atome d'hydrogène β -éliminable n'aboutissent pas à la formation du produit d'homocouplage (schéma 4.2.b).

¹⁶² Revue: voir Czaplik, W.M.; Meyer, M.; Cvengros, J.; von Wangelin, A.J. *ChemSusChem*, **2009**, 2, 396

¹⁶³ Tamura, M.; Kochi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1487

¹⁶⁴ Kharasch, M. S.; Reinmuth, O. *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*; Prentice Hall: New York, **1954**; Kharasch, M. S.; Fields, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2316; Kharasch, M. S.; Nudenberg, W.; Archer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 495

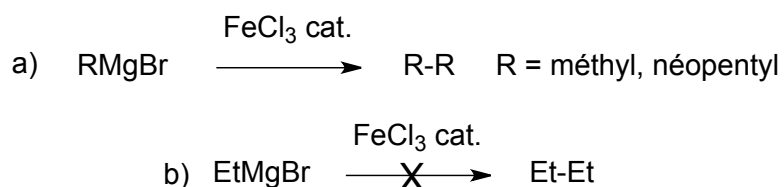


Schéma 4.2: importance de la nature du réactif de Grignard dans le processus d'homocouplage

La stéréospécificité de cette réaction a été en outre rapidement mise en évidence. L'utilisation de catalyseurs à base de fer permet une rétention de la configuration des bromures vinyliques employés lorsque le partenaire nucléophile est un réactif de Grignard (voir schéma 4.1), ou un organolithien (schéma 4.3.a),¹⁶⁵ palliant ainsi les défauts de certains catalyseurs à base de cobalt ou d'argent. De même, les alkylmagnésiens mixtes secondaires se couplent sans se réarranger et avec rétention de configuration de la double liaison C=C (schéma 4.3.b):

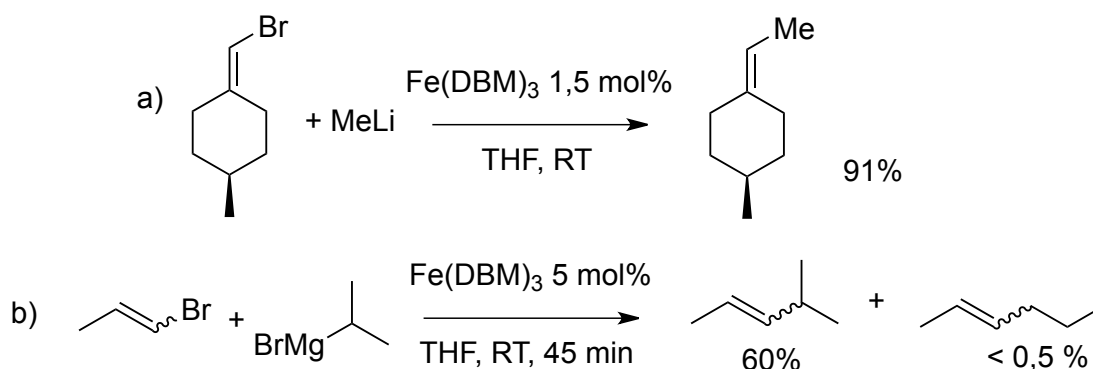


Schéma 4.3: stéréospécificité du couplage C-C ferrocatalysé

Une isomérisation partielle *Z-E* du produit de couplage est néanmoins observée dans le cas des bromures vinyliques de configuration *Z*, face à des réactifs de Grignard stériquement encombrés.¹⁶⁶

I.1.b) Extension de la méthodologie de Kochi et développements

I.1.b.1) cas du couplage entre un réactif de Grignard et un électrophile vinylique ou aromatique

◆ I.1.b.1.i) réactivité des substrats électrophiles $C_{sp^2}-X$

La méthodologie de Kochi a été étendue par Cahiez¹⁶⁷ et Fürstner dans les années 2000¹⁶⁸ à une large gamme d'halogénures d'aryle ou d'halogénures hétérocycliques; la réactivité des triflates et des tosylates aromatiques a également été étudiée.

¹⁶⁵ Walborsky, H.M. et al. *J. Org. Chem.* **1981**, **46**, 5074

¹⁶⁶ Kochi, J.K. *J. Org. Chem.* **1976**, **41**, 599; Molander, G.A. *Tet. Lett.* **1983**, **24**, 5449

¹⁶⁷ Cahiez, G.; Avedissian, H. *Synthesis*, **1998**, 1199

¹⁶⁸ a) Fürstner, A.; Leitner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, **41**, 609; b) Scheiper, B.; Glorius, F.; Leitner, A.; Fürstner, A.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, **101**, 11960; c) Fürstner, A.; Leitner, A.; Mendez, M.; Krause, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, **124**, 13856; d) Seidel, G.; Laurich, D.; Fürstner, A. *J. Org. Chem.* **2004**, **69**, 3950

Il a été notamment montré que l'utilisation de la NMP comme co-solvant du THF (dans des proportions allant de 10% à 90%) permettait d'éviter d'avoir à utiliser de larges quantités du substrat électrophile halogéné pour mener à bien le couplage:¹⁶⁹

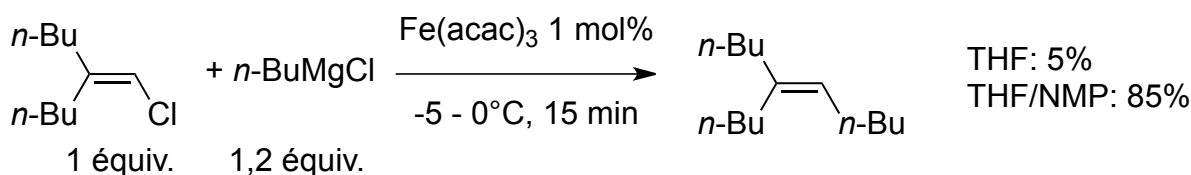


Schéma 4.4: rôle de la NMP comme co-solvant

Fürstner a par ailleurs montré que les substrats aromatiques les plus réactifs dans ce type de couplage étaient les hétérocycles chlorés ou les chlorures d'aryles appauvris (comme les esters de l'acide 4-chlorobenzoïque par exemple): l'utilisation de bromures ou de iodures aromatiques conduit bien souvent à la réduction de ces derniers et à l'homocouplage du réactif de Grignard.^{168c} Ces résultats sont également valables lorsque le réactif de Grignard utilisé est aromatique (couplage aryl-aryl).

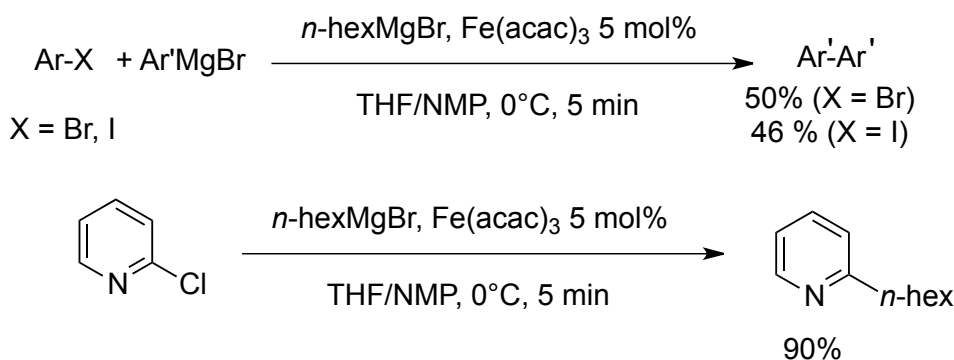


Schéma 4.5: réactivité des divers haloarènes étudiés par Fürstner

De nombreux protocoles ont ainsi été développés, notamment afin de pouvoir utiliser la plus large gamme de réactifs de Grignard (arylmagnésiens, alkylmagnésiens possédant un hydrogène éliminable ou non).¹⁷⁰

Un système catalytique spécifique «ligand-free» de l'activation des dérivés de l'ortho-chlorostyrène a également été mis en place par von Wangelin;¹⁷¹ ce système possède l'avantage de pouvoir activer les liaisons C-Cl de composés aromatiques non appauvris comme c'était le cas dans les couplages décrits précédemment:

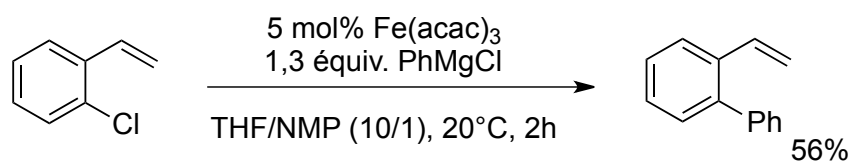


Schéma 4.6: activation de l'ortho-chlorostyrène par von Wangelin

¹⁶⁹ Cahiez, G. *Synlett*. **2001**, 1901

¹⁷⁰ voir entre autres: a) Quintin, J.; Franck, X.; Hocquemiller, R.; Figadère, B. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 3547; b) Korn, T.J.; Cahiez, G.; Knochel, P. *Synlett*, **2003**, 1892; c) Scheiper, B.; Bonnekessel, M.; Krause, H.; Fürstner, A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3943; d) Nagano, T.; Hayashi, T. *Org. Lett.*, **2005**, 7, 491.

¹⁷¹ Gülak, S.; von Wangelin, A.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1357

D'un point de vue mécanistique, l'auteur suppose qu'une complexation décisive entre la double liaison C=C vinylique du substrat et le fer favorise le déroulement de la réaction, laquelle fait intervenir une migration haptotropique du métal vers la liaison C-Cl (schéma 4.7).

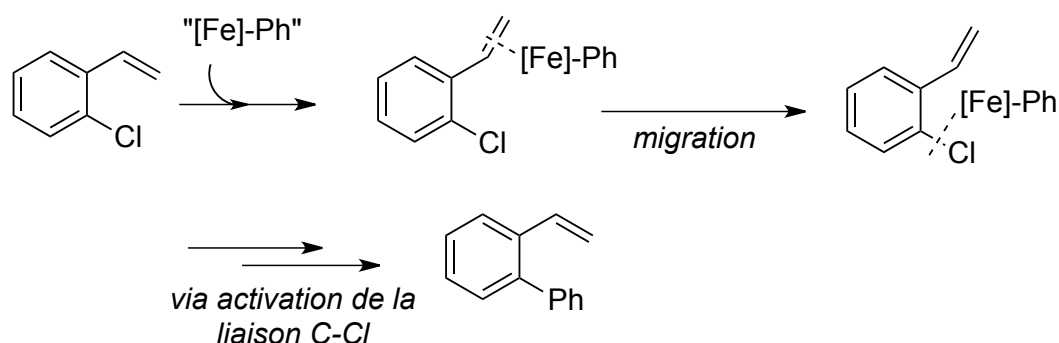


Schéma 4.7: mécanisme d'activation de von Wangelin des orthochlorostyrènes

Ceci limite le champ d'application de ce système aux dérivés de type orthochlorostyrène, les dérivés de type 3-chlorostyrènes et 4-chlorostyrènes n'aboutissant à la formation du produit de couplage que sous forme de traces. Ce phénomène d'ortho-activation d'haloarènes avait déjà été reporté en 1989 par Pridgen, sur des dérivés de la benzaldimine.¹⁷²

Enfin, il est également possible de réaliser un couplage aryl-aryl par homocouplage du réactif de Grignard utilisé. Cahiez a quant à lui développé un protocole d'homocouplage oxydatif de réactifs de Grignard portant un carbone fonctionnel sp^2 ou sp , catalysé par le fer (III) en présence d'oxygène comme oxydant:¹⁷³

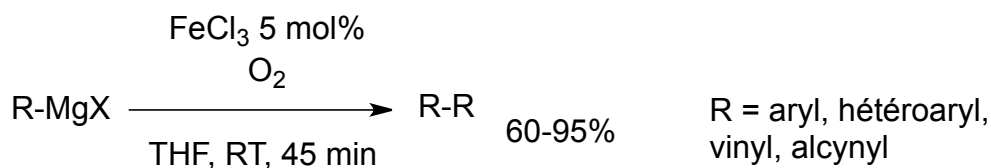


Schéma 4.8: homocouplage oxydant de Cahiez

◆ I.1.b.1.ii) suppression du produit d'homocouplage

La réaction d'homocouplage du réactif de Grignard employé, catalysée par le sel de fer utilisé comme précurseur, est parfois loin d'être négligeable et peut obliger à utiliser un excès d'organométal.^{168c}

Plusieurs possibilités ont été examinées pour supprimer la réaction parasite d'homocouplage du réactif de Grignard.

Puisque la formation du produit d'homocouplage semble reliée à la formation de complexes basse-valence du fer consécutifs à l'utilisation d'organométaux trop réducteurs, Knochel a proposé en 2005 l'utilisation d'organocupromagnésiens de potentiel réducteur plus faible, générés *in situ* comme nucléophiles:¹⁷⁴

¹⁷² Pridgen, L.N.; Snyder, L.; Prol, J. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1523

¹⁷³ Cahiez, G.; Moyeux, A.; Buendia, J.; Duplais, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 13788

¹⁷⁴ Samountzis, I.; Lin, W.; Kofin, C.C.; Despotopoulou, C.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1654

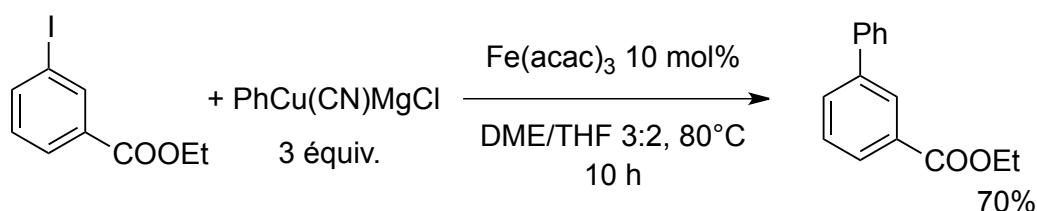


Schéma 4.9: utilisation de cuprates comme nucléophiles par Knochel

La méthode de Knochel possède l'avantage d'être applicable à de nombreux substrats (chloro-, bromo-, ou iodoarènes); l'utilisation de diarylzinciques, moins réducteurs que les cupromagnésiens, ne donne pas de réaction de couplage dans ces conditions.

Une autre méthode de suppression du produit d'homocouplage a été proposée par Nakamura¹⁷⁵ et consiste en l'utilisation de fluorure de fer (III) associé avec un ligand de type NHC. Dans un premier temps, le complexe actif de fer est préparé par réduction de FeF_3 par EtMgBr en présence du ligand NHC, puis les partenaires du couplage (chloroarène et halogénure d'arylmagnésium) sont ajoutés (schéma 4.10):

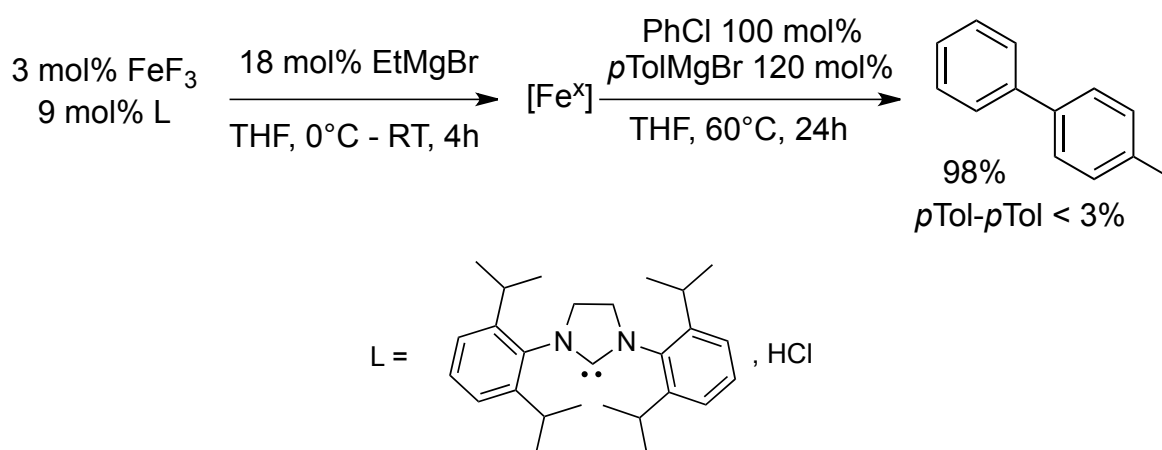


Schéma 4.10: suppression de l'homocouplage dans les conditions de Nakamura

Une interprétation possible à la suppression du produit d'homocouplage via cette méthode est que les ions fluorures se complexent au fer, évitant ainsi la possibilité de former des complexes désactivés de bas degré d'oxydation entre le réactif de Grignard et le fer.

1.1.b.2) cas du couplage entre un réactif de Grignard et un halogénure d'alkyle

La principale difficulté de réaliser le couplage entre un réactif de Grignard et un halogénure d'alkyle est de contourner le risque de β -élimination (lorsqu'elle existe).

C'est pour cette raison que les premiers couplages de ce type sur des haloalcanes utilisent essentiellement des substrats où la β -élimination est bloquée. C'est notamment le cas sur cet exemple où la réaction de couplage est plus rapide que la formation d'un cyclobutène, assez lente du fait de la tension de cycle:¹⁷⁶

¹⁷⁵ Hatakeyama, T; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9844

¹⁷⁶ Brinker, U.H. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 882

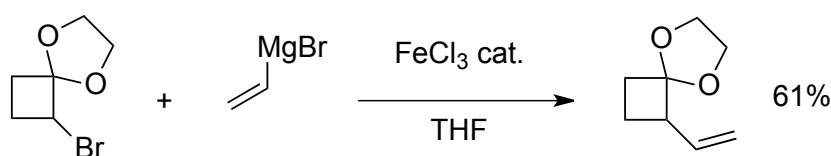
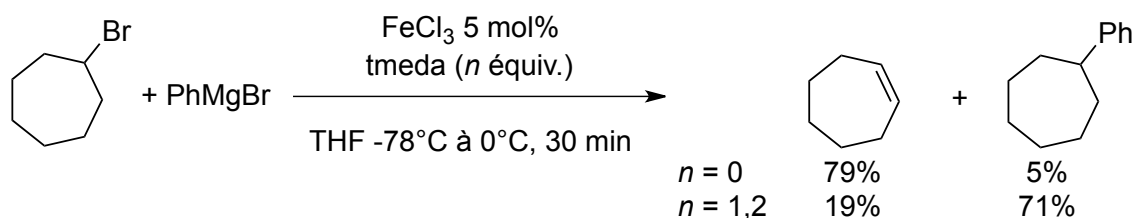


Schéma 4.11: vinylation de dérivés du cyclobutane

En 2004, Nakamura montre que l'ajout d'une quantité surstœchiométrique d'une diamine complexante telle que la tmeda (tétraméthyléthylènediamine) permet d'obtenir sélectivement le produit de couplage entre un halogénure d'arylmagnésium et un bromoalcane cyclique:¹⁷⁷

Schéma 4.12: suppression du produit de β -élimination sur le bromocycloheptane par Nakamura

Le groupe de Cahiez a permis une bonne amélioration du système catalytique proposé par Nakamura, permettant de réduire notamment la quantité de tmeda nécessaire en utilisant le précurseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$, en présence ou non d'un complexant comme la HMTA (hexaméthylènetétramine, voir schéma 4.13.a). L'efficacité du complexe $(\text{FeCl}_3)_2 \cdot (\text{tmeda})_3$ a également été prouvée pour ce type de couplage (schéma 4.13.b).¹⁷⁸

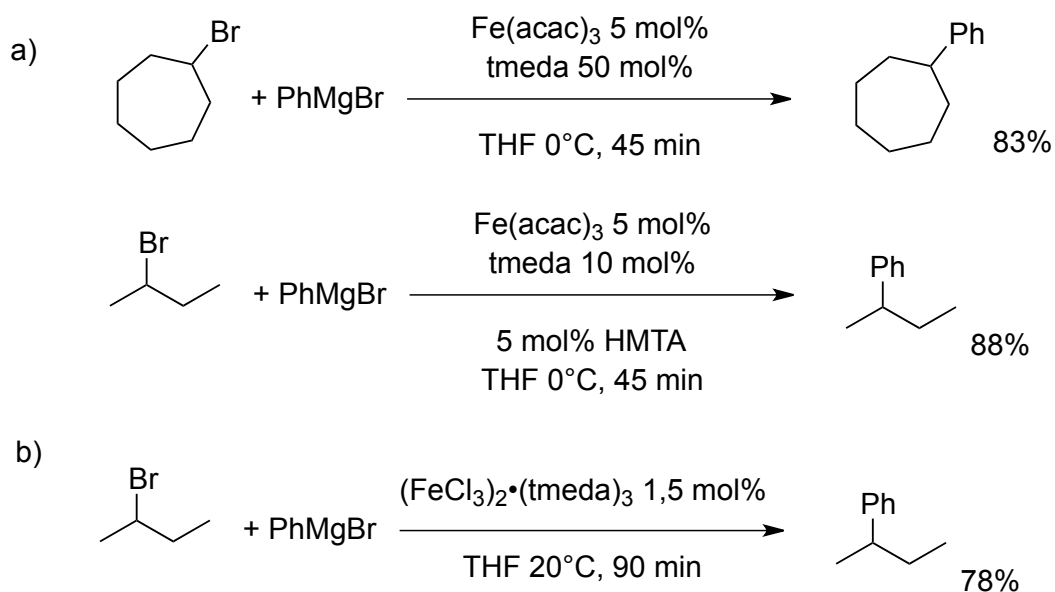


Schéma 4.13: amélioration du couplage aryl-alkyl par Cahiez

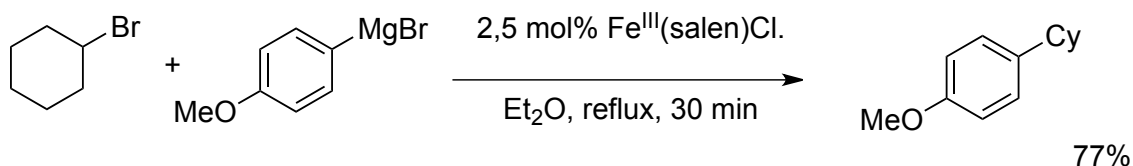
Le système $\{\text{FeCl}_3 ; \text{tmeda}\}$ a lui aussi été utilisé par Cossy entre des réactifs de Grignard vinyliques et divers bromo- et iodoalcane (cycliques ou non). Encore une fois, les temps de mélange et la nécessité d'ajouter lentement l'organométal à la solution contenant le précurseur de fer semblent être cruciaux pour éviter la formation d'agrégats désactivés.¹⁷⁹

¹⁷⁷ Nakamura, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686

¹⁷⁸ Cahiez, G.; Habiak, V.; Duplais, C.; Moyeux, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4364.

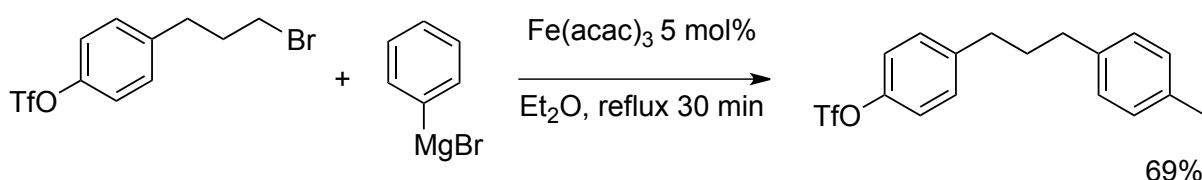
¹⁷⁹ Guérinot, A.; Reymond, S.; Cossy, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6521

Des systèmes catalytiques où le fer est complexé par le ligand salen ont eux aussi montré leur efficacité dans ce couplage aryl-alkyl.¹⁸⁰

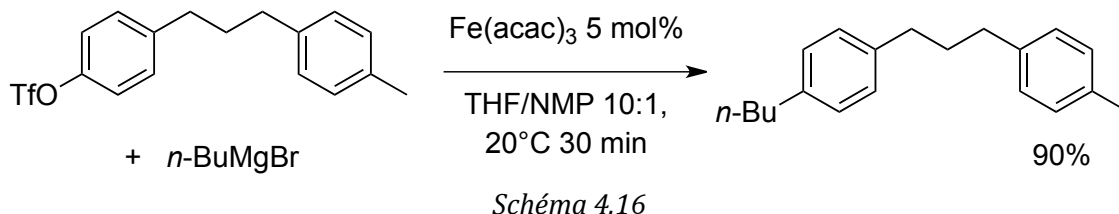


Les mêmes auteurs ont par ailleurs démontré la haute efficacité du précurseur FeCl_3 lorsqu'il est associé à des ligands NHC ou à des diphosphines.¹⁸¹

Enfin, il est intéressant de citer le système développé par Hayashi, qui permet d'effectuer un couplage aryl-alkyl sélectif, et tolérant de triflates aromatiques.¹⁸²



Les triflates aromatiques, spectateurs dans le couplage précédent, peuvent à leur tour être activés dans les conditions de Fürstner précédemment décrites (schéma 4.16).¹⁸²



1.1.b.3) choix du système réducteur

Plusieurs organométaux peuvent être utilisés comme partenaires nucléophiles, et donc comme réducteurs du précurseur de fer, dans ces couplages. Fürstner a notamment prouvé que la méthodologie décrite au schéma 4.5 pouvait être étendue à des organométaux nucléophiles tels que les trialkylzincates, ou encore plusieurs type d'organomanganèses.^{168c}

¹⁸⁰ Bedford, R.B.; Bruce, D.W.; Frost, R.M.; Goodby, J.W.; Hird, M. *Chem. Commun.*, **2004**, 2822

¹⁸¹ Bedford, R.B.; Betham, M.; Bruce, D.W.; Danopoulos, A.A.; Frost, R.M.; Goodby, J.W.; Hird, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1104

¹⁸² Le choix du solvant est crucial: là où l'utilisation de l'éther diéthylique permet de limiter la formation du produit de β -élimination, l'utilisation du THF associé ou non à la NMP promeut au contraire cette réaction; voir Nagano, T.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1297.

Nakamura a lui-même mis au point un protocole de couplage entre un halogénure d'alkyle et un organozincique, catalysé par le système $\{\text{FeCl}_3, \text{tmeda}\}$.¹⁸³

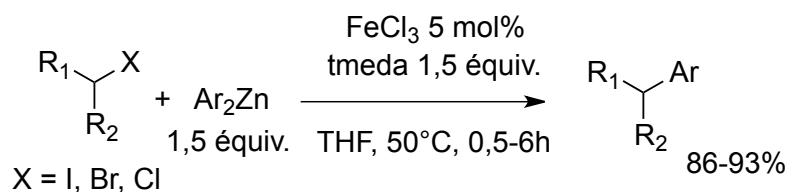


Schéma 4.17: utilisation de diarylzincs comme nucléophiles par Nakamura

Le lithium métallique a été particulièrement étudié comme réducteur de précurseurs du fer (II) ou du fer (III), autant d'un point de vue synthétique que mécanistique. En effet, Jonas a montré en 1979 que le noyau fer (II) du ferrocène pouvait être réduit par le lithium métallique sous atmosphère d'éthylène en un complexe de fer, qui est formellement au degré (-II).¹⁸⁴

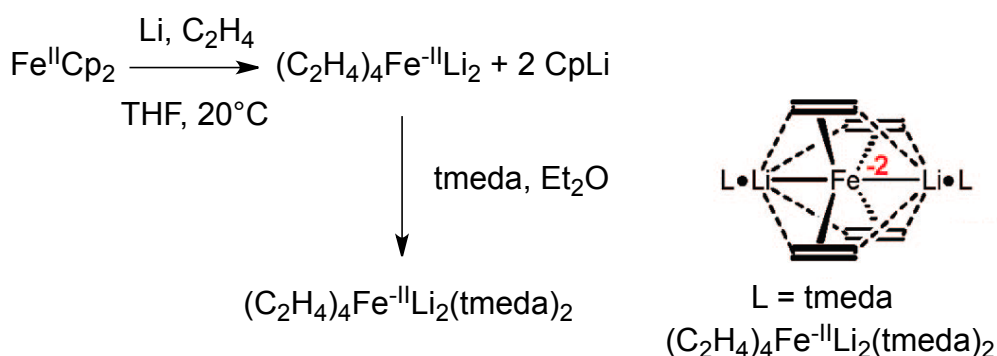


Schéma 4.18: complexe de fer (-II) de Jonas

Fürstner a, dans les années 2000, longuement étudié la réactivité du complexe de Jonas dans diverses réactions de couplage croisé. Il a ainsi montré que ce complexe était capable de catalyser des réactions de couplage entre des réactifs de Grignard aromatiques et des électrophiles aliphatiques, cette méthodologie tolérant de nombreuses fonctions organiques (schéma 4.19).¹⁸⁵

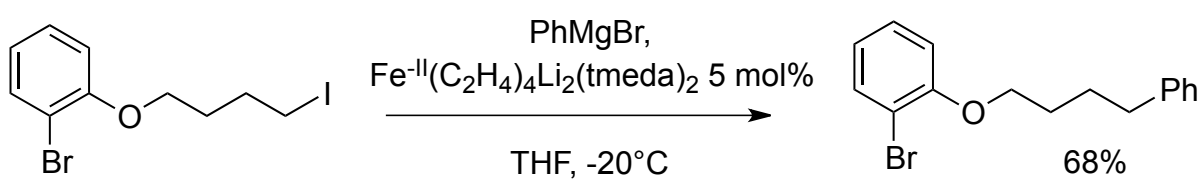


Schéma 4.19: couplage aryl-alkyl catalysé par le complexe de Jonas et développé par Fürstner

¹⁸³ Nakamura, M.; Ito, S.; Matsuo, K.; Nakamura, E. *Synlett* **2005**, 1794 et Ito, S.; Fujiwara, Y.-I.; Nakamura, E.; Nakamura, M. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4306; voir également pour l'utilisation de zinciques comme nucléophiles dans les couplages C-C ferrocatalysés: Cahiez, G.; Foulgoc, L.; Moyeux, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2969.

¹⁸⁴ Jonas, K.; Schieferstein, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 549; Jonas, K.; Schieferstein, L.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 550

¹⁸⁵ a) Fürstner, A.; Martin, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955; b) Fürstner, A.; Martin, R.; Krause, H.; Seidel, G.; Goddard, R.; Lehmann, C.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773; voir également pour une utilisation du complexe de Jonas dans des réactions d'Alder-ène catalytiques: Fürstner, A.; Martin, R.; Majima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12236.

I.1.b.4) autres électrophiles possibles

Les méthodologies détaillées ci-dessus ont été appliquées à un bon nombre d'autres substrats électrophiles qui ne seront pas détaillés ici. On peut par exemple citer le développement de couplages S_N2 ou $S_N'2$ sur des dérivés allyliques par von Wangelin,¹⁸⁶ ou encore la formation contrôlée de cétones à partir de chlorures d'acyle.¹⁸⁷

I.2) Etudes mécanistiques

I.2.a) Cas où le nucléophile est un organométal possédant un hydrogène β -éliminable

I.2.a.1) Degré d'oxydation de l'espèce active

Les organométaux possédant un atome d'hydrogène en position β de la liaison carbone-métal revêtent un statut particulier en chimie de coordination puisqu'ils peuvent aboutir par transmétallation à des espèces qui sont souvent le siège de réactions de β -élimination d'hydrure.

Un mécanisme faisant intervenir un complexe où le fer est au degré d'oxydation (-II) obtenu par réduction du précurseur de fer (II) ou de fer (III) est proposé par Fürstner dans le cas où le réducteur utilisé est un réactif de Grignard aliphatique et possédant un atome d'hydrogène éliminable (schéma 4.20):^{185 b}

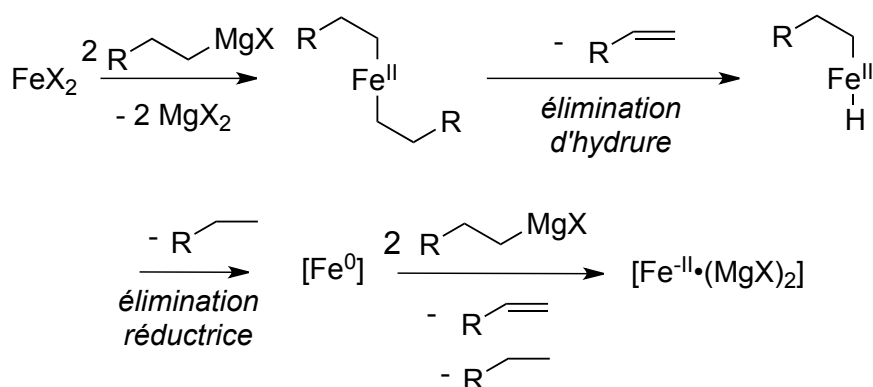


Schéma 4.20: mécanisme d'activation par β -élimination d'hydrure

Ce mécanisme rend compte de la formation des oléfines qui résultent de la β -élimination d'hydrure, comme cela est reporté par Kochi lors de l'utilisation du système $\{\text{FeCl}_3, \text{EtMgBr}\}$.¹⁶³ Toutefois, aucun complexe similaire au complexe de Jonas, synthétisé par réduction d'un sel de fer avec du lithium (schéma 4.18), n'a été isolé en utilisant un organométal comme réducteur. La proposition de Fürstner s'appuie sur les résultats obtenus quelques années auparavant par

¹⁸⁶ Mayer, M.; Czaplik, W.M.; von Wangelin, A.J. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2147; voir également Hashmi A.S.K.; Szeimies, G. *Chem. Ber.* **1994**, 127.

¹⁸⁷ voir entre autres: Cason, J.; Reist, E.J.; *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1668; Cason, J.; Kraus, K.W. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1772; Fiandanese, V.; Marchese, G.; Martina, V.; Ronzini, L. *Tet. Lett.* **1984**, 25, 4805.

Schwickardi et Bogdanovic, qui ont mis en évidence la formation d'un «inorganomagnésien» de formule générique $[\text{Fe}^{\text{II}}\cdot(\text{MgBr})_2]_n$ dans les conditions suivantes:¹⁸⁸

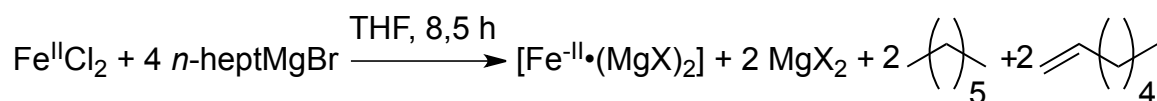


Schéma 4.21: réduction en fer (-II) selon Schwickardi et Bogdanovic

Le dégagement d'oléfine au cours de cette réaction témoigne en outre de l'importance de l'existence d'un atome d'hydrogène en position β de l'organométal, l'oléfine étant produit par β -élimination d'hydrure comme cela a été détaillé précédemment.

Il est important de noter que les conditions utilisées par Schwickardi et Bogdanovic diffèrent des conditions de couplage employées par Fürstner. En effet, dans le premier cas, un large excès de magnésium métallique Mg^0 est employé, de telle sorte que le complexe de fer obtenu par réaction du réactif de Grignard créé *in situ* avec FeCl_2 coexiste avec cet excès de réducteur (schéma 4.22.a). En revanche, dans les réactions de couplage décrites par Fürstner, aucun excès de magnésium métallique (ou de lithium) n'est employé (schéma 4.22.b), de telle sorte que le seul réducteur présent est ici le réactif de Grignard.

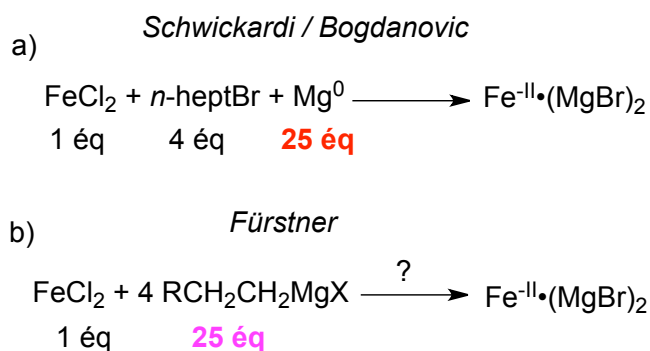


Schéma 4.22: conditions de réduction de Schwickardi-Bogdanovic (a) et de Fürstner (b).

Schwickardi et Bogdanovic décrivent notamment le rôle important du réducteur employé ici. Il est reporté qu'en l'absence de bromure d'alcane aliphatique, la poudre de magnésium employée réduit le précurseur FeCl_2 en un complexe inorganique contenant un atome de fer réduit au degré (-I):

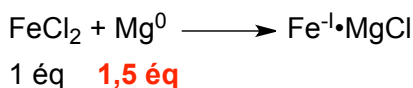


Schéma 4.23

Ceci atteste de la possibilité d'une réduction préalable du précurseur FeCl_2 par le magnésium métallique et non par le réactif de Grignard.

Ainsi, les conditions opératoires permettant d'obtenir en synthèse le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\cdot(\text{MgBr})_2]_n$ ne sont pas exactement les mêmes que les conditions utilisées dans les réactions de couplage croisé étudiées ici.

¹⁸⁸ Bogdanovic, B.; Schwickardi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4610; voir également les références citées dans cet article.

Il a été également reporté par de Vries que l'action d'un excès «modéré» du réactif de Grignard EtMgBr (3 équivalents) sur le sel FeCl₃ aboutissait à la formation de fer (0) métallique, agrégé sous forme de nanoparticules:¹⁸⁹

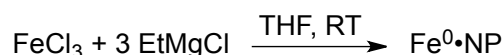


Schéma 4.24: synthèse de nanoparticules de fer selon de Vries

Le comportement de telles nanoparticules a été étudié par Fürstner pour un système analogue. Il a été montré que des particules de fer métallique au degré (0), générées par réduction de FeCl₃ par le potassium, ne donnaient aucune réaction de couplage croisé avec les substrats usuels et qu'elles se redissolvaient par addition d'un excès de *n*-C₁₄H₂₉MgBr, pour donner cette fois une entité permettant d'effectuer le couplage croisé souhaité après addition du substrat (schéma 4.25):^{168c}

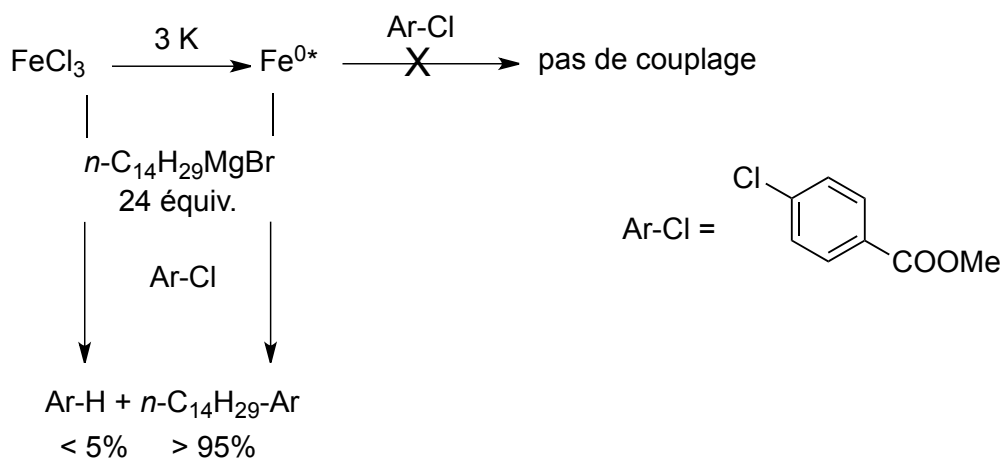


Schéma 4.25

L'explication proposée par Fürstner est que le réactif de Grignard ajouté provoque la réduction des nanoparticules en un complexe contenant le fer au degré d'oxydation (-II) (voir schéma 4.25).

Toutefois, il est également possible, comme on le verra plus loin, que les nanoparticules agrégées se redissolvent pour donner un ate-complexe, anionique, de fer (0).

Comme on peut le constater, la nature exacte du degré d'oxydation de l'élément fer contenu dans catalyseur, dans le cas où le réducteur utilisé est un réactif de Grignard possédant ou non un hydrogène éliminable, n'est pas connue rigoureusement et est encore sujet à débats.

Les mécanismes d'action postulés de ces deux familles de complexes sont reportés ci-après.

1.2.a.2) Mécanisme d'action

Dans l'hypothèse où le complexe formé après réduction du fer par l'organométal est un complexe de fer (-II), le mécanisme suivant est proposé par Fürstner, et fait intervenir une séquence «addition oxydante / transmétallation / élimination réductrice», dont le système catalytique est le couple Fe⁰/Fe^{-II}:^{168c}

¹⁸⁹ Rangheard, C.; de Juliàn Fernández, C.; Phua, P.-H.; Hoorn, J.; Lefort, L.; de Vries, J.G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8464

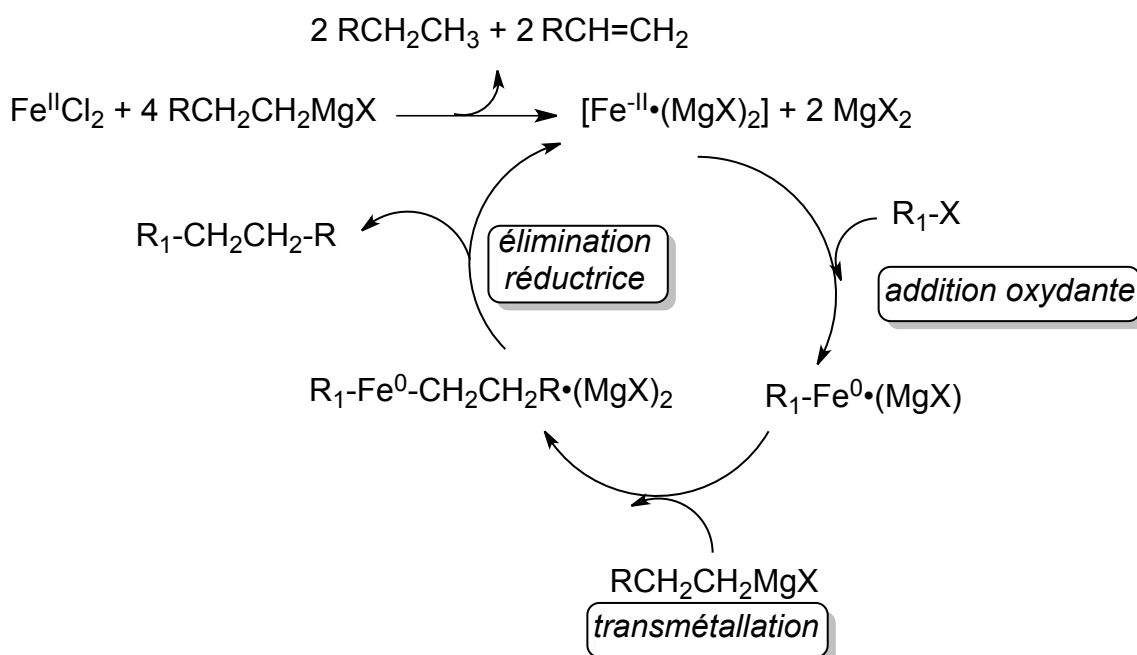


Schéma 4.26: mécanisme de Fürstner faisant intervenir le couple rédox Fe(0) / Fe(-II)

Remarque:

Il s'agit d'un mécanisme assez analogue à celui observé dans le cas de l'utilisation du réactif de Collman, $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4$, autre complexe de fer (-II), qui donne facilement des réactions d'addition oxydante sur des halogénures aromatiques aboutissant à une réaction de carbonylation de ces derniers.¹⁹⁰

Fürstner a également montré¹⁹¹ que le complexe de fer (-II) de Jonas (schéma 4.18) donnait lieu à la formation de produits de cyclisation typiques des processus radicalaires:

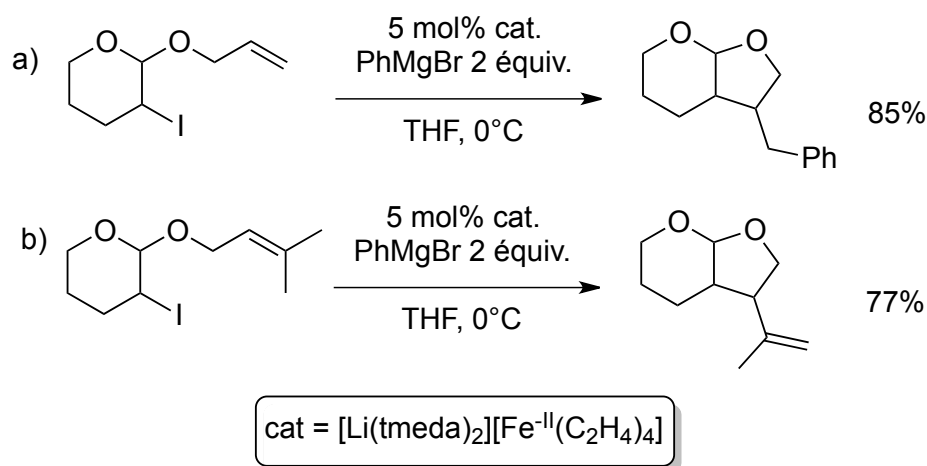


Schéma 4.27: catalyse de couplage C-C par le complexe de Jonas

La possibilité d'activations radicalaires par les complexes de fer (-II) n'est donc a priori pas à exclure. Toutefois, dans le cas général, leur génération *in situ* n'est pas non plus prouvée dans le cas où l'organométal utilisé dans le couplage est un réactif de Grignard aromatique.

¹⁹⁰ Collman, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342.

¹⁹¹ Martin, R.; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955

Dans le cas de substrats halogénés aliphatiques, divers produits typiquement observés dans les cyclisations radicalaires sont observés par Oshima (schéma 4.28): un mécanisme radicalaire ne semble donc pas exclu; en revanche, la nature chimique du catalyseur (en particulier son degré d'oxydation) n'est pas précisée dans ces travaux.¹⁹²

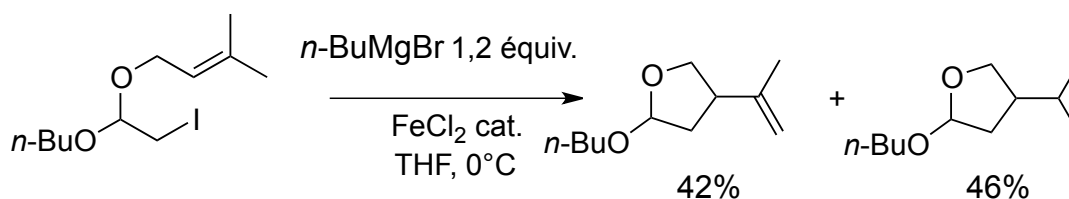
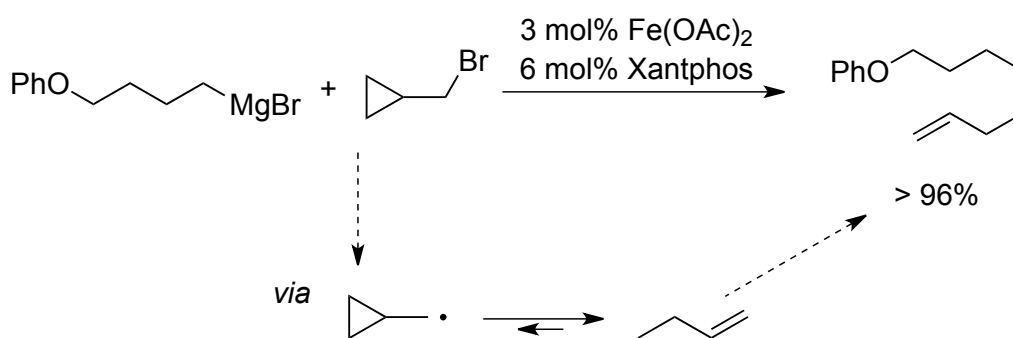


Schéma 4.28: cyclisations selon Oshima

De m\u00eame, divers produits de couplage radicalaire, comme par exemple cette ouverture de cyclopropyle, sont observ\u00e9s par Chai dans le syst\u00e8me suivant:¹⁹³



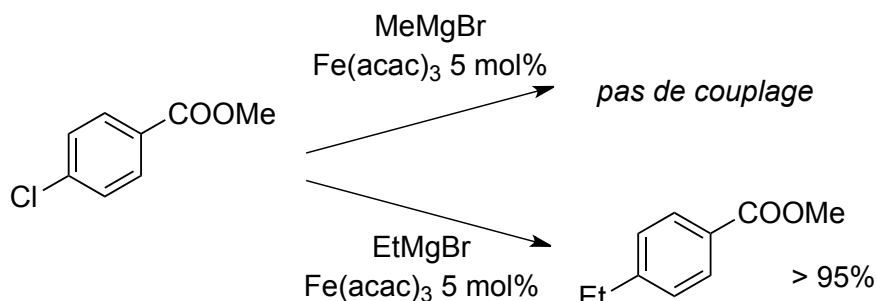
Sch\u00e9ma 4.29: ouverture radicalaire de cyclopropyles par Chai

1.2.b) Cas o\u00f9 le nucl\u00e9ophile est un organom\u00e9tal ne poss\u00e9dant pas un hydrog\u00e8ne β -\u00e9liminable

Dans cette partie, la r\u00e9activit\u00e9 des organomagn\u00e9siens mixtes et des organolithiens est plus particuli\u00e8rement \u00e9tudi\u00e9e.

1.2.b.1) R\u00e9activit\u00e9 des organom\u00e9taux m\u00e9thyliques:

F\u00fcstner a report\u00e9 la diff\u00e9rence totale de r\u00e9activit\u00e9 entre MeMgBr et EtMgBr vis-\u00e0-vis de certains substrats dans les conditions du couplage aryl-alkyl.^{168a,c,d}

Sch\u00e9ma 4.30: diff\u00e9rence de r\u00e9activit\u00e9 entre des r\u00e9actifs de Grignard aliphatiques pouvant β -\u00e9liminer ou non un hydrure

¹⁹² Hayashi, Y.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Tet. Lett.* **1998**, 39, 66

¹⁹³ Chai, C.L.L. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1015.

MeMgBr, qui est un nucléophile employable dans les conditions de Kochi (schéma 4.1), ne semble donc pas activer le fer de la même manière, puisqu'il est inefficace dans les conditions de Fürstner.

En revanche, l'action du méthyllithium sur les chlorures de fer (II) et (III) fournit un complexe anionique de fer (II):¹⁹⁴ («super-ate complexe», voir schéma 4.31), phénomène non observé dans le cas de l'utilisation de MeMgBr. Ce complexe est par ailleurs capable de méthyler de substrats aromatiques ou vinyliques.

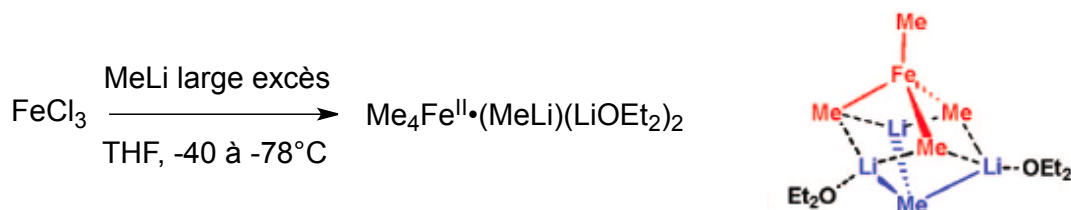


Schéma 4.31: «super-ate» complexe de fer (II)

Le processus d'activation du précurseur de fer par un organométal de type Me-[M] est donc très différent de ceux décrits pour les organométaux possédant un hydrogène éliminable.

D'un point de vue mécanistique, Fürstner émet pour le super-ate complexe de fer (II) décrit précédemment l'hypothèse d'une activation par voie radicalaire. En effet, plusieurs substrats mis en présence de ce complexe ont donné des produits typiques d'activation par transfert électronique (schéma 4.32):

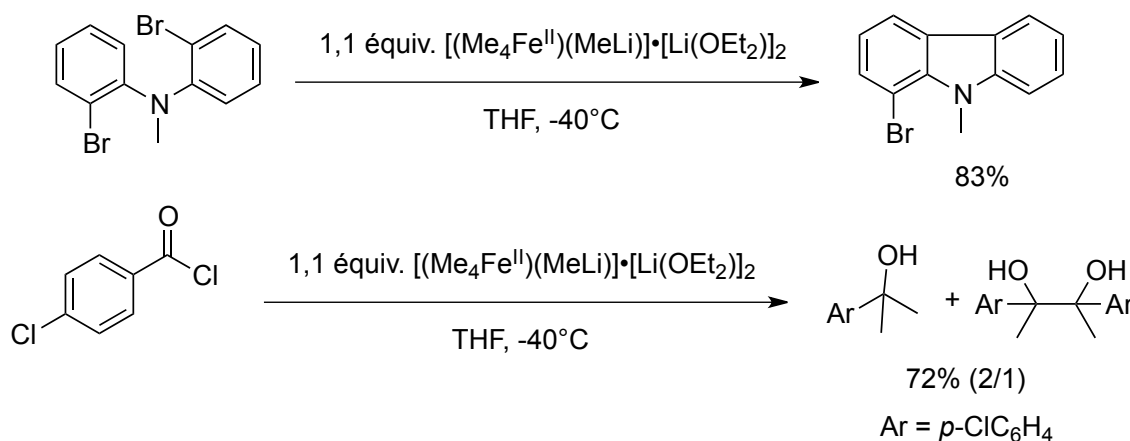


Schéma 4.32: arguments pour un processus d'activation radicalaire des liaisons C_{sp2}-Halogène par les super-ate complexes de fer (II)

Fürstner constate par ailleurs que les substrats halogénés méthylés par le ate-complexe de fer (II) présenté au schéma 4.31 sont également méthylés par MeMgBr en présence d'une quantité catalytique de Fe(acac)₃. Il propose donc par analogie un mécanisme radicalaire lorsque MeMgBr est employé comme réducteur.

Le mécanisme suivant est alors proposé, faisant intervenir un complexe de fer (I) comme radical intermédiaire, formé à partir du ate-complexe de fer (II) mentionné précédemment:^{185b}

¹⁹⁴ Fürstner, A.; Krause, H.; Lehmann, C.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 440

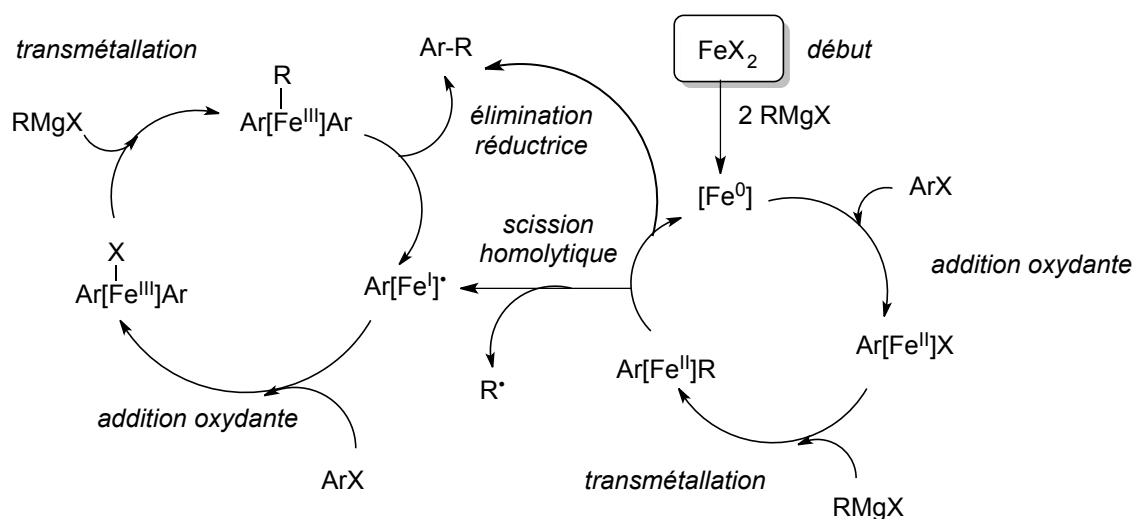


Schéma 4.33: un mécanisme différent de la voie «basse-valente» (fer (-II)).

La formation de super-ates complexes de fer (II) est également décrite par Kauffmann, qui propose pour ces réactifs un mode d'action soit radicalaire (formation de complexes de fer (III) après réduction monoélectronique du substrat par le super-ate complexe), soit ionique (formation d'un intermédiaire organofer (IV) après addition oxydante du super-ate complexe sur une liaison carbone-hétéroatome).¹⁹⁵

Kochi proposait également lors de la publication de ses travaux le mécanisme suivant, sans proposer la formation d'un ate-complexe de fer (II) préalable, (schéma 4.34) notamment pour la méthylation de bromures vinyliques par MeMgBr dans les conditions décrites au schéma 4.1.¹⁹⁶

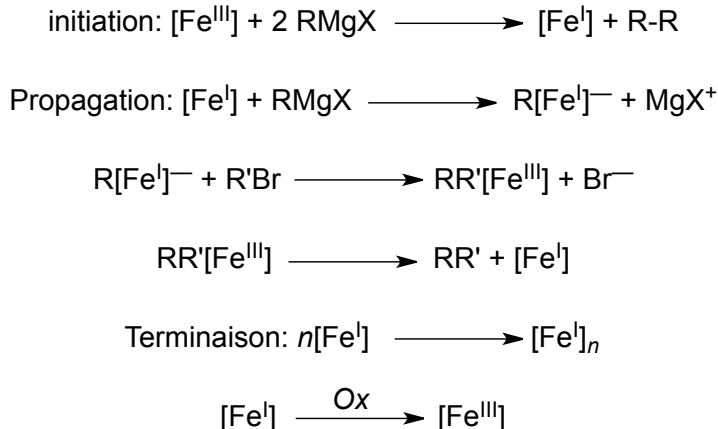


Schéma 4.34: mécanisme d'activation de Kochi

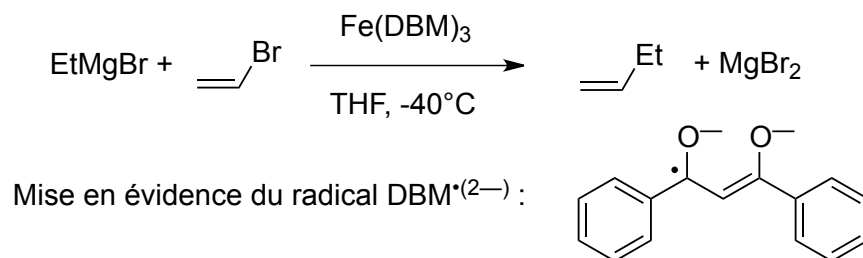
L'oxydant qui est mentionné dans la dernière étape de terminaison du schéma 4.34 est, par exemple, l'halogénure aromatique ou vinylique présent dans le milieu, dont la liaison C_{sp2}-Halogène peut être réduite dans un processus de transfert électronique.

Kochi suggère en outre que le processus de formation des complexes de fer (I) a lieu via un mécanisme radicalaire notamment en s'appuyant sur certaines expériences de RPE où divers radicaux organiques ont été mis en évidence (schéma 4.35).¹⁹⁷

¹⁹⁵ voir Kauffmann, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 386, et références citées.

¹⁹⁶ Neumann, S.M.; Kochi, J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 599

¹⁹⁷ Scott Smith, R.; Kochi, J. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 502

Schéma 4.35: réduction radicalaire du ligand DBM⁻ mise en évidence par KochiI.2.b.2) Réactivité des organométaux aryliques:

Dans le cas de l'utilisation de PhLi comme agent réducteur, des «ate-complexes» ont également été étudiés, mais contenant cette fois-ci un centre métallique Fe(0) (alors qu'il s'agissait d'un centre Fe(II) lors de l'utilisation de MeLi, voir I.2.b.1).

Le complexe suivant a ainsi été caractérisé:¹⁹⁸

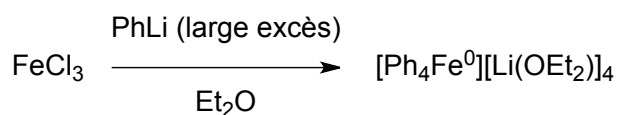


Schéma 4.36: formation d'un organoferrate lithié

Par analogie avec la formation du complexe précédent (schéma 4.36), Cahiez propose, dans le cas où l'organométal utilisé est un réactif de Grignard aromatique, le mécanisme de couplage décrit ci-dessous, où le ate-complexe de fer (0) sert d'activateur radicalaire.¹⁷⁸

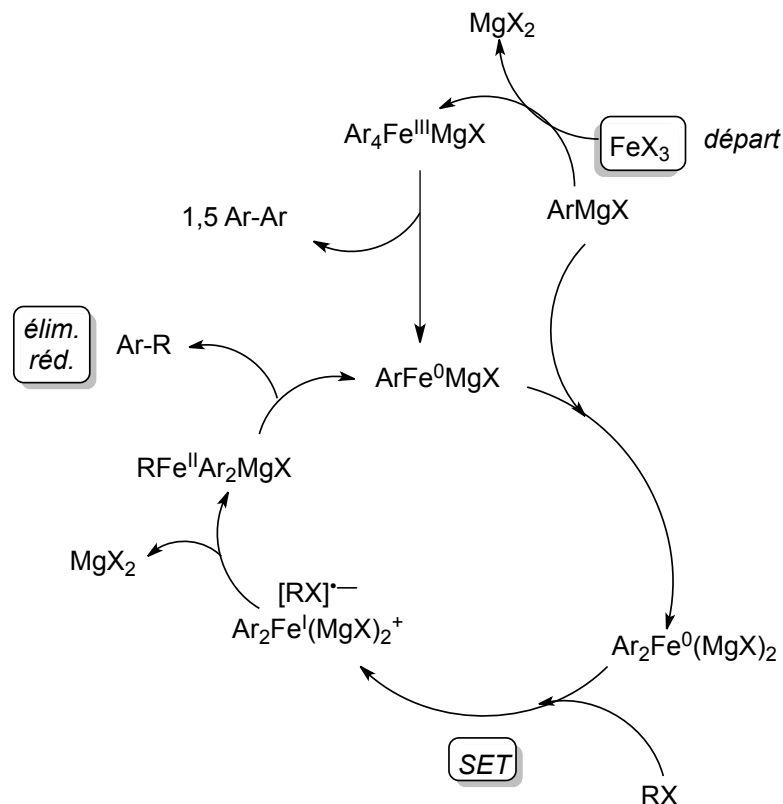


Schéma 4.37: mécanisme d'activation radicalaire de Cahiez

¹⁹⁸ Bazhenova, T. A.; Lobkovskaya, R. M.; Shibaeva, R. P.; Shilov, A. E.; Shilova, A. K.; Gruselle, M.; Leny, G.; Tchoubar, B. J. *Organomet. Chem.* **1983**, 244, 265. Voir aussi Sarry, B.; Noll, S. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 394, 141

L'hypothèse d'une réactivité radicalaire pour de tels ate-complexes de fer (0) prend ses sources dans les travaux de Felkin et Knowles, qui reportent les résultats suivants.¹⁹⁹

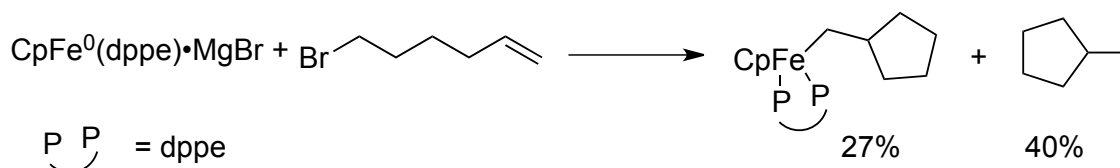


Schéma 4.38: organofers de Felkin, Knowles, et Meunier

Les auteurs de ces travaux ont également montré que l'organofer linéaire suivant ne fournit pas de produit de cyclisation (schéma 4.39).

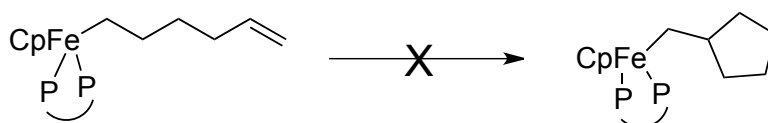


Schéma 4.39

Ces résultats sont donc concordants avec le fait que les produits de cyclisation présentés au schéma 4.38 sont issus d'un mécanisme d'activation radicalaire et non par carboferration intramoléculaire.

Kochi propose également un mécanisme d'activation radicalaire, similaire à celui déjà représenté au schéma 4.34. Bedford propose également en 2006 un tel mécanisme radicalaire, sans toutefois proposer de degré d'oxydation pour les espèces métalliques actives.¹⁸¹ Knochel et Cahiez, quant à eux, reportent l'efficacité du fer (0) dans les couplages aryl-aryl.^{170b}

Enfin, il a été très récemment montré par Bedford que la réduction de sels de fer (II) (stabilisés par des ligands diphosphine) par des diarylzinciques ou des arylmagnésiens conduisait à la formation de complexes de fer (I).²⁰⁰

Dans tous les cas, il est important de constater que, lorsque l'organométal utilisé ne possède pas d'hydrogène éliminable, la réduction du précurseur est réalisée par homocouplage oxydant de l'organométal:

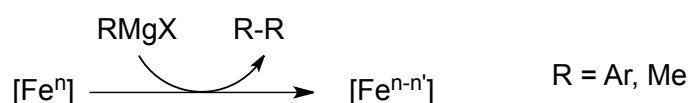


Schéma 4.40: réduction du précurseur de fer par homocouplage du réactif de Grignard

Comme on a pu le constater, les précurseurs de fer (III) utilisés comme catalyseurs de couplages C-C entre des substrats électrophiles et des organométaux (réactifs de Grignard ou organolithiens le plus souvent) sont réduits *in situ* par l'organométal utilisé. Si ce dernier possède un atome d'hydrogène β -éliminable, cette réduction peut faire intervenir une β -élimination d'hydrure; dans le cas contraire, l'homocouplage oxydant de l'organométal semble être à l'origine de la réduction du précurseur de fer.

¹⁹⁹ Felkin, H.; Knowles, P.J.; Meunier, B. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 151

²⁰⁰ Bedford, R.B., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, en ligne; il est également reporté par les auteurs que l'action d'halogénures de benzylmagnésium sur des sels de fer (II) conduit à la formation de complexes de fer (I).

Dans tous les cas, le degré d'oxydation du fer dans l'espèce active en catalyse est encore sujet à débats: diverses espèces aux degrés (-II), (0), (+I), ou (+II) étant susceptibles d'être actifs dans ce type de catalyse.

Nous nous sommes focalisés dans la suite sur l'étude mécanistique expérimentale d'un couplage aryl-aryl, utilisant un complexe de fer (III) en tant que précurseur, entre différents halogénures d'aryle et un réactif de Grignard aromatique.

II) Etude mécanistique d'un couplage aryl-aryl entre un réactif de Grignard et un halogénure aromatique, catalysé par un complexe du fer

II.1) Réaction étudiée.

Le système étudié ici reprend les conditions de Fürstner qui sont mentionnés au schéma 4.5, et également applicables à des couplages aryl-aryl.^{168c} Fürstner a en outre montré que les halogénures aromatiques les plus efficaces dans ce type de couplage sont des hétérocycles azotés chlorés:

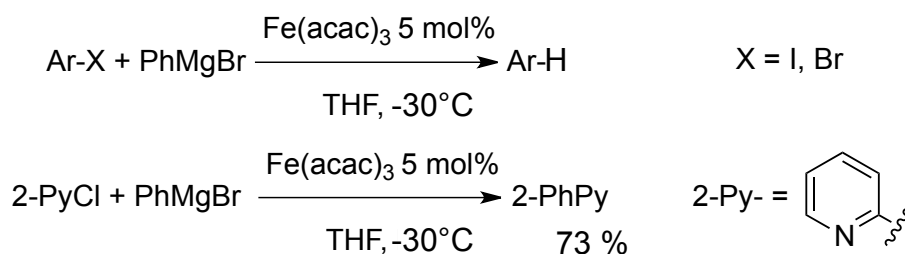


Schéma 4.41: couplages aryl-aryl selon Fürstner pour différents substrats

Les réactions-type qui suivent ont donc été étudiées, entre autres, par voltammétrie cyclique. Le THF étant peu conducteur à -30°C, les études électrochimiques ont été effectuées à température ambiante afin de pouvoir obtenir des pics d'oxydoréduction plus facilement détectables et donc plus aisément analysables.

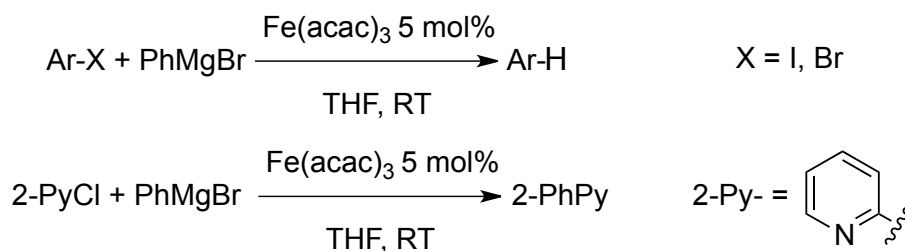


Schéma 4.42: réactions étudiées

Le premier objectif de cette étude est d'établir le degré d'oxydation du ou des complexes obtenus après réduction du sel de fer (III) utilisé comme précurseur par le réactif de Grignard. Dans un second temps, la différence de réactivité observée par Fürstner entre les iodures et bromures aromatiques d'une part, et les chlorures aromatiques appauvris d'autre part, a été étudiée.

En effet, comme cela est mentionné précédemment (I.1.b.1.i), les iodures et bromures aboutissent essentiellement à la formation du produit d'homocouplage du réactif de Grignard utilisé et à la réduction en arène du dérivé halogéné, tandis que les chlorures aromatiques appauvris fournissent le produit de couplage avec un rendement de bon à excellent.^{168c}

Enfin, les origines de la formation du produit d'homocouplage du réactif de Grignard à partir de ces systèmes ont elles aussi été étudiées.

II.2) Résultats expérimentaux.

Toutes les expériences électrochimiques se sont faites à température ambiante dans le THF, utilisant une électrode d'or comme électrode de mesure ($d = 0,5$ mm), une électrode de platine comme électrode auxiliaire, et une électrode au calomel saturée comme référence. La vitesse de balayage employée est de $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et l'électrolyte support est $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

II.2.a) Réduction du précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ par PhMgBr

II.2.a.1) Réduction du fer (III) en présence d'un léger excès de PhMgBr (< 7 équivalents)

Le voltammogramme d'une solution de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ dans le THF ($5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) est donné ci-dessous (schéma 4.43.a). Il s'agit d'un système rapide et réversible: le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ se réduit en un complexe anionique $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3^-]$ au potentiel $E_{p(R1)} = -0,732 \text{ V}$, ce complexe électrogénéré étant oxydé au balayage retour au potentiel $E_{p(O1)} = -0,531 \text{ V}$.

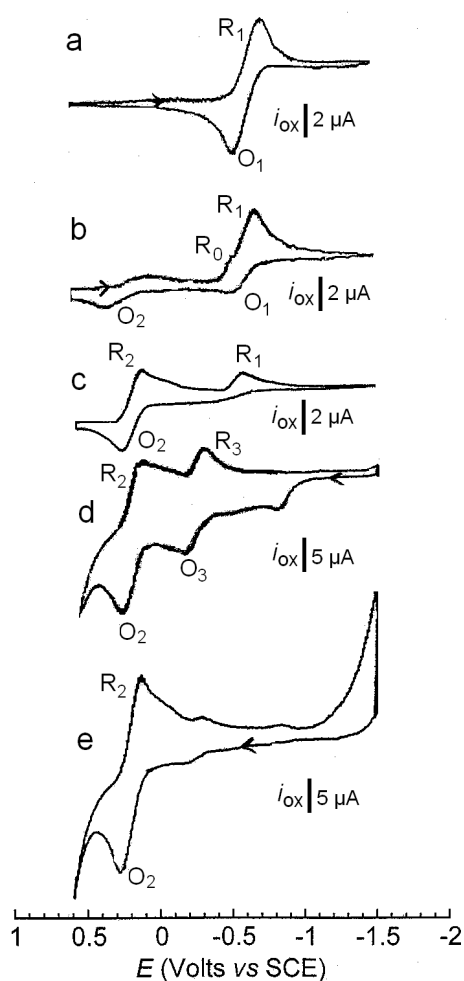


Schéma 4.43: voltammogrammes réalisés dans le THF à 22°C sur électrode d'or ($d = 0,5\text{mm}$) (électrolyte support: $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$, $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) à la vitesse de balayage de $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ des solutions suivantes:
 a) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ($5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$);
 b) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ($5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) + PhMgBr (1 équiv. = $5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$);
 c) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ($5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) + PhMgBr (7 équiv.);
 d) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ($5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) + PhMgBr (15 équiv.);
 e) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ($5,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) + PhMgBr (15 équiv.) + PhI (30 équiv. ajoutés cinq minutes après).

En l'absence de tout autre réactif, on a donc le système électrochimique qui suit:

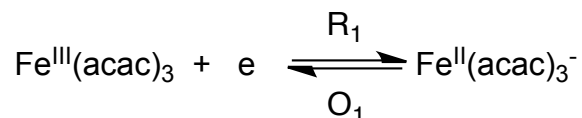
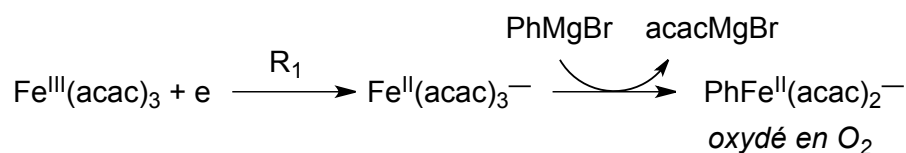


Schéma 4.44

Un équivalent de PhMgBr (en solution dans le THF) est ensuite ajouté: le voltammogramme représenté au schéma 4.43.b est alors obtenu. On remarque que le pic de réduction R₁ du complexe [Fe^{III}(acac)₃] est affecté: son intensité diminue, tandis qu'un épaulement R₀ apparaît à un potentiel plus positif (au potentiel $E_{p(R0)} = -0,52$ V). On remarque également que la réversibilité O₁ a partiellement disparu, tandis qu'un nouveau pic O₂ apparaît au potentiel $E_{p(O2)} = 0,24$ V.

Ceci indique que le complexe électrogénéré [Fe^{II}(acac)₃]⁻ réagit avec PhMgBr pour former un nouveau complexe qui s'oxyde au potentiel O₂. La formule [PhFe^{II}(acac)₂]⁻ a été attribuée à ce nouveau complexe oxydé au potentiel O₂, formé par substitution d'un ligand acac⁻ par un groupe phényle (schéma 4.45).

Schéma 4.45: formation du complexe [PhFe^{II}(acac)₂]⁻ par un mécanisme EC

Remarque:

La formule [PhFe^{II}(acac)₂]⁻ a été corroborée par synthèse pas à pas de ce complexe à partir de FeCl₂ en présence du sel Li(acac) (voir section expérimentale).

Ainsi, du fait de la formation du complexe [PhFe^{II}(acac)₂]⁻, le précurseur [Fe^{III}(acac)₃] se réduit à un potentiel moins négatif ($E_{p(R1)} < E_{p(R0)}$) par déplacement de l'équilibre du schéma 4.44.

Lorsqu'un excès de PhMgBr (7 équivalents par rapport à [Fe^{III}(acac)₃], voir schéma 4.43.c) est ajouté, le pic de réduction R₁ a pratiquement disparu et on détecte l'unique pic d'oxydation O₂. Cela atteste que la réduction complète de [Fe^{III}(acac)₃] par PhMgBr conduit à la même espèce que la réduction électrochimique de [Fe^{III}(acac)₃] en présence d'un équivalent de PhMgBr (schéma 4.43.b), à savoir le complexe [PhFe^{II}(acac)₂]⁻.²⁰¹

Afin de rationaliser ce résultat, la réduction de [Fe^{III}(acac)₃] avec un léger excès de PhMgBr (6 équivalents) a été étudiée. Dans ces conditions, d'après le schéma 4.43.c, la quasi totalité du fer (III) de départ a été réduite en fer (II). Les résultats suivants sont obtenus (les rendements ont été déterminés en RMN ¹H en utilisant CHCl₂CHCl₂ comme étalon interne):

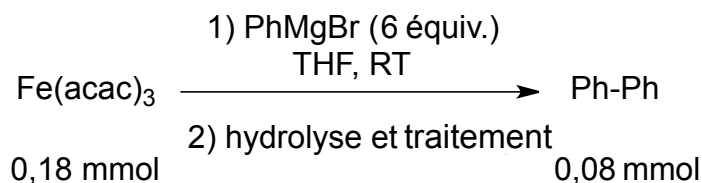
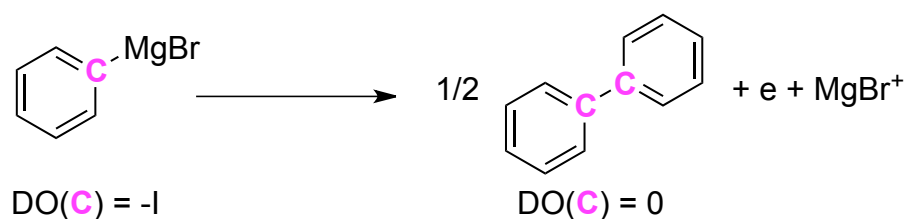


Schéma 4.46

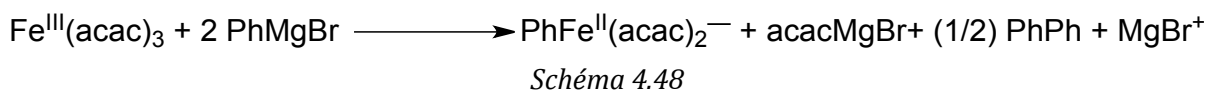
²⁰¹ Dû au caractère paramagnétique des ions du fer (II), aucune caractérisation exploitable en RMN ¹H n'a pu être obtenue.

Ainsi, il apparaît que pour une quantité de matière de n moles de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ soumises à 6 équivalents de PhMgBr , une quantité proche de $n/2$ moles de biphényle est obtenue par couplage oxydatif du réactif de Grignard.

La formation de $n/2$ moles de biphényle correspond à l'oxydation monoélectronique de n moles de PhMgBr selon le processus suivant:



Ainsi, l'oxydation de n moles de PhMgBr correspond bien à la réduction de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ en $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ selon l'équation-bilan suivante:



La présence d'un léger excès de PhMgBr (< 7 équivalents) permet donc la formation d'un complexe organométallique de fer (II) à partir d'un précurseur de fer (III).

Les potentiels des pics d'oxydoréduction des complexes obtenus ici sont regroupés dans le tableau suivant:

	$E_{\text{p ox}}^{\text{p}} \text{ (V) vs SCE}$	$E_{\text{p red}}^{\text{p}} \text{ (V) vs SCE}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$		-0.73 (R ₁)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$	-0.53 (O ₁)	
$[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$	+ 0.24 (O ₂)	
$[\text{PhFe}^{\text{III}}(\text{acac})_2]$		-0.04 (R ₂)

Tableau 4.49: pics d'oxydoréduction (vs SCE) à la vitesse de balayage de 500 mV.s^{-1}

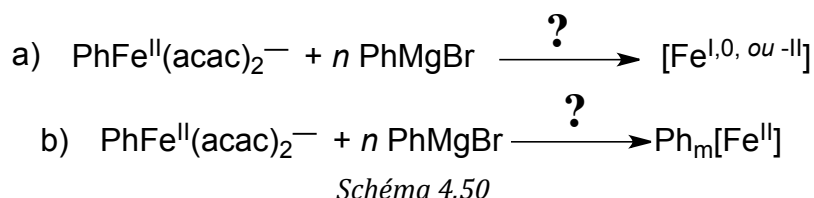
Le comportement de ce système en présence d'un large excès de réactif de Grignard est étudié ensuite.

II.2.a.2) Réduction du fer (III) en présence d'un large excès de PhMgBr (15 équivalents)

◆ II.2.a.2.i) Etude électrochimique

Lorsque 15 équivalents de PhMgBr sont ajoutés à une solution contenant le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$, un nouveau système de pics apparaît (voir schéma 4.43.d). En effet, une nouvelle espèce se forme, qui s'oxyde au potentiel $E_{\text{p(O3)}} = -0,254 \text{ V}$ (le potentiel de réduction associé mesuré au balayage retour valant $E_{\text{p(R3)}} = -0,348 \text{ V}$).

Toutefois, aucune information concernant le degré d'oxydation de cette espèce n'est ici accessible: il peut s'agir d'un complexe issu de la réduction de l'organofer (II) $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ par PhMgBr , (schéma 4.50.a), ou bien d'un autre complexe de fer (II) (schéma 4.50.b):



A ce stade, des études de spectroscopie RPE ont été effectuées.

◆ II.2.a.2.ii) Etude en spectroscopie RPE

La nature du degré d'oxydation du fer dans le complexe s'oxydant au potentiel O_3 est corrélée au nombre d'électrons d localisés sur le métal. Ainsi, l'étude de l'état de spin du complexe oxydé au potentiel O_3 peut fournir des informations sur son degré d'oxydation. Des analyses par spectroscopie RPE ont donc été effectuées sur ce système.

Une solution contenant le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ($1,4 \text{ mmol.L}^{-1}$) et un excès de PhMgBr ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le THF a été analysée par RPE, à 19 K. Le spectre obtenu présente un ensemble de trois résonances (schéma 4.51), caractéristiques d'un complexe paramagnétique à symétrie orthorhombique de spin $S = 1/2$ (voir chapitre 1, partie II.2).²⁰²

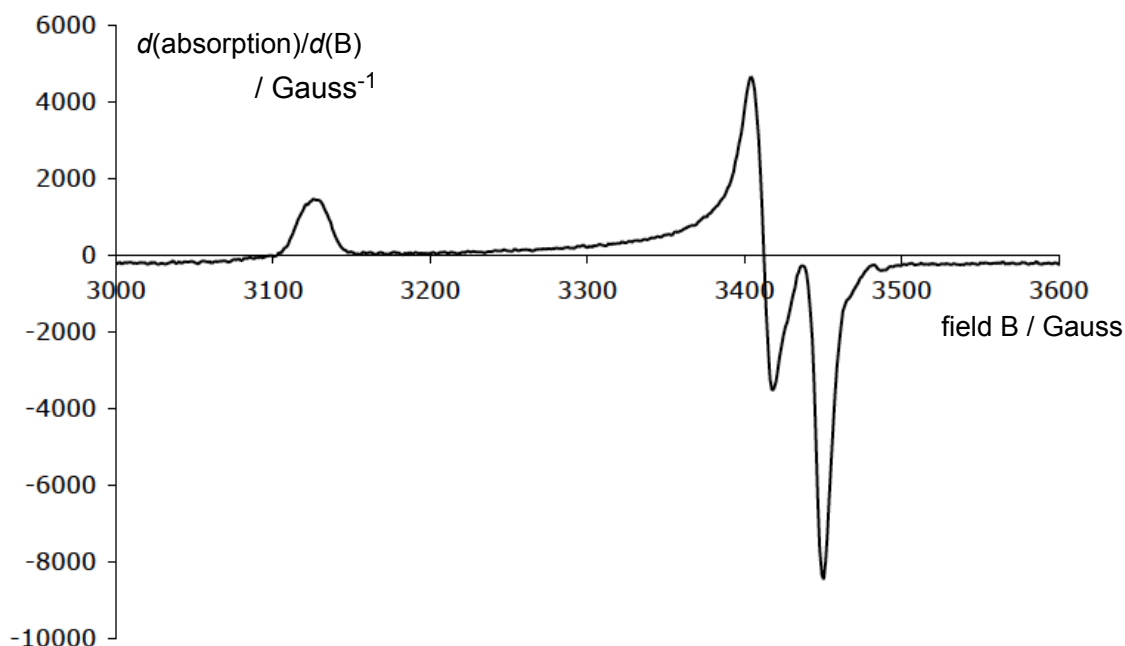


Schéma 4.51

Les trois résonances du spectre ci-dessus correspondent aux valeurs du facteur g suivantes:²⁰³

²⁰² Un autre ensemble de résonances, peu intenses et à champ plus bas, est observé, et correspond au précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (voir section expérimentale).

²⁰³ Les valeurs des facteurs g pour chaque transition sont obtenues à partir des valeurs des champs correspondants via la relation de Planck reliant la fréquence ν de l'onde excitatrice, le facteur g , le champ B_0 , et le magnéton de Bohr μ_B : $\Delta E = h\nu = \mu_B B_0 g$.

Résonance en champ (/Gauss)	Valeur du facteur g
3125	2,203
3411	2,018
3450	1,995

Tableau 4.52

Les seuls degrés d'oxydation susceptibles de présenter un spin égal à 1/2 sont les degrés d'oxydation +III et +I.²⁰⁴

Les complexes de fer (III) donnent lieu à des transitions à champs faibles (facteur g variant typiquement de 6 à 14): ils ne sont donc pas responsables des transitions observées dans le spectre du schéma 4.51. De plus, l'étude électrochimique précédente montre que la quasi totalité du précurseur de fer (III) employé a été réduit.

En revanche, les complexes de fer (I) de spin 1/2 (bas spin) sont connus pour présenter un ensemble de deux ou trois résonances (selon la géométrie axiale ou orthorhombique du système) autour de $g = g(e) \sim 2,002$ (typiquement comprises entre 1,95 et 2,40).²⁰⁵ Le spectre présenté au schéma 4.51 corrobore donc la formation d'un complexe de fer (I) dans le système en présence d'un excès de réducteur PhMgBr et du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})_2]^-$. Il est intéressant de noter que Bedford observe lui aussi en RPE la formation d'un complexe de fer (I) de spin égal à 1/2.²⁰⁰

Remarques:

- L'expérience RPE réalisée ici ne permet pas de sonder les noyaux de spin entier. De tels noyaux présentent en effet un éclatement de leurs niveaux de spin à champ nul («zero-field splitting», ou ZFS) compris généralement entre 0,5 et 5 cm^{-1} . La fréquence des ondes utilisées classiquement en RPE (études en bande «X», qui correspond à une fréquence d'émission d'environ 9 GHz comme c'est le cas ici) ne permettant d'accéder qu'à des quanta inférieurs à 0,3 cm^{-1} , il faudrait donc opérer avec des ondes électromagnétiques de plus haute fréquence pour pouvoir les sonder (par exemple en bande «Q», c'est à dire à des fréquences de l'ordre de 35 GHz). Ainsi, le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})_2]^-$ caractérisé en voltammétrie cyclique est-il silencieux en RPE dans les conditions utilisées ici.

- Il existe des complexes binucléaires $\text{Fe}^{\text{II}} \bullet \text{Fe}^{\text{III}}$ où les deux noyaux, par couplage antiferromagnétique, forment eux aussi une espèce de spin égal à 1/2. Toutefois, ce type de complexe fournit uniquement des résonances RPE à des facteurs $g < g(e)$, ce qui n'est pas le cas ici.²⁰⁶

²⁰⁴ Il est difficile d'envisager la présence d'un noyau fer au degré d'oxydation -I ici, notamment du fait de l'absence de ligands stabilisants accepteurs (oléfines complexées par des cations métalliques comme dans le complexe de Jonas (schéma 4.18) ou monoxyde de carbone comme pour le complexe de Collmann $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$).

²⁰⁵ $g(e)$ étant le facteur de Landé de l'électron et valant environ 2,0023. voir Lever, A.B.P.; Wilshire, J.P. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1145; Lee, Y.; Kinney, R.A.; Hoffman, B.M.; Peters, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16366; Moret, M.-E.; Peters, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118, et références citées.

²⁰⁶ Krebs, C.; Davydov, R.; Baldwin, J.; Hoffman, B.M.; Bollinger, J.M.; Huynh, B.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5327.

L'obtention d'un complexe de fer (I) à partir de l'arylfer (II) $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ en présence d'un excès de PhMgBr est similaire au processus d'obtention d'un arylfer (I) décrit par Fürstner (schéma 4.33).

En effet, sous l'action d'un réactif de Grignard, un organofer (II) fournit un diorganofer (II) qui se dissocie de manière homolytique afin de fournir un organofer (I), et un carboradical (schéma 4.53):

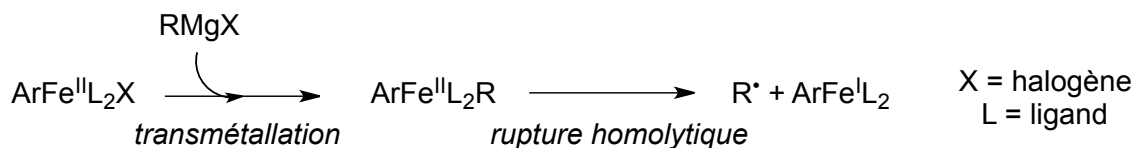


Schéma 4.53: processus de formation du fer (I) à partir du fer (II) selon Fürstner

Dans le cas qui nous intéresse ici, cela signifie que le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$, en présence d'un excès de PhMgBr , fournit le diarylfer $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_n]^{-n}$, lequel se dissocie de manière homolytique pour libérer un radical Ph^\bullet et un arylfer $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})_n]^{-n'}$ (schéma 4.54):

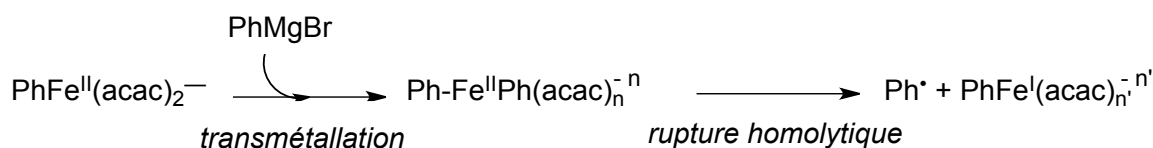


Schéma 4.54: n et n' désignent le nombre de ligands acac^- portés par les différents complexes

Les étapes de transmétallation et de scission homolytique ont été modélisées par calculs DFT afin d'envisager leur faisabilité sur notre système.

◆ II.2.a.2.iii) Modélisation par DFT de la formation du fer (I)

Les bases suivantes ont été utilisées pour la modélisation: 6-31G+(d) (C, H, O, Br); SDD et pseudopotentiel associé (Mg, Fe); la fonctionnelle est l'hybride PBE0. Le paramètre PCM a été utilisé pour modéliser le solvant, sauf lorsque le THF a été introduit comme molécule explicite (microsolvatation des composés métalliques).²⁰⁷

Aucune structure stable n'a été trouvée pour le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})_2]^{2-}$: ce dernier expulse un ligand acac^- dans toutes les géométries testées; le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$, ayant perdu un ligand acac^- , a donc été modélisé.

Les résultats suivants ont été obtenus; toutes les structures ont été calculées à l'état singulet, sauf le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ qui a été modélisé, en écho aux résultats des expériences de RPE, à l'état doublet (un électron célibataire), de même que le radical phényle.

Le profil réactionnel ci-dessous est obtenu (schéma 4.55.a, voir le schéma 4.55.b également). L'état de transition de la réaction de transmétallation étant très voisin en énergie du diarylfer (II) $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^{2-}$, il n'est pas représenté sur la courbe. La réaction de scission homolytique se produit quand à elle sans barrière énergétique.

²⁰⁷ Le THF étant un solvant très coordiant, il intervient comme ligand de complexes métalliques lorsque ces derniers ont encore des sites de coordination potentiels.

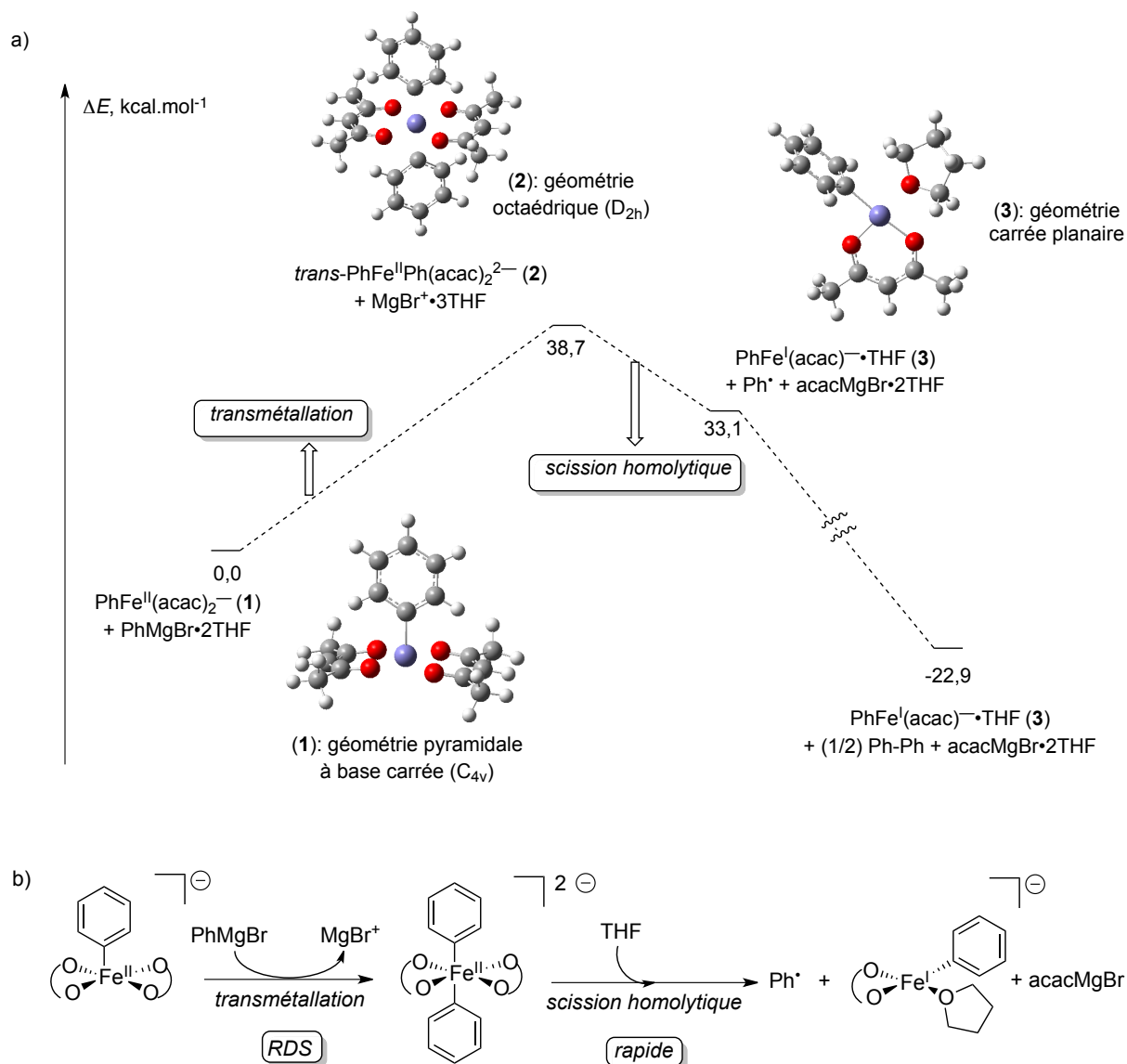


Schéma 4.55 a) profil réactionnel établi par DFT; b) schéma mécanistique associé.

Comme on peut le voir, la formation du complexe diarylfer (II) $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^{2-}$ est relativement endothermique (énergie d'activation égale à $38,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$); en revanche, la dissociation homolytique de ce complexe est favorisée (exothermicité d'environ $5,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et aboutit à la formation du complexe de fer (I) $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac}) \cdot \text{THF}]^-$ (on omettra dans la notation la molécule de THF coordonnée au métal dans la suite). La recombinaison des radicaux phényle en biphenyle est quant à elle très exothermique (stabilisation de 56 kcal.mol^{-1}).²⁰⁸

Ce résultat théorique est cohérent avec le fait qu'en présence d'un large excès de PhMgBr (schéma 4.43.d), une partie du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ soit consommée (diminution de l'intensité du pic d'oxydation O_2) alors que parallèlement l'intensité du pic d'oxydation O_3 du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ augmente. Le complexe $[\text{Ph}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^{2-}$ n'est quant à lui pas observé électrochimiquement car formé dans un processus lent, et consommé dans un processus rapide.

On a donc globalement à partir du précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ le processus de réduction suivante, en présence d'un large excès (15 équivalents) de PhMgBr :

²⁰⁸ Il existe d'autres réactions de terminaison des radicaux phényle elles aussi relativement exothermiques (abstraction d'un atome d'hydrogène sur le solvant THF par exemple), qui n'ont pas été calculées.

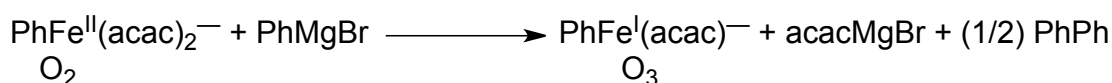
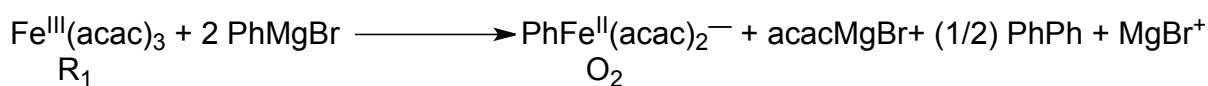


Schéma 4.56

Ainsi, en présence d'un large excès de PhMgBr, deux complexes organométalliques contenant un noyau fer coexistent: l'arylferrate (II) $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$, et l'arylferrate (I) $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$. La stabilité du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ est étudiée ensuite, ainsi que la réactivité comparée de ces deux complexes vis-à-vis de différents halogénures aromatiques.

◆ II.2.a.2.iv) Stabilité du complexe de fer (I)

Lorsqu'un excès suffisant de PhMgBr est ajouté (15 équivalents, conditions nécessaires pour former le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$, voir schéma 4.43.d) à une solution contenant $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$, la solution obtenue, brun foncée, se décolore rapidement à température ambiante en l'absence d'autres réactifs.

En effet, la solution prend au terme de dix minutes une teinte jaune-brun clair, similaire à la teinte observée lorsque seul $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ est généré (conditions du schéma 4.43.c).

On obtient ainsi l'échelle de teintes qui suit (schémas 4.57.a, b, et c):

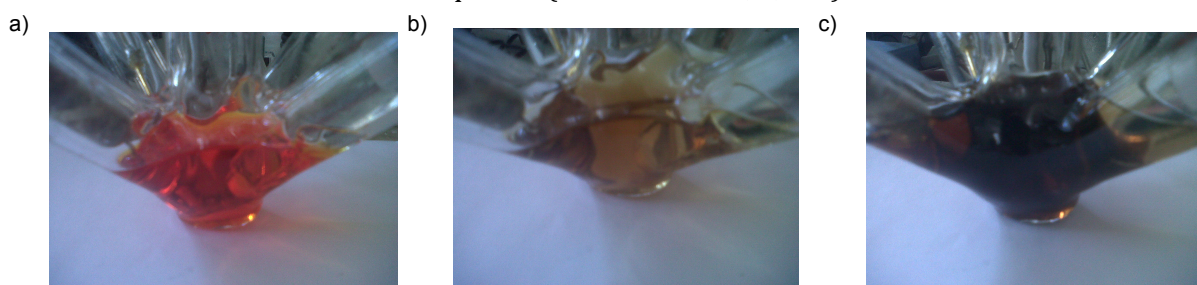


Schéma 4.57: solutions, maintenues sous argon, de a) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}); b) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}) + PhMgBr (7 équiv. = 28 mmol.L^{-1}); c) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}) + PhMgBr (15 équiv. = 60 mmol.L^{-1}). Au terme de 10 minutes, la solution reprend la teinte de la solution b).

Au niveau des voltammogrammes observés, cette décoloration s'accompagne d'une disparition du système de pics (O_3 , R_3) et, ensuite, seul est observé le pic d'oxydation du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$. Ceci est la preuve que le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ se décompose aux temps longs pour donner, entre autres, le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$.

Une partie de la solution, après décoloration, a été canulée sous argon dans un ballon contenant de l'éther de pétrole séché sur alumine et déoxygené au préalable. Un intense précipité blanc se forme instantanément (précipitation de l'oxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

De plus, on observe au bout de quelques heures un dépôt de fer amorphe sous forme d'une poudre noire, au fond du ballon. Il y a donc eu dismutation du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ en complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ (caractérisé électrochimiquement) et en fer métallique:

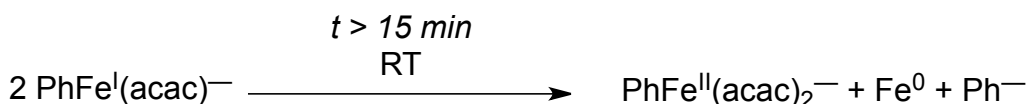
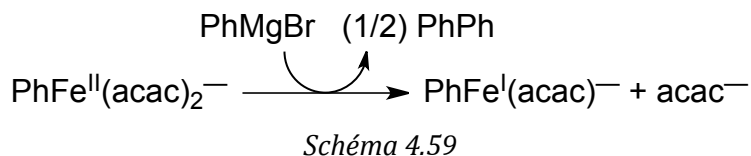
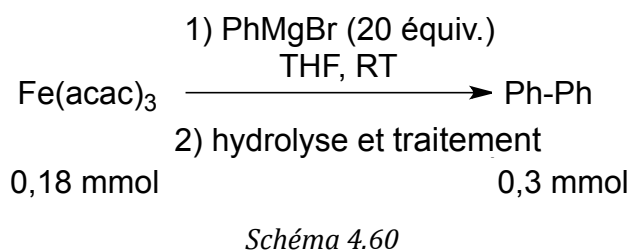


Schéma 4.58

Il est ensuite possible de réduire à nouveau le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ obtenu après dismutation en $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ par action de PhMgBr . Ceci est à l'origine de la nécessité d'utiliser une quantité surstœchiométrique de réactif de Grignard dans ce type de réaction puisque le complexe de fer (I) généré *in situ* se décompose rapidement et doit donc être reformé (schéma 4.59):



Expérimentalement, ceci se traduit par la formation d'une importante quantité de biphenyle: alors que la réduction de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ en $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ ne produit qu'un demi-équivalent de biphenyle par mole de fer (III) réduite, la réduction de $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ en $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$, réalisée dans les conditions suivantes, aboutit à la formation de 1,7 moles de biphenyle par mole de fer introduite:



La dismutation du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ est donc une des raisons pour lesquelles le réactif de Grignard doit être utilisé en excès dans les réactions de couplage: il est en effet nécessaire de réduire à nouveau le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ formé par dismutation de $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ (schéma 4.61).

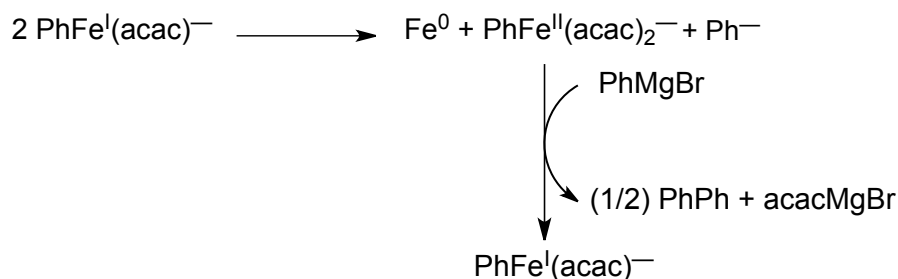


Schéma 4.61

Remarque:

C'est ce processus de dismutation qui rend impossible tout dosage du biphenyle formé par réduction du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ en complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$. En effet: il aurait été intéressant de pouvoir déterminer la quantité de PhMgBr transformée en biphenyle par réduction du fer (II) en fer (I), mais la dismutation continue du complexe de fer (I) aboutit à une consommation de PhMgBr plus importante destinée à réduire le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ formé au cours de cette dismutation (voir schéma 4.61), et donc à une quantité de biphenyle formé plus importante.

Ainsi, il apparaît que, dans les conditions usuelles des couplages étudiés où le réactif de Grignard est en large excès (> 20 équivalents) devant le précurseur de fer (III), deux complexes de fer réduits se forment: $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$, formé en premier lieu, et $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$, formé par réduction du précédent et assez instable du fait de sa dismutation rapide. La réactivité comparée de ces deux arylfers vis-à-vis d'halogénures aromatiques est étudiée dans la partie qui suit.

II.2.b) Réactivité des complexes $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ et $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ vis-à-vis de iodures et de bromures aromatiques

II.2.b.1) Comportement en présence d'un iodure aromatique:

Comme il vient de l'être démontré ci-dessus, lorsque le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ est mis en présence d'un excès du réactif de Grignard PhMgBr (> 15 équivalents), deux complexes de fer sont formés: un arylfer (II) $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ et un arylfer (I) $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$.

A la solution du voltammogramme 4.43.d, où les arylfers (I) et (II) sont présents, est ajouté un large excès (30 équivalents) d'iodobenzène PhI . Le voltammogramme résultant est donné au schéma 4.43.e.

On s'aperçoit que le pic d'oxydation O_3 du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ a entièrement disparu, et que seul est observé le pic d'oxydation O_2 , du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$. De plus, l'intensité du pic O_2 après ajout de l'excès de PhI est égale à la somme des intensités des pics O_2 et O_3 avant ajout de PhI :

$$i_p(\text{O}_2, \text{schéma 4.43.e}) = i_p(\text{O}_3, \text{schéma 4.43.d}) + i_p(\text{O}_2, \text{schéma 4.43.d})$$

En d'autres termes, cela signifie que la totalité du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ présent avant ajout de PhI s'est transformée en complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ après ajout de PhI . Une autre observation importante est que l'arylfer (II) $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ n'a quant à lui *pas réagi* avec PhI :

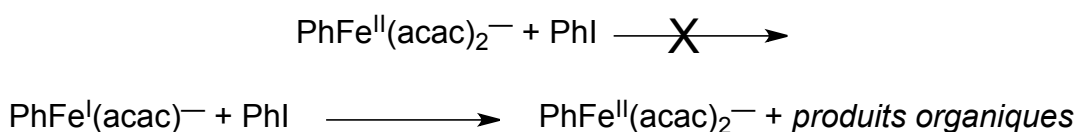


Schéma 4.62

Une autre expérience a été menée, en utilisant cette fois un moindre excès de PhI (5 équivalents par rapport au fer). PhI est d'abord introduit seul dans la cellule électrochimique, et est caractérisé par son pic de réduction au potentiel $E_{p(R4)} = -1,892 \text{ V}$ (schéma 4.63.a)

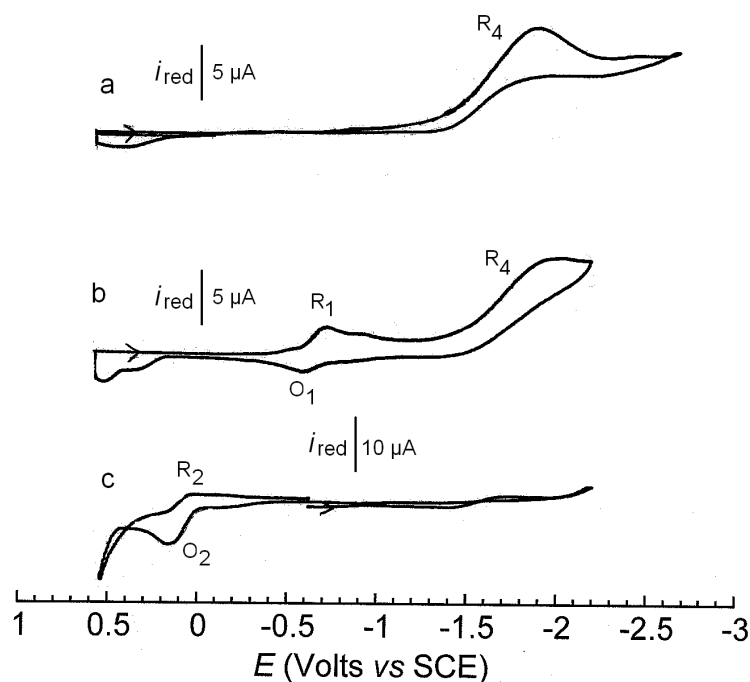


Schéma 4.63: voltammogrammes réalisés dans le THF à 22°C sur électrode d'or ($d = 0,5\text{mm}$) (électrolyte support: $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$, $0,3\text{ mol.L}^{-1}$) à la vitesse de balayage de 500 mV.s^{-1} des solutions suivantes: a) PhI (15 mmol.L^{-1}); b) PhI (15 mmol.L^{-1}) + $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (3 mmol.L^{-1}); c) PhI (15 mmol.L^{-1}) + $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (3 mmol.L^{-1}) + PhMgBr ($0,4\text{ mol.L}^{-1}$)

Le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ est alors introduit ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3] / [\text{PhI}] = 0,2$); on s'aperçoit que ni $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ni le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$ électrogénéré par réduction de ce dernier ne réagissent avec PhI, les pics d'oxydoréduction de ces espèces étant inchangés (schéma 4.63.b).²⁰⁹

Un excès de PhMgBr (140 équivalents par rapport à $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$) est alors ajouté. La solution devient brun-foncé, et le voltammogramme obtenu est donné au schéma 4.63.c.

Deux observations sont importantes:

- la totalité de PhI a été consommée puisque le pic R₄ a entièrement disparu;
- seul subsiste le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$, caractérisé par le système de pics (O₂, R₂).

Ainsi, PhI a réagi, dans un processus *catalytique*, avec le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ (ce qui n'était pas démontré par le voltammogramme du schéma 4.43.e puisque PhI, en grand excès dans cette expérience, y est encore présent et caractérisé par le pic de réduction R₄).

Afin de caractériser la nature des produits organiques formés au cours de cette réaction catalytique, la réaction suivante a été effectuée:

²⁰⁹ Ceci avait déjà été observé au chapitre 3 entre ces substrats, dans le DMF comme solvant.

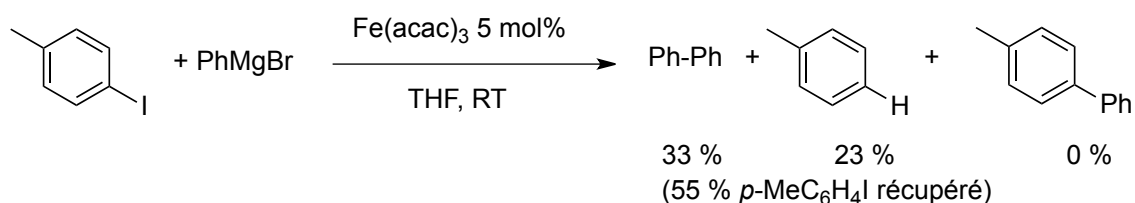


Schéma 4.64

La principale conclusion tirée de cette expérience est que la seule réaction observée entre l'iodure d'aryle employé ici et le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ généré *in situ* est une réaction de réduction de la liaison C-I: en effet, le seul produit provenant du substrat iodé de départ est le produit de réduction de la liaison C-I en liaison C-H. De plus, le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ ne réagit pas avec l'iodure aromatique employé ici, puisque ses pics d'oxydoréduction (O_2 et R_2) demeurent inchangés en présence de ce dérivé iodé (schéma 4.63.c).

Au vu de ce résultat, on peut en conclure que le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ réduit PhI dans un processus catalytique. Cette réduction, au vu de la grande différence entre le potentiel de réduction de PhI ($E_{p(\text{R4})} = -1,892 \text{ V}$, schéma 4.63.a) et le potentiel d'oxydation de $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ ($E_{p(\text{O3})} = -0,254 \text{ V}$, schéma 4.43.d) exclut la possibilité d'une réduction par transfert électronique en sphère externe.

Un mécanisme de réduction par sphère interne peut donc être envisagé. Par analogie avec les résultats du chapitre 2, on peut proposer que la réduction de la liaison C-I soit assistée par la formation d'un complexe à liaison halogène entre le métal réducteur, et l'atome d'iode auquel sera transféré l'électron: (schéma 4.65):

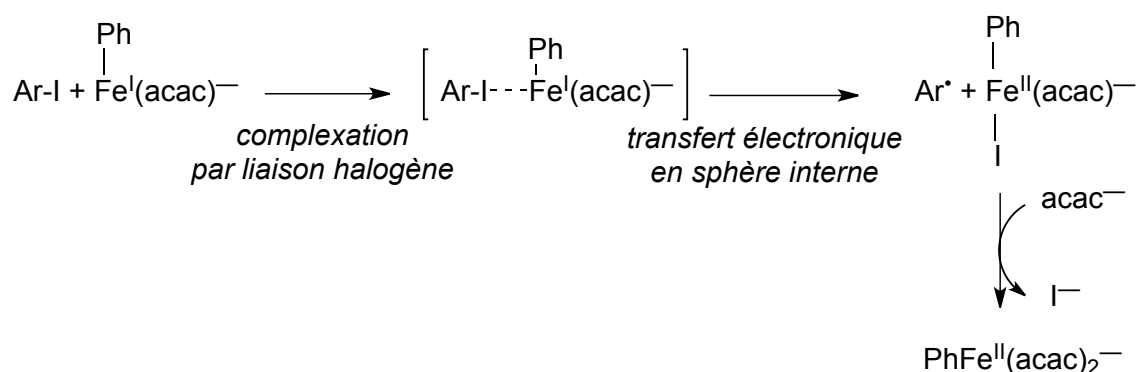


Schéma 4.65: réduction monoélectronique d'un iodure aromatique assistée par liaison halogène

Le cycle catalytique suivant pour la réduction des iodures aromatiques par $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ est alors proposé:

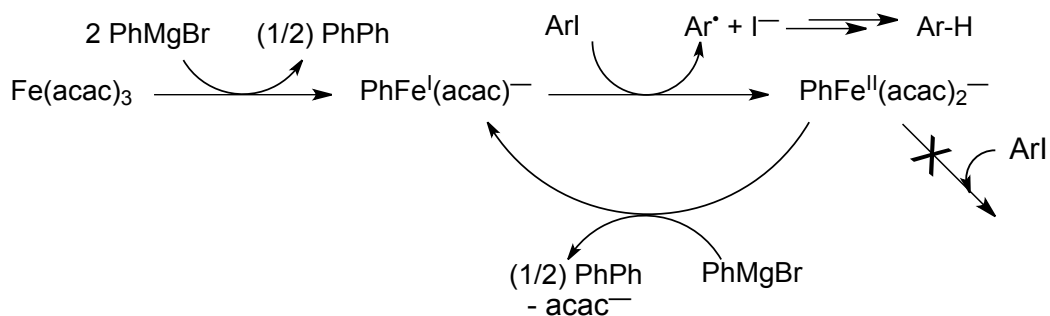


Schéma 4.66

Le biphényle formé peut ainsi avoir trois sources distinctes:

- la réduction du fer (III) en fer (I) en tout début de réaction (formation d'un équivalent de biphényle par mole de catalyseur de fer (III) réduite en fer (I));
- la réduction de $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ (formé après réaction du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ avec PhI) en $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$, qui peut de nouveau réduire l'iodure aromatique;
- la réduction de $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ formé par dismutation du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ aux temps longs (voir schéma 4.61).

Ainsi, le rôle des iodures aromatiques Ar-I dans ce type de couplage est un rôle purement oxydant, qui aboutit à la formation d'arènes Ar-H par réaction avec le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$.

II.2.b.2) Comportement en présence d'un bromure aromatique:

Les résultats observés sont similaires à ceux décrits pour les iodures aromatiques: une analyse en voltammétrie cyclique dans les conditions du schéma 4.43.e montre que le bromobenzène est réduit dans un processus catalytique par le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$, et que seul est observé après réduction du bromobenzène le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$.²¹⁰

L'expérience suivante a été effectuée, confirmant que le bromure aromatique utilisé est bien réduit dans un processus catalytique:

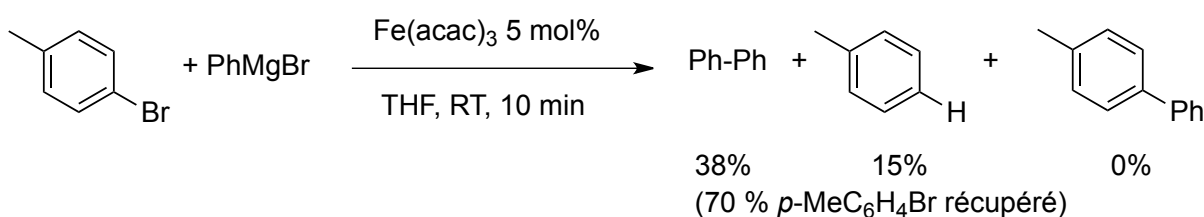


Schéma 4.67

Le comportement des bromures aromatiques est donc similaire à celui des iodures aromatiques: le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ agit vis-à-vis de ces derniers comme un réducteur monoélectronique, provoquant la formation de l'arène correspondant (voir schéma 4.66).

II.2.b.3) Comportement en présence d'un chlorure aromatique appauvri

◆ II.2.b.3.i) Résultats expérimentaux

L'expérience suivante a été effectuée: la 2-chloropyridine et le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ont été mélangés en proportions stœchiométriques et analysés par voltammétrie cyclique; le voltammogramme obtenu est représenté au schéma 4.68.

²¹⁰ On observe en effet après addition d'un excès (0,4 mol.L⁻¹) de PhMgBr à une solution contenant 8 mmol.L⁻¹ de PhBr et 3 mmol.L⁻¹ de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$, la disparition des pics d'oxydoréduction R₁, O₁ (relatifs au couple $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$), du pic R₄ (pic de réduction de PhBr au potentiel -2,94 V), les seuls signaux observés étant les pics d'oxydoréduction O₂ et R₂, caractéristiques de l'espèce $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$.

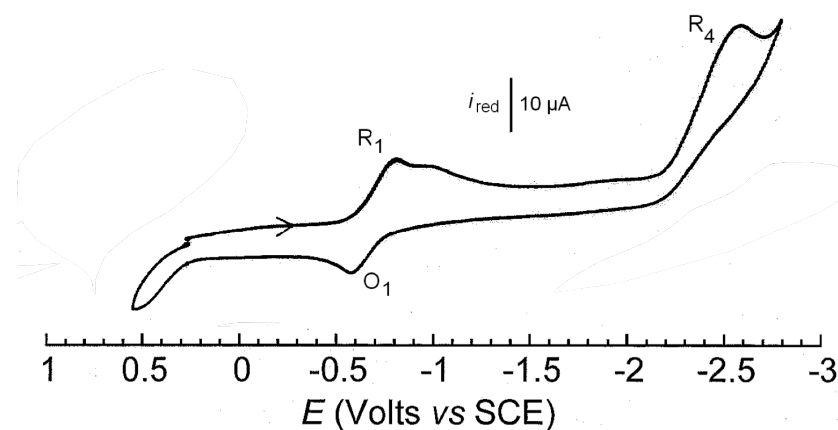


Schéma 4.68: voltammogramme réalisé dans le THF à 22°C sur électrode d'or ($d = 0,5 \text{ mm}$) (électrolyte support: $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) à la vitesse de balayage de 500 mV.s^{-1} d'une solution contenant la 2-chloropyridine (4 mmol.L^{-1}) et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1})

Le voltammogramme du schéma 4.68 fait apparaître deux systèmes de pics: le pic de réduction du précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ($E_{p(R1)} = -0,71 \text{ V}$), associé au pic d'oxydation du complexe électrogénéré $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$ ($E_{p(O1)} = -0,58 \text{ V}$), et le pic de réduction R_4 de la 2-chloropyridine ($E_{p(R4)} = -2,61 \text{ V}$).

On s'aperçoit que, comme précédemment, ni le $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ ni le complexe électrogénéré $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{acac})_3]^-$ n'activent la 2-chloropyridine.

Ensuite, une autre expérience, similaire à celle décrite au schéma 4.43 (schémas 4.43.d et 4.43.e), a été effectuée: les deux arylfers $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ et $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ ont tout d'abord été synthétisés et caractérisés électrochimiquement (schéma 4.69.a); la 2-chloropyridine est ensuite ajoutée à la solution, et l'on obtient le voltammogramme du schéma 4.69.b.

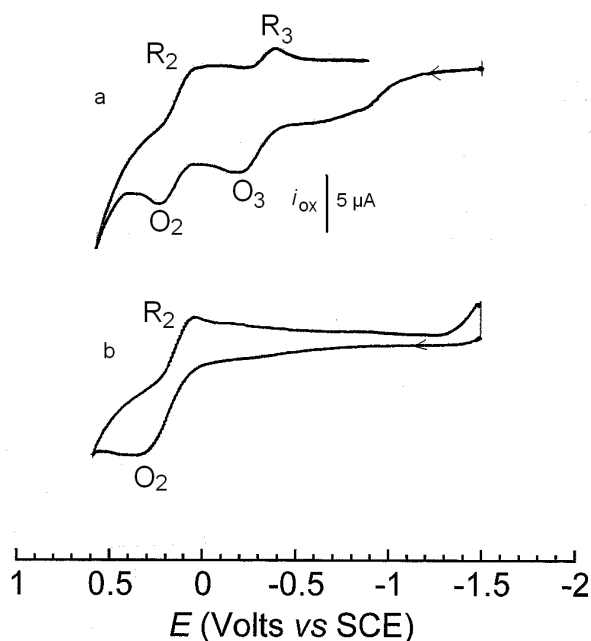


Schéma 4.69: voltammogrammes réalisés dans le THF à 22°C sur électrode d'or ($d = 0,5 \text{ mm}$) (électrolyte support: $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) à la vitesse de balayage de 500 mV.s^{-1} des solutions suivantes: a) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}) et PhMgBr (15 équiv. = 60 mmol.L^{-1}); b) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}), PhMgBr (15 équiv. = 60 mmol.L^{-1}) et 2-chloropyridine (1,5 équiv. = 6 mmol.L^{-1})

On constate donc, comme dans le cas des iodures aromatiques (schéma 4.43.e) et des bromures aromatiques (partie II.2.b.2), que le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ réagit avec la 2-chloropyridine dans un processus catalytique, car la totalité de la 2-chloropyridine (en excès par rapport au fer) est consommée.

De plus, de même qu'il ne réagit pas avec les iodures et bromures aromatiques, le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ ne réagit pas avec la 2-chloropyridine, puisque les pics d'oxydoréduction associés demeurent inchangés après ajout de cette dernière (pics O_2 et R_2 , voir schéma 4.69.b).

La manipulation suivante a donc été effectuée afin d'analyser les produits de transformation de l'halogénure aromatique:

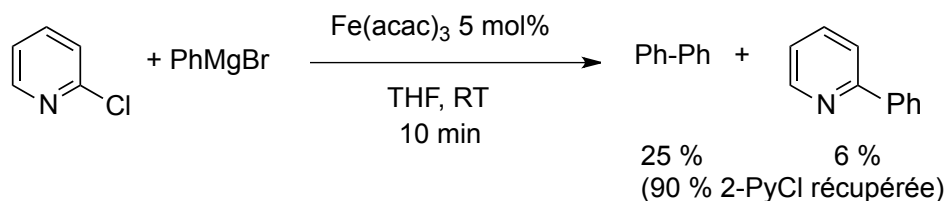


Schéma 4.70

On constate qu'une faible quantité de produit de couplage aryl-aryl' (la 2-phénylpyridine) est récupérée;²¹¹ en revanche, aucun produit de réduction de la 2-chloropyridine (pyridine ou bipyridine) n'est formé.

Ceci conduit à penser que le processus d'activation de la 2-chloropyridine par le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ est différent de celui décrit précédemment (schéma 4.66) pour les iodures et les bromures aromatiques.

◆ II.2.b.3.ii) Mécanisme d'activation de la 2-chloropyridine par le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$

La voltammétrie cyclique d'une solution contenant la 2-chloropyridine (4 mmol.L^{-1}), le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}) est donnée au schéma 4.71.a (identique au schéma 4.68).

Lorsqu'un excès de PhMgBr (15 équivalents par rapport au fer) est ajouté à la solution précédente, on s'aperçoit que le courant du pic de réduction R_4 de la 2-chloropyridine a significativement diminué (schéma 4.71.b); un nouveau pic de réduction R'_4 apparaît à un potentiel moins négatif ($E_{p(\text{R}'_4)} = -1,80 \text{ V}$).

²¹¹ Il est important de rappeler que la manipulation effectuée ici n'est pas dans les conditions optimisées, mais dans les conditions où les études électrochimiques ont été réalisées (à température ambiante). En revanche, l'utilisation de basses températures (-30°C , conditions de Fürstner) permet certainement d'éviter une dégradation du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ par dismutation comme on l'a vu précédemment et donc d'obtenir un processus de couplage plus efficace.

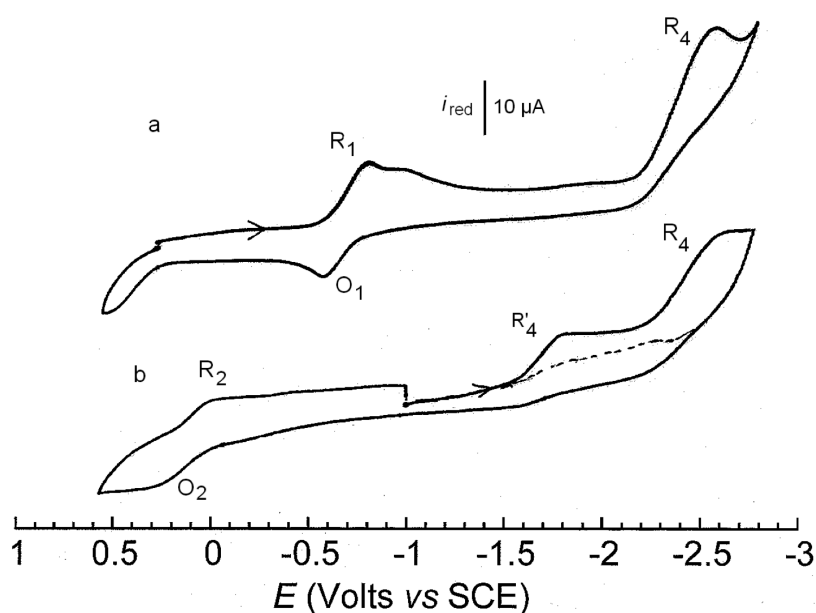


Schéma 4.71: voltammogrammes réalisés dans le THF à 22°C sur électrode d'or ($d = 0,5 \text{ mm}$) (électrolyte support: $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) à la vitesse de balayage de 500 mV.s^{-1} des solutions suivantes: a) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}) et 2-chloropyridine (4 mmol.L^{-1}); b) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ (4 mmol.L^{-1}), PhMgBr (15 équiv. = 60 mmol.L^{-1}) et 2-chloropyridine (4 mmol.L^{-1}); en pointillés, la solution b après dix minutes d'agitation.

Les deux pics R_4 et R'_4 disparaissent par ailleurs totalement en dix minutes. Au terme de quelques minutes, seuls sont observés le pic d'oxydation O_2 du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$, et le pic de réduction R_2 associé.

Ainsi, l'ajout d'un excès de réducteur PhMgBr à une solution contenant la 2-chloropyridine et le précurseur $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ provoque l'apparition d'un nouveau pic de réduction au potentiel R'_4 , ce qui signifie que l'on a généré dans le milieu une nouvelle espèce, réduite à ce potentiel. La disparition concomitante des deux pics R_4 et R'_4 conduit à penser que le complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$, généré par la réduction de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ par PhMgBr , a réagi dans une réaction d'addition oxydante avec la 2-chloropyridine, pour donner un complexe de fer (III) réduit au potentiel R'_4 (schéma 4.72):

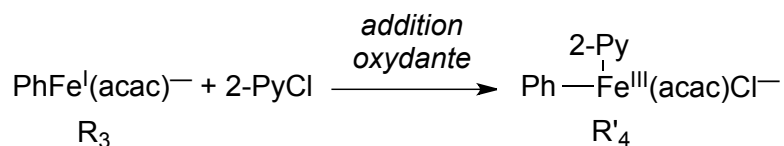


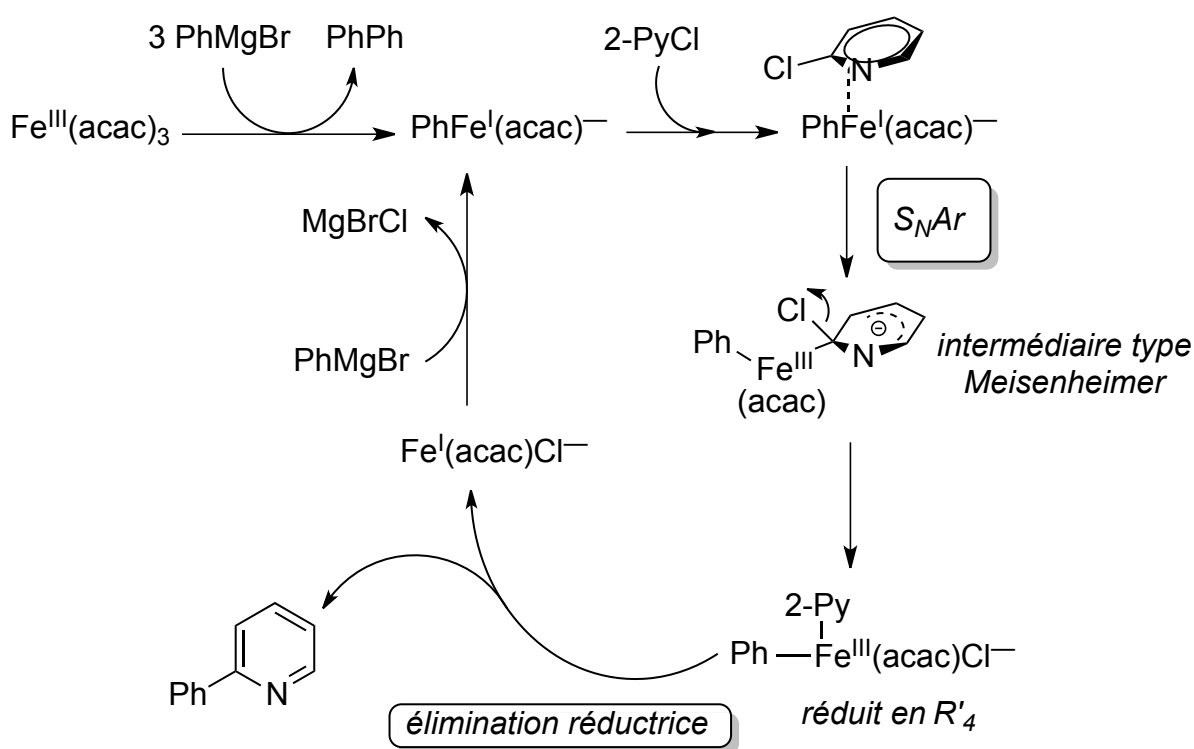
Schéma 4.72

L'addition oxydante du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ avec la 2-chloropyridine peut se produire (voir chapitre 1, partie I) selon trois processus distincts: soit par un mécanisme concerté à trois centres, soit par un mécanisme de transfert électronique, soit par un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$. Le premier mécanisme paraît peu envisageable: en effet, les iodures aromatiques, suivis des bromures aromatiques, présentent une réactivité plus importante que les chlorures aromatiques dans les mécanismes d'addition concertée à trois centres; or, dans notre cas, seuls les chlorures aromatiques peuvent être impliqués dans un processus de couplage. Quant au second mécanisme, un transfert électronique paraît peu envisageable du fait de la grande différence entre le potentiel de réduction de la 2-chloropyridine ($E_{p(R4)} = -2,61 \text{ V}$) et le potentiel d'oxydation du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ ($E_{p(O3)} = -0,254 \text{ V}$).

Ceci conduit donc à proposer pour le couplage aryl-aryl entre la 2-chloropyridine et PhMgBr un mécanisme faisant intervenir une réaction d'addition oxydante procédant par S_NAr . Ceci avait déjà été décrit au chapitre 3 concernant l'addition oxydante d'un complexe de type $[Fe^0(N,N)_2]$ (où (N,N) est un ligand datif neutre à 4 électrons) sur des halogénures aromatiques.

La réactivité importante des chlorures aromatiques hétérocycliques portant un atome d'azote en position alpha de la liaison C-Cl activée dans ce couplage peut laisser supposer qu'une précomplexation de la liaison C-N adjacente à l'atome de chlore sur le centre métallique se produit. Ce type de complexation est analogue au mécanisme proposé par von Wangelin concernant le couplage aryl-aryl sélectif sur des dérivés de l'ortho-chlorostyrène, pour lequel une pré-complexation du fer sur la double liaison C=C du groupe vinyle situé en ortho de l'atome de chlore semble déterminante (schéma 4.7).

On peut alors proposer le cycle catalytique complet proposé ci-dessous pour ce couplage aryl-aryl:



Remarque: l'inaptitude des chlorures aromatiques à s'engager dans des réactions de complexation par liaison halogène avec des réactifs nucléophiles (voir chapitre 2) est cohérente avec le fait qu'aucun produit de réduction ne soit observé par transfert électronique en sphère interne comme cela était le cas pour les iodures ou les bromures aromatiques (schéma 4.65).

◆ II.2.b.3.iii) Remarque sur la quantité de biphenyle formée au cours du processus étudié

Il est intéressant de remarquer que, même si l'on ne détruit pas le complexe $[PhFe^I(acac)]^-$ par réduction de la liaison C-Halogène comme c'était le cas pour les dérivés iodés et bromés (schéma 4.66), la formation importante de biphenyle montre que la dismutation du complexe $[PhFe^I(acac)]^-$ est incontournable.

Il s'agit donc d'un processus de désactivation relativement important qui est à l'origine de la nécessité d'opérer en présence d'un large excès d'organométal afin de maintenir une charge catalytique en fer (I) suffisante pour mener la réaction à bien.

Ceci rend compte des observations effectuées par Fürstner, qui observe que, dans le cas de couplages aryl-hétéroaryl, le produit d'homocouplage du réactif de Grignard aromatique, utilisé en excès, est toujours obtenu dans des quantités variables, et ce indépendamment du rendement en produit de couplage (un bon rendement nécessitant a fortiori la présence d'un excès de réactif de Grignard).^{168c}

Les potentiels des pics d'oxydoréduction des espèces qui ont été caractérisées dans cette partie sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

	E_{ox}^{p} (V) vs SCE	$E_{\text{red}}^{\text{p}}$ (V) vs SCE
[PhFe ^I (acac)] ⁻	-0.254 (O ₃)	
[PhFe ^{II} (acac)]		-0.348 (R ₃)
[PhFe ^{III} (2-Py)(acac)(Cl)] ⁻		-1.80 (R' ₄)
PhI		-1,89
PhBr		-2,94
2-PyCl		-2,61

Tableau 4.74: potentiels de pics d'oxydoréduction (vs SCE, à la vitesse de balayage de 500 mV.s⁻¹)

III) Conclusion

La réduction d'un complexe de fer (III), souvent utilisé comme précurseur dans les couplages de type Kochi, par un réactif de Grignard aromatique, a été étudiée. Il a été possible de montrer que cette réduction aboutit d'abord à un complexe organométallique de fer (II) de formule [PhFe^{II}(acac)₂]⁻, formé lorsqu'un léger excès de réactif de Grignard est mis en présence du précurseur de fer (III).

Pour de plus hautes quantités de réactif de Grignard (typiquement au moins supérieures à 15 fois la quantité de fer (III) utilisée, ce qui est le cas dans les réactions de couplages usuelles où le fer est utilisé en quantité catalytique et le réactif de Grignard dans des concentrations souvent au moins 20 fois supérieures), il a été montré que ce complexe [PhFe^{II}(acac)₂]⁻ pouvait être réduit en un complexe de fer (I), dont la formation est confirmée par des expériences de voltammétrie cyclique, de spectroscopie RPE, et étayée par des calculs DFT. La formule [PhFe^I(acac)]⁻ a été attribuée à ce complexe à la suite de ces différentes études.

Il a été montré électrochimiquement que, contrairement au complexe [PhFe^{II}(acac)₂]⁻, seul le complexe [PhFe^I(acac)]⁻ réagissait avec des halogénures aromatiques (iodures ou bromures aryliques, et hétérocycles chlorés appauvris). Il a ainsi été montré que le complexe [PhFe^I(acac)]⁻ réduisait par transfert électronique les iodures et bromures aromatiques en arènes correspondants, au cours d'un processus catalytique (le complexe [PhFe^{II}(acac)₂]⁻ étant formé par oxydation du fer (I) par l'halogénure aromatique, et réduit à nouveau en complexe [PhFe^I(acac)]⁻ par le réactif de Grignard). En revanche, il a été montré que les hétérocycles chlorés appauvris comme la 2-chloropyridine pouvaient conduire à la formation d'un produit de couplage C-C, via un processus d'addition oxydante dont l'intermédiaire est un complexe organométallique de fer (III) caractérisé électrochimiquement. L'absence de réactivité des iodures et bromures aromatiques conduit à penser que l'addition oxydante du fer (I) sur la 2-chloropyridine procède par un mécanisme de type S_NAr, et non par un mécanisme d'addition oxydante à trois centres. Ceci rationalise les résultats observés par Fürstner, qui reporte notamment l'ordre de réactivité précédemment mentionné: les iodures et bromures aromatiques sont réduits dans les conditions étudiées ici et ne conduisent pas à la formation d'un produit de couplage, contrairement aux hétérocycles chlorés appauvris.

La formation de quantités variables du produit d'homocouplage du réactif de Grignard a également été expliquée: ce produit se forme au début du processus, lors de la réduction du précurseur de fer (III) en fer (II), puis en fer (I). La relative instabilité du complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ le conduit à se dismuter rapidement, donnant le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ (caractérisé électrochimiquement) et un dépôt de fer (0) métallique. Le complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ peut à nouveau être réduit *in situ* par le réactif de Grignard, pour aboutir à la formation de $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ et d'un demi-équivalent du produit d'homocouplage de l'organomagnésien. Deux sources de formation de ce dernier ont donc été identifiées: la réduction du fer (III) en fer (I) en début de réaction, qui produit un équivalent de produit d'homocouplage par mole de fer (III) réduite, et surtout la réduction du complexe $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{acac})_2]^-$ formé au cours de la dismutation de $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$. C'est ce deuxième processus qui est de loin majoritaire au vu des quantités de produit d'homocouplage de l'organomagnésien détectées dans les conditions des réactions étudiées. Les conditions opératoires décrites par Fürstner pour ce type de couplage imposent d'ailleurs une température de -30°C , ce qui évite au complexe $[\text{PhFe}^{\text{I}}(\text{acac})]^-$ de se dismuter trop rapidement comme c'est le cas à température ambiante.

La catalyse du couplage C-C entre un organométal et un électrophile par un processus ferrocatalysé fait encore l'objet de développements: l'un des principaux enjeux, partiellement résolu dans le cas de substrats aliphatiques, est de supprimer le processus d'homocouplage, qui impose d'utiliser de larges excès de réactif de Grignard. En ce qui concerne l'étude mécanistique proposée ici, il serait très intéressant de la compléter par l'étude du couplage aryl-alkyl, et notamment d'étudier quelles espèces sont formées lors de la réduction du fer (III) par un réactif de Grignard aliphatique, possédant ou non un hydrogène β -éliminable. Il a en effet été vu au début de ce chapitre que ces deux familles de réactifs se comportaient très différemment et étaient susceptibles de former des complexes métalliques de bas degrés d'oxydation et de structure très diverses lors de la réduction du fer (III).

Etude du mécanisme d'une cyclisation radicalaire catalysée par le fer en présence d'hydrures.

I) Avantages et limitations de l'utilisation d'hydrures d'étain en chimie radicalaire: alternatives.

I.1) Procédés radicalaires; rôle des hydrures d'étain.

I.1.a) Deux types de mécanisme

Depuis les années 1970, l'exploitation de la réactivité des radicaux organiques a permis de nombreuses avancées en synthèse. Grâce, entre autres, aux travaux de Barton, Baldwin, Beckwith et Julia, une fine compréhension des mécanismes mis en jeu a de surcroît vu le jour, tant du point de vue de la stratégie de synthèse que de l'analyse cinétique poussée des réactions impliquées.²¹²

On distingue ainsi deux grands types de processus radicalaires en synthèse organique: les procédés dits *en chaîne*, qui se caractérisent par la formation d'un radical réactif à partir d'un radical propagateur, lequel est régénéré périodiquement afin poursuivre la chaîne réactionnelle (schéma 5.1), et les procédés dits *non-chain*, permettant la génération et la régénération de radicaux via une réaction d'oxydoréduction.

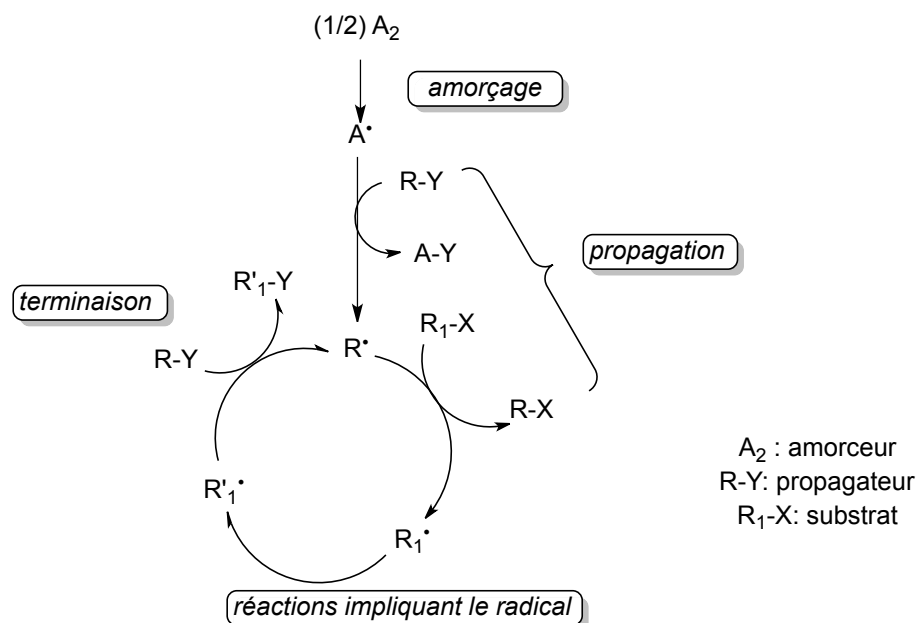


Schéma 5.1: mécanisme formel d'une réaction radicalaire en chaîne

²¹² Voir notamment Renaud, P.; Sibi, M.P. *Radicals in Organic Synthesis* 2001, Wiley éditeur.

Le cas du mécanisme en chaîne, le plus couramment rencontré en chimie radicalaire, est détaillé ci-dessous.

1.1.b) Quelques propriétés du mécanisme en chaîne

La première étape du mécanisme en chaîne est l'étape d'amorçage: c'est à ce stade que sont générées les espèces radicalaires dans le milieu. Cette étape nécessite la présence d'un amorceur, noté ici A_2 , qui a la propriété de se cliver très facilement par dissociation homolytique. On distingue de nombreux amorceurs: le choix de telle ou telle entité sera dicté, entre autres, par la gamme de température dans laquelle il sera toléré, par sa durée de demi-vie (il est parfois nécessaire d'utiliser des amorceurs ayant une demi-vie bien précise afin de maintenir dans le milieu une concentration en radicaux à un certain niveau), ou bien par sa compatibilité chimique avec les autres réactifs employés (tolérance vis-à-vis du propageur notamment).

On peut citer les quelques exemples de systèmes amorceurs ci-dessous:²¹³

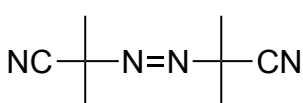
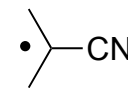
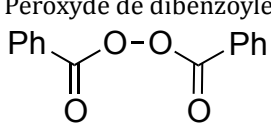

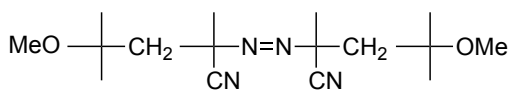
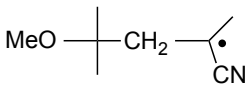
Amorceur	Radical généré	Remarques
AIBN (2,2'-azobis(isobutyronitrile)) 		Très souvent utilisé avec Bu_3SnH comme propageur. Demi-vie: 2h à 80°C; 0,1 h à 100°C.
Peroxyde de dibenzoyle 		Demi-vie: 2h à 90°C; 0,5 h à 100°C.
2,2'-Azobis-(2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile) (V-70) 		Permet de travailler à température ambiante.
Triéthylborane / dioxygène Et_3B / O_2	$Et^•; EtO_2^•$	Permet de travailler à basse température (jusqu'à -78°C). Utilisable avec Bu_3SnH comme propageur.

Tableau 5.2: propriétés de quelques amorceurs

L'étape-clé d'un processus en chaîne est l'étape de propagation: elle doit en effet permettre, à partir du radical amorceur $A^•$, de générer un radical propageur $R^•$ plus réactif (à partir du composé $R-Y$ dans le schéma 5.1, ce dernier étant souvent utilisé en quantité stœchiométrique). Celui-ci peut ensuite réagir avec le substrat R_1X afin de générer un radical $R_1^•$. Ce dernier, via une succession de réaction diverses, fournit après terminaison le produit final, et régénère le radical propageur $R^•$.

²¹³ Utilisation de l'AIBN: Waits, H. P.; Hammond, G.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1911; utilisation du V-70: Kita, Y. et al. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3549; utilisation du système $\{Et_3B; O_2\}$: Brown, H.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 693.

Une réaction de propagation relativement courante est la réaction d'arrachement d'atome ou d'un groupe d'atomes. Quelques exemples de réactions d'arrachement sont donnés ci-dessous, dans le cas où le radical propagateur est le radical tributylstannane²¹⁴ (schéma 5.3):

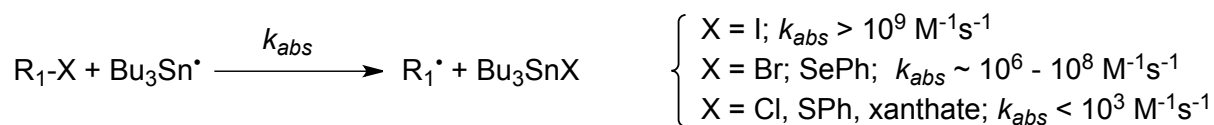


Schéma 5.3: exemples de réaction d'arrachement

Le choix du propagateur est fondamental: il doit contenir une liaison relativement faible pour pouvoir être brisée de manière homolytique, et générer un radical suffisamment réactif pour permettre de poursuivre la chaîne réactionnelle. Un radical propagateur peut être obtenu via rupture homolytique d'une liaison métal-métal, métal-hydrogène, ou hétéroatome-hydrogène.

Enfin, l'étape de terminaison peut quant à elle faire intervenir diverses réactions: régénération du propagateur radicalaire initial (schéma 5.4.a), transfert d'atome (transfert de l'atome Y dans le schéma 5.1; voir également l'exemple du schéma 5.4.b), transfert de groupe d'atomes, ...

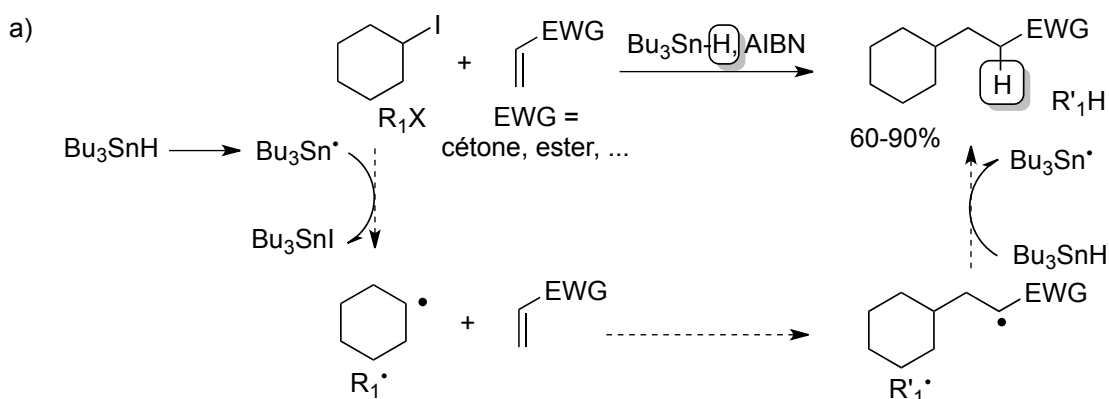


Schéma 5.4.a: exemple de réaction en chaîne avec régénération du propagateur radicalaire initial (réaction de Giese²¹⁵)

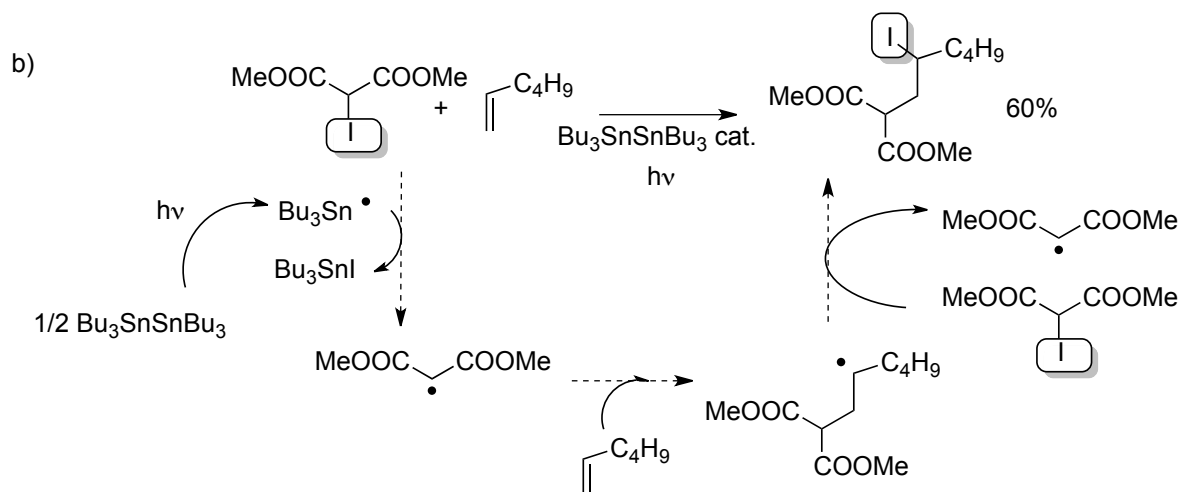


Schéma 5.4.b: exemple de réaction en chaîne avec terminaison par transfert d'atome d'iode²¹⁶

²¹⁴ Chatgililoglu, C. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 67; Ingold, K.U.; Luszytk, J.; Scaiano, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 343

²¹⁵ Giese, B. *et al Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1985**, *24*, 553

²¹⁶ Curran, D. P. *et al J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8872

Remarques:

Il est à préciser que la réactivité comparée des différents radicaux mis en jeu dans un procédé en chaîne avec terminaison par transfert d'atome ou de groupe d'atomes est cruciale. En effet, la chaîne ne peut efficacement se propager que si les trois conditions qui suivent sont réunies:

- *la réaction d'addition du radical formé à partir du substrat doit être extrêmement rapide;*
- *le radical obtenu après addition doit être plus réactif que le radical initial;*
- *la réaction de transfert d'atome sur le radical obtenu après addition doit être plus rapide que toutes les autres réactions compétitives.*

Il est intéressant de noter que, dans le cas du mécanisme par transfert d'atome (schéma 5.4.b), l'amorceur (ici $Bu_3SnSnBu_3$) est présent en quantité catalytique, alors qu'une chaîne régénérant à chaque boucle le précurseur radicalaire initial nécessite la présence d'un propageur en quantité stœchiométrique (voir schéma 5.4.a où un équivalent Bu_3SnH par mole de substrat est nécessaire).

1.1.c) Emergence des propageurs à base d'étain

L'efficacité des composés stannylés comme médiateurs radicalaires a été mise en évidence dès la fin des années 1950;²¹⁷ l'hydruure de *n*-tributylétain Bu_3SnH s'est rapidement imposé comme médiateur radicalaire dans les réactions en chaîne, le système {AIBN; Bu_3SnH } ayant en effet montré une grande efficacité dans un domaine varié de réactions.²¹⁸ La formation de radicaux à partir de Bu_3SnH est un processus assez aisé du fait de la faible valeur de l'énergie de la liaison Sn-H dans ce composé, évaluée à 79 kcal.mol^{-1} .²¹⁹

Dès lors, la formation du radical tributylstannane par réaction entre l'amorceur et Bu_3SnH est relativement aisée, le radical Bu_3Sn^\bullet pouvant ensuite réagir avec le substrat; une grande variété de fonctions organiques (comme au schéma 5.3) peut ainsi être activée. L'efficacité de la formation de radicaux par ce procédé dépend évidemment de la force de la liaison brisée dans le substrat: les iodoalcane sont donc plus facilement activables que les bromoalcane, eux-mêmes plus réactifs que les chloroalcane.²²⁰

La formation de radicaux carbonés à partir d'hydruures d'étain a permis historiquement l'émergence, entre autres, de deux types de réactions fondamentales:

- les réactions de type Giese (voir schéma 5.4.a), où le radical intermédiaire est engagé dans une réaction d'addition. Cette dernière procède par attaque du carboradical sur un accepteur d'électrons (oléfine ou alcyne le plus souvent).²²¹

²¹⁷ van der Kerk, G.J.M.; Noltes, J.G.; Luijten, J.G.A. *J. Appl. Chem.* **1957**, 7, 356

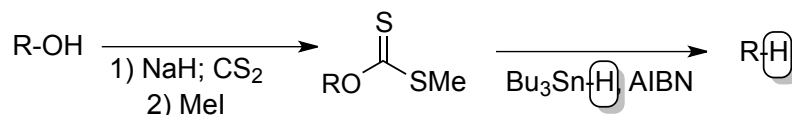
²¹⁸ Neumann, W.P., *Synthesis*, **1987**, 665; Jasperse, C.P.; Curran, D.P.; Feivig, T.L. *Chem. Rev.* **1999**, 91, 1237

²¹⁹ Chatgililoglu, C. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 67

²²⁰ On peut donner à titre d'exemple les énergies de liaison à 298 K des différentes liaisons carbone-halogène dans les halogénures benzyliques suivants: $E_{\text{diss}}(\text{PhCH}_2\text{Cl}) = 74,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $E_{\text{diss}}(\text{PhCH}_2\text{Br}) = 61,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $E_{\text{diss}}(\text{PhCH}_2\text{I}) = 51,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Galli, C.; Pau, T. *Tetrahedron*, **1998**, 54, 2893).

²²¹ Historiquement, la réaction de Giese désigne une addition radicalaire sur une oléfine appauvrie en électrons (dérivé acrylique par exemple).

- les réactions de type Barton-McCombie²²² (déoxygénation utilisant des xanthates soufrés comme substrat, schéma 5.5) ou Barton-Motherwell²²³ (décarboxylation utilisant des esters thiohydroxamiques), qui reposent sur une fragmentation de radicaux dont la force motrice est la création d'une liaison forte entre l'étain et, le plus souvent, un chalcogène (soufre, sélénium ou plus rarement tellure) du fait de la forte affinité de l'étain pour les éléments de cette famille.²²⁴



Mécanisme:

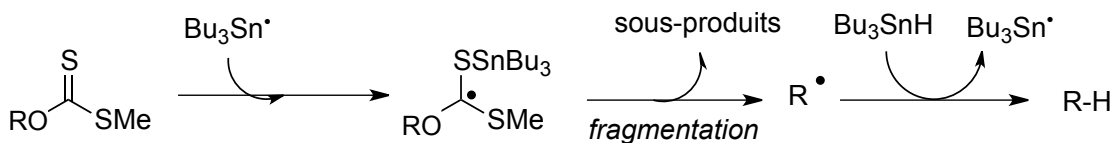


Schéma 5.5: fragmentation de Barton-McCombie

Toutefois, le principal inconvénient de l'étain est sa toxicité, ce qui rend son utilisation, notamment en synthèse de produits pharmaceutiques, très délicate. Rendre catalytique la quantité nécessaire d'étain dans les réactions radicalaires a été la première amélioration concernant les réactions utilisant ce type de système propagateur.

L'idée principale sur laquelle reposent ces méthodes consiste en la génération catalytique de la liaison étain-hydrogène, qui peut être obtenue en utilisant une source d'étain catalytique telle que Bu_3SnCl associée à une quantité stœchiométrique d'un donneur d'hydrure, tel que NaBH_4 ou NaBH_3CN .

Un exemple historique est le système établi par Corey en 1975:²²⁵

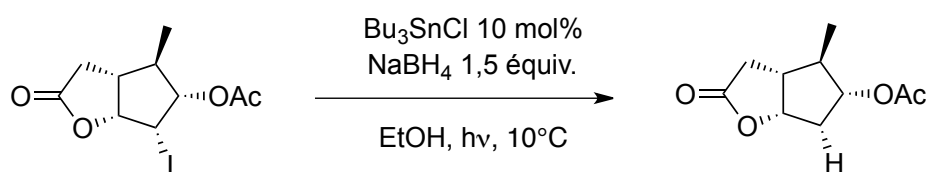


Schéma 5.6: réduction catalytique de liaison C-I par Corey

Le cycle catalytique associé à cette réaction est le suivant:

²²² Barton, D.H.R.; McCombie, S.W.J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 16, 1574

²²³ Barton, D. H. R.; Crich, D.; Motherwell, W. B. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 939

²²⁴ La formation de liaisons Sn-S est par exemple la force motrice des réactions de Barton-McCombie et Barton-Motherwell.

²²⁵ Corey, E.J.; Suggs, J.W.J. *Org. Chem.* **1975**, 40, 2554

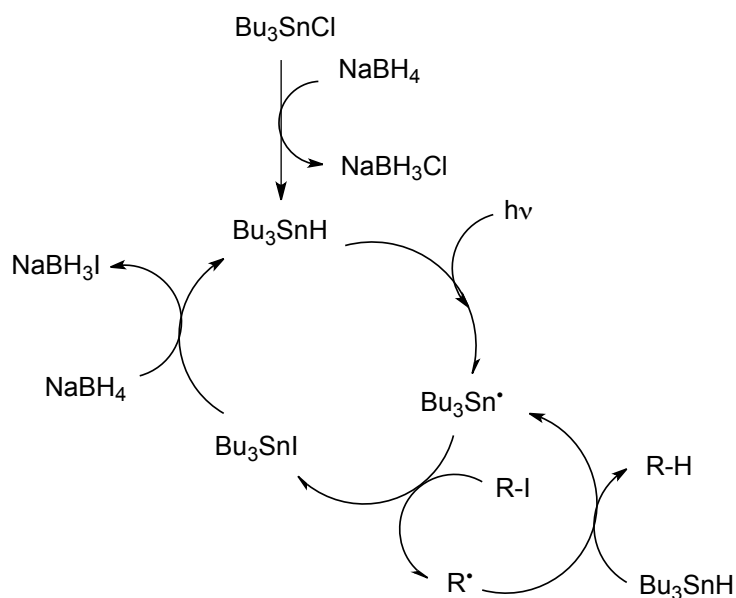


Schéma 5.7: cycle catalytique de la réaction présentée au schéma 5.6

On peut également mentionner à ce titre une version catalytique de la réaction de Giese précédemment présentée (schéma 5.4.a) proposée par Stork en 1986.²²⁶

Un important pan de la chimie radicalaire consiste aujourd'hui à développer des méthodes de synthèse utilisant de nouveaux propagateurs à la fois non polluants, et utilisés en quantités catalytiques. De nombreux systèmes respectant ce cahier des charges ont été développés ces dernières années et ont montré leur efficacité pour certains types de substrats. Un aperçu de ces différentes méthodes est donné ci-après.

1.2) Développement de nouveaux systèmes propagateurs sans étain

1.2.a) Utilisation d'hétéroatomes des groupes principaux comme donneurs d'hydrogène

1.2.a.1) Composés du silicium et du germanium (éléments du groupe XIV)

D'importants travaux en chimie radicalaire sans étain ont été publiés par le groupe de Chatgialoglu et concernent l'utilisation de propagateurs porteurs d'une liaison Si-H. Un de ces propagateurs, le tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS) présente, avec une énergie de dissociation de la liaison Si-H égale à 84 kcal.mol⁻¹, une réactivité similaire à Bu₃SnH.²²⁷

C'est de plus un excellent médiateur pour les réactions d'arrachement d'halogènes ainsi que pour les réactions de terminaison par réduction (transfert d'hydrogène) de radicaux carbonés, comme le montrent les tableaux ci-dessous (tableaux 5.8.a et 5.8.b):

²²⁶ Stork, G. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 303

²²⁷ Chatgialoglu, C. et al *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188

R-X	$k_{\text{abs}}(\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{abs}}((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Ph-CH ₂ Br	1,5.10 ⁹	9,6.10 ⁸
<i>t</i> Bu-Br	1,4-1,7.10 ⁸	1,2.10 ⁸
Ph-CH ₂ Cl	1,1.10 ⁶	4,6.10 ⁶

Tableau 5.8.a: constantes de vitesse comparées pour la réaction d'arrachement d'halogène par les radicaux $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$ et $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$

R-X	$k_{\text{réd}}(\text{Bu}_3\text{SnH}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{réd}}((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R-CH ₂ •	2,3.10 ⁶	3,8.10 ⁵
RR'C•	1,9.10 ⁶	2,6.10 ⁵
<i>t</i> BuO•	2,2.10 ⁸	1,1.10 ⁸

Tableau 5.8.b: constantes de vitesse comparées pour la réaction de réduction de radicaux carbonés par les espèces Bu_3SnH et $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$.²²⁷

L'utilisation du TTMS connaît donc une importante expansion en chimie radicalaire et son application a un spectre large. C'est par exemple un excellent propagateur utilisé dans les réactions de type Giese:²²⁸

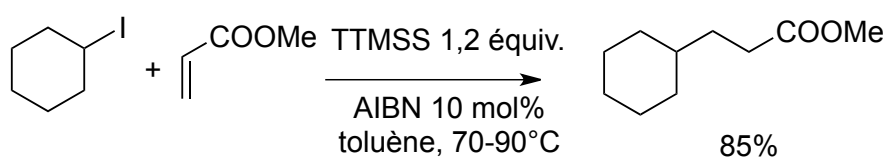


Schéma 5.9: réaction de Giese propagée par le TTMS

L'inconvénient principal de ce réactif est son coût (env. 100 € pour 5 g); le groupe de Chatgililoglu a mis au point une version catalytique de cette méthodologie utilisant NaBH_4 comme source d'hydrogène, mais ce type de méthode est évidemment limité par le domaine d'utilisation du borohydrure de sodium.²²⁹

On peut également citer l'utilisation d'organogermanes comme propagateurs radicalaires: la liaison Ge-H possédant une énergie de dissociation d'environ 80 kcal.mol⁻¹ dans de nombreux trialkyl- et triarylgermanes (Et_3GeH , Ph_3GeH , Bu_3GeH ,²³⁰ ...), les organogermanes sont donc de bons précurseurs de radicaux qui sont, pour les réactions de transfert d'hydrogène par exemple, très légèrement moins réactifs que les organostannanes.²³¹

Néanmoins, la trop grande réactivité des radicaux trialkylgermanes eux-mêmes ($\text{Bu}_3\text{Ge}^\bullet$ par exemple) limite le spectre d'application de ces médiateurs. Ces radicaux tendent en effet entre

²²⁸ Giese, B.; Kopping, B.; Chatgililoglu, C. *Tet. Lett.* **1999**, 30, 681

²²⁹ Lesage, M.; Chatgililoglu, C.; Griller, D. *Tet. Lett.* **1989**, 30, 2733

²³⁰ Pour une réaction de Giese utilisant le tributylgermane comme propagateur, voir notamment Pike, P.; Hershberger, J. *Tet. Lett.* **1998**, 44, 6295.

²³¹ Chatgililoglu, C.; Ballestri, M.; Escudié, J.; Pailhous, I. *Organometallics* **1999**, 18, 2395

autres à s'additionner rapidement sur les oléfines non-activées et sont donc incompatibles avec nombre de substrats insaturés.²³²

Des organogermanes plus complexes ont donc été développés ces dernières années pour pallier ce problème:²³³

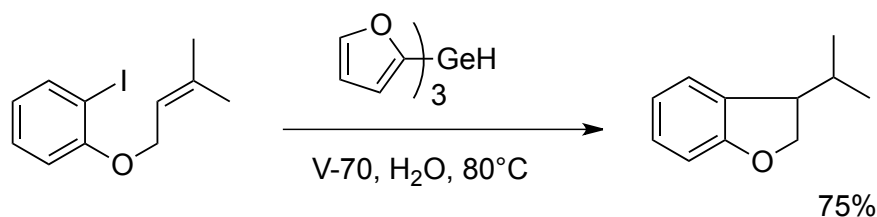


Schéma 5.10: exemple de cyclisation radicalaire dans l'eau propagée par un triarylgermane.

1.2.a.2) Utilisation d'autres médiateurs

De nombreuses autres familles de molécules ont été développées comme systèmes propagateurs. Les thiols sont par exemple eux aussi de bons donneurs d'hydrogène dans des processus radicalaires.

De même, suite aux travaux de Barton au début des années 1990, on peut citer les précurseurs phosphorés possédant une liaison P-H relativement faible, comme c'est le cas pour les dialkylphosphites ou encore les sels de l'acide hypophosphoreux (schéma 5.11.a).

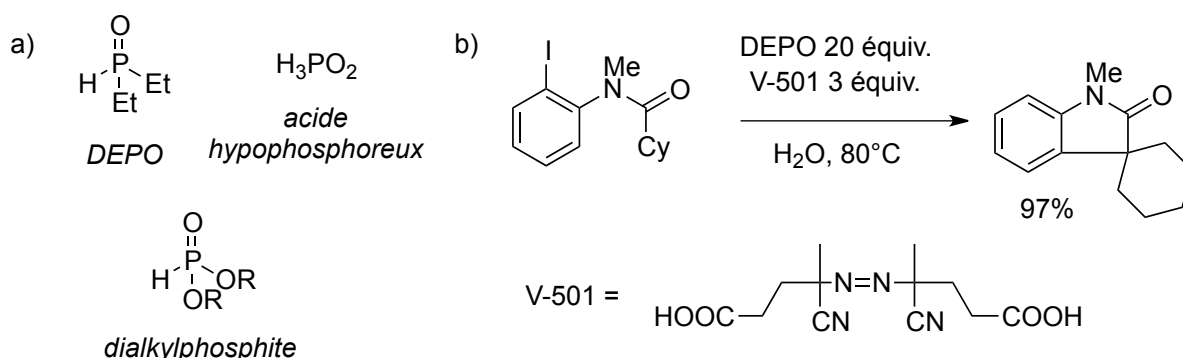


Schéma 5.11: divers médiateurs phosphorés

Un des avantages de certains composés phosphorés comme le DEPO (oxyde de diéthylphosphine) est leur solubilité en phase aqueuse, qui permet, via l'utilisation d'un amorceur lui aussi hydrosoluble, de réaliser des réactions radicalaires dans l'eau (schéma 5.11.b²³⁴). L'inconvénient est que, dans de nombreux cas, un large excès (jusqu'à 20 équivalents) de composé phosphoré est nécessaire.

²³² Bowman, W.R.; Krintel, S.L.; Schilling, M.B. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1985

²³³ Nakamura, T.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 747

²³⁴ Khan, T.A.; Tripoli, R.; Crawford, J.J.; Martin, C.G.; Murphy, J.A. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2971

A titre d'exemple relativement récent, on peut enfin citer les boranes qui, complexés à des bases de Lewis telles que les phosphines²³⁵ ou les carbènes N-hétérocycliques,²³⁶ génèrent des radicaux boryle ayant une réactivité très chimiosélective.²³⁷

1.2.b) Développement de nouveaux systèmes métal-hydrure²³⁸

Ce type de système a réellement vu le jour avec les travaux de Giese concernant l'utilisation d'hydrures mercuriques générés *in situ* comme précurseurs de radicaux.²³⁹ Toutefois, la toxicité inhérente à ce métal a très vite limité son utilisation.

D'autres systèmes propagateurs ont alors été découverts peu à peu. Ces systèmes impliquant à leurs débuts l'utilisation d'hydrures de métaux de transition comme précurseurs, la source métallique se devait d'être utilisée en quantité stœchiométrique.

On peut citer à ce titre les travaux d'Oshima qui, en 2001, reporte une méthodologie de cyclisation impliquant le complexe de Schwartz $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{H})\text{Cl}]$ (associé au triéthylborane) comme médiateur radicalaire:²⁴⁰

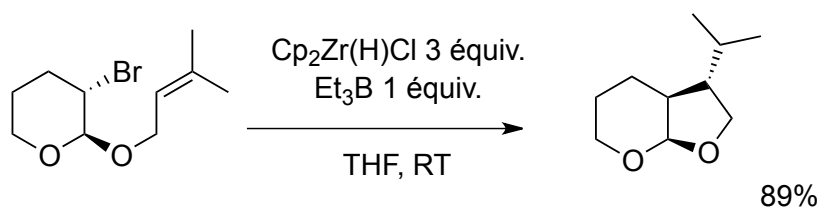


Schéma 5.12: utilisation du complexe de Schwartz comme médiateur radicalaire

Une version catalytique de cette réaction a été également publiée par Oshima dans le même article: elle consiste en une génération catalytique de l'hydrure $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{H})\text{Cl}]$ utilisant une quantité stœchiométrique de Red-Al comme source d'hydrure (schéma 5.13):²⁴¹

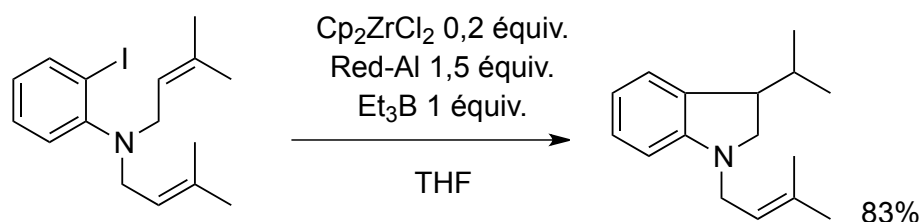


Schéma 5.13: version catalytique de l'activation radicalaire d'iodoarènes par le complexe de Schwartz

²³⁵ Baban, J.A.; Roberts, B.P.J. *Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, **1988**, 1195

²³⁶ voir entre autres: Ueng, S.-H.; Makhlof Brahmi, M.; Derat, E.; Fensterbank, L.; Lacote, E.; Malacria, M.; Curran, D.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082; Solovyev, A.; Yuen, S.-H.; Monot, J.; Fensterbank, L.; Malacria, M.; Lacote, E.; Curran, D.P. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2998

²³⁷ Lindsay, D.M.; McArthur, D. *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 2474

²³⁸ Revue: voir Gansäuer, A.; Blum, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2778

²³⁹ Giese, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 553

²⁴⁰ Fujita, K.; Nakamura, T.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3137

²⁴¹ Cette réaction est également applicable aux substrats bromés aliphatiques (tels que le bromoacétal du schéma 5.12); toutefois, un bon rendement de cyclisation réductrice sur ce type de substrats nécessite une élévation de la température (chauffage au reflux), alors que la version stœchiométrique est effectuée à température ambiante.

Divers systèmes gallium-hydrure et indium-hydrure ont également été développés, d'abord pour des activations stœchiométriques, puis pour des activations catalytiques. Le principe de génération catalytique de l'espèce active est le même que précédemment et utilise une source stœchiométrique d'ions hydrure (NaBH_4 ou Red-Al le plus souvent).

Les systèmes gallium-hydrure sont par exemple très efficaces pour les réactions de réduction de liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-I}$ ou $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Br}$ ainsi que pour les réactions de déoxygenation de type Barton²⁴² (via la formation d'un xanthate de soufre intermédiaire). On reporte également divers exemples de cyclisations radicalaires catalysées par des hydrures de gallium générés catalytiquement:²⁴²

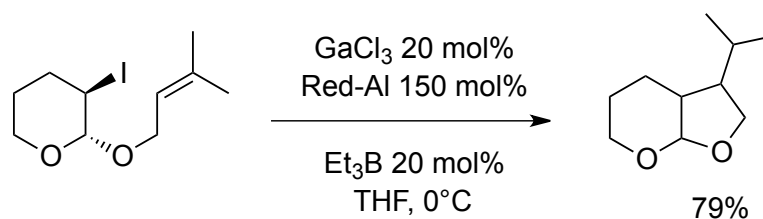


Schéma 5.14: cyclisation radicalaire catalysée par un dérivé du gallium

Les systèmes indium-hydrure sont, quant à eux, d'une grande efficacité dans les réactions d'activation radicalaires de liaisons $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-I}$, utilisant notamment des iodures aromatiques comme substrats. Diverses réactions de Giese (schéma 5.15.a) ou de cyclisations radicalaires (schéma 5.15.b) ont été reportées au cours de cette décennie, notamment par le groupe de Baba dont les travaux tendent par ailleurs à prouver le rôle de l'hydrure $[\text{HIn}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ comme médiateur radicalaire.²⁴³

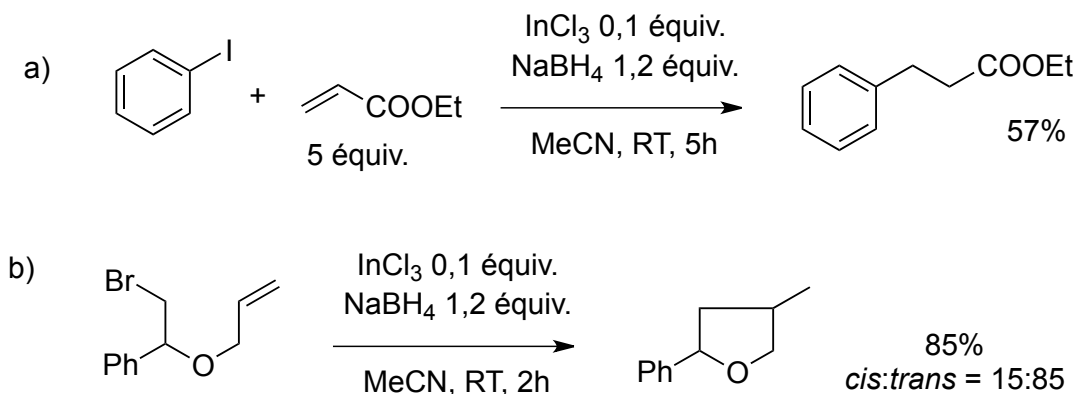


Schéma 5.15: a) réaction de Giese et b) cyclisation radicalaire, catalysées par un dérivé d'indium

²⁴² Mikami, S.; Fujita, K.; Nakamura, T.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Matsubara, S.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1853

²⁴³ Inoue, K.; Sawada, A.; Shibata, I.; Baba, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 906

D'autres métaux de transition ont été utilisés sous forme d'hydrure afin de fournir des systèmes propageurs: on peut citer l'utilisation d'hydrures de chrome,²⁴⁴ d'hydrures de cobalt,²⁴⁵ ou plus anecdotiquement dans les procédés en chaîne, de titane.²⁴⁶

L'utilisation de précurseurs métalliques peut aller de pair avec deux contraintes majeures: le coût du complexe utilisé, ou, plus problématiquement, les problèmes de toxicité inhérents à certains métaux. A ce titre, le développement de systèmes propageurs à base de fer, abondant et peu toxique, est un défi incontournable.

1.2.c) Utilisation du fer en chimie radicalaire

1.2.c.1) Utilisation du fer en catalyse oxydante

L'activité du fer (II) ou du fer (III) en catalyse oxydante est connue depuis les travaux de Fenton sur la décomposition radicalaire de l'eau oxygénée catalysée par des sels de fer (II).²⁴⁷ Les avancées de la biochimie ont permis de mettre en évidence le rôle oxydatif de métalloenzymes contenant des noyaux fer (II)²⁴⁸ notamment dans le transport d'oxygène et l'activation C-H, et ont inspiré bon nombre de chimistes organiciens.

On peut par exemple citer les travaux de White, qui a développé divers systèmes catalytiques à base de fer (II) permettant l'oxydation sélective de liaisons C-H en alcools.²⁴⁹

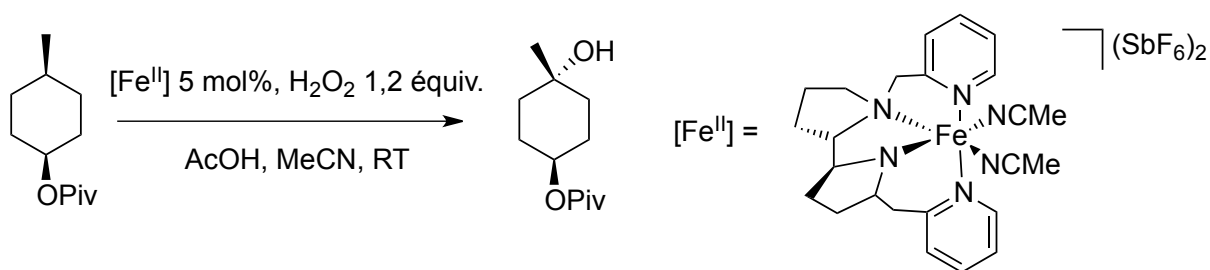


Schéma 5.16: activation C-H en catalyse oxydante par Chen et White

²⁴⁴ Smith, D.M.; Pulling, M.E.; Norton, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 770

²⁴⁵ Gaspar, B.; Carreira, E.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5758

²⁴⁶ Liu, Y.; Schwartz, J. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4471; pour un exemple de réduction catalytique spécifique d'iodoarènes catalysée par un système titane-hydrure, voir Meunier, B. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 345. Il est à noter qu'un important pan de la chimie radicalaire des procédés non-chain (non détaillés ici) est focalisé sur la génération de radicaux via l'ouverture d'époxydes par les titanocènes: ce type de système est à la fois extrêmement chimiosélectif et permet la mise au point de cascades radicalaires très régiospécifiques (éventuellement en série asymétrique), voir par exemple Gansäuer, A. et al. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 531.

²⁴⁷ Fenton, H.J.H. *J. Chem. Soc.*, **1894**, 65, 899

²⁴⁸ voir Lippard, S.J.; Berg, J.M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books éd., **1994**, ainsi que les références qui y sont citées.

²⁴⁹ Chen, M.S.; White, M.C. *Science*, **2007**, *318*, 783; voir également Chen, M.S.; Prabakaran, N.; Narayanasmy, L.; Nathan, A.; White, M.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970

Un exemple de couplage $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ en conditions oxydantes entre un alcool et un alcène catalysé par le fer (III) a également été reporté. Un mécanisme radicalaire faisant intervenir un hydrure de fer (IV) est alors proposé.²⁵⁰

On peut en outre citer deux protocoles de cyclisations radicalaires «non-chain» en milieu oxydant initiées par une source stœchiométrique de fer (III) sur des 1,6-diènes ou des 1,6-énynes, qui ont été reportés récemment par Ishibashi.

Ces méthodologies donnent accès, via des réactions de cyclisation 5-*exo*-dig ou 5-*exo*-trig, à des dérivés fonctionnalisés du cyclopentane ou à des hétérocycles variés (schéma 5.17.a).²⁵¹ Le borohydrure de sodium est utilisé comme source d'hydrogène; l'oxydant permettant de générer l'espèce radicalaire cyclisante par oxydation d'une liaison C-Fe intermédiairement créée peut être l'oxygène de l'air^{251a} ou le dioxyde d'azote généré *in situ* par décomposition thermique du nitrate de fer (III) utilisé comme précurseur métallique^{251b} (schéma 5.17.b):

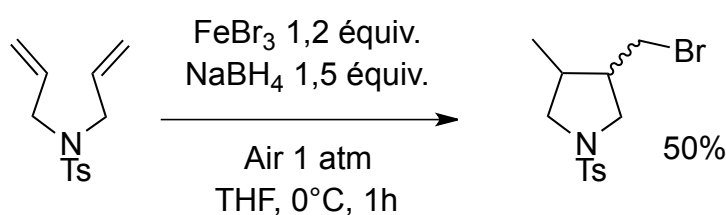


Schéma 5.17.a: cyclisation radicalaire oxydante par un complexe du fer

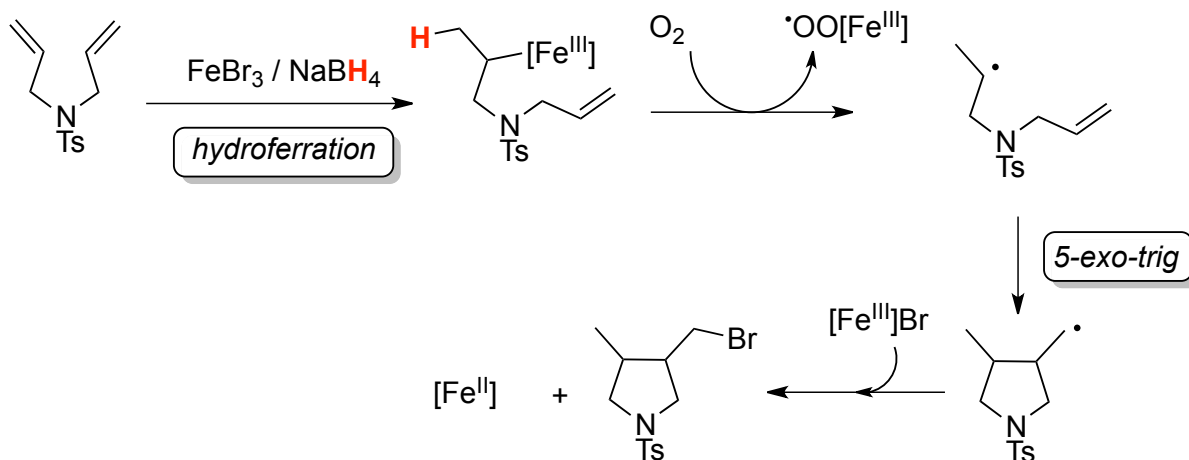


Schéma 5.17.b: mécanisme plausible proposé par Ishibashi pour la cyclisation de 1,6-diènes

I.2.c.2) Utilisation du fer en catalyse réductrice

En ce qui concerne la catalyse radicalaire en milieu réducteur, peu de systèmes efficaces sont à ce jour connus. Or, comme cela a été démontré tout au long des rappels bibliographiques précédents, la possibilité de générer des carboradicaux par activation réductrice d'une liaison carbone-halogène (entre autres) ouvre la voie à de nombreuses perspectives en synthèse organique.

²⁵⁰ Zhang, S.-Y.; Tu, Y.-Q.; Fan, C.-A.; Zhang, F.-M.; Shi, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8761

²⁵¹ a) Taniguchi, T.; Goto, N.; Nishibata, A.; Ishibashi, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 112; b) Taniguchi, T.; Ishibashi, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 124

Deux types d'exemples d'activations radicalaires en milieu réducteur par des complexes du fer sont à retenir:

- comme on l'a vu au chapitre 4, l'utilisation d'organométaux réducteurs permet l'obtention de précurseurs radicalaires de bas degré d'oxydation.

Différentes études reportent l'utilisation de réactifs de Grignard ou d'organozinciques comme agents réducteurs. Bien que le mécanisme soit encore sujet à débats, notamment en ce qui concerne le degré d'oxydation du complexe obtenu après réduction, cette méthodologie a été utilisée avec succès par Oshima pour des réactions de cyclisation réductrice 5-*exo*-trig d'iodoalcènes:²⁵²

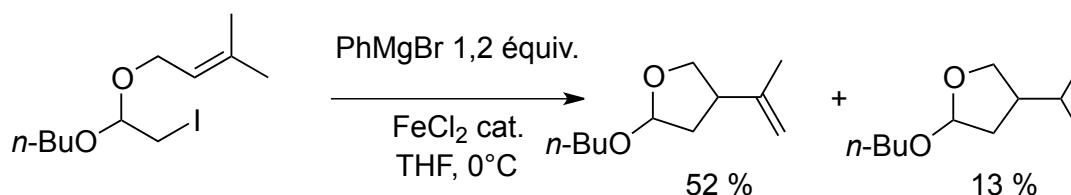


Schéma 5.18: cyclisation radicalaire en milieu réducteur catalysée par un complexe du fer

On peut également citer un exemple d'activation C-H par transfert d'hydrogène 1,5 reporté par Nakamura, où le carboradical est généré par réduction d'une liaison C_{sp^2} -I. Le propagateur est un complexe de fer obtenu par réduction d'un précurseur de fer (III) par un réactif de Grignard ou un organozincique:²⁵³

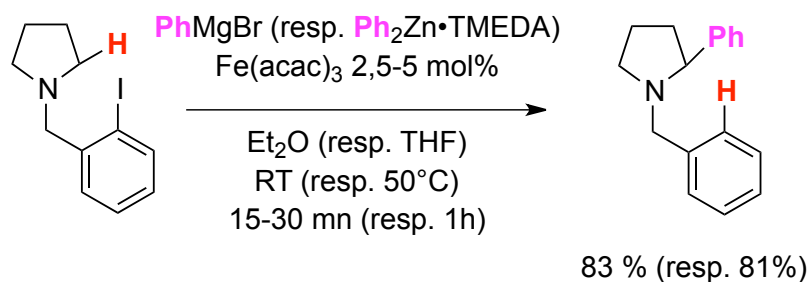


Schéma 5.19: transfert d'hydrogène 1,5 et couplage C-C catalysé radicalaire réductrice en présence d'un médiateur à base de fer

- la deuxième possibilité de réduction des précurseurs de fer (II) ou (III) en catalyseur actif consiste en l'utilisation d'un métal réducteur: ce choix est parfois plus judicieux que l'utilisation d'un organométal tel qu'un réactif de Grignard, réactif qui ne tolère que peu de fonctions.

Il est par exemple possible de générer des carboradicaux à partir d'époxydes dans un procédé en chaîne. Dans l'exemple qui suit, le zinc est utilisé comme réducteur métallique du précurseur de fer (II):²⁵⁴

²⁵² Hayashi, Y.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Tet. Lett.* **1998**, 39, 66

²⁵³ Yoshikai, N.; Mieczkowski, A.; Matsumoto, A.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5568

²⁵⁴ Hilt, G.; Bolze, P.; Kieltsch, I. *Chem. Comm.* **2005**, 1996; voir aussi Hilt, G.; Walter, C.; Bolze, P. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1241.

du développement de la réaction (choix du solvant, du réducteur, de la température, ...) n'est pas développé ici.²⁵⁵

II.1) Système et réaction étudiés

II.1.a) Réaction étudiée

La réaction étudiée ici est une cyclisation radicalaire, où un carboradical issu d'un acétal halogéné (noté **1a** dans la suite) est impliqué dans un processus d'attaque d'une oléfine non activée; le système propagateur utilisé ici associe le borohydrure de sodium au chlorure de fer (II) utilisé en quantité catalytique (schéma 5.22).

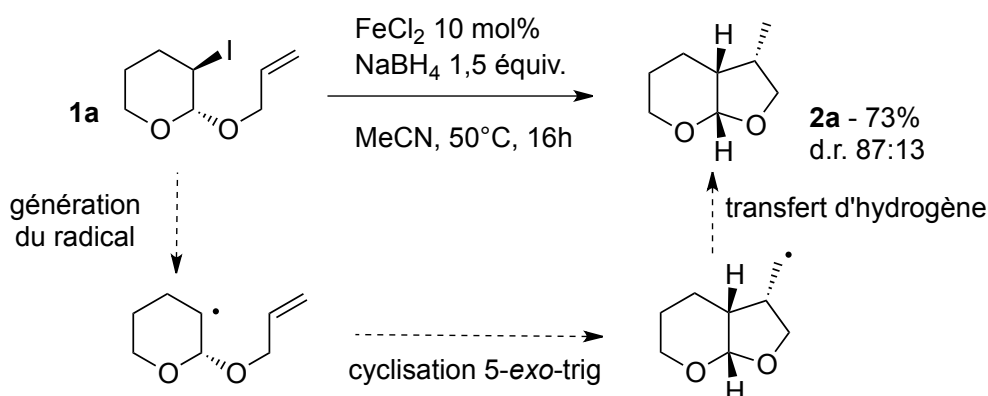


Schéma 5.22: réaction de cyclisation 5-exo-trig d'un iodoacétal catalysée par le fer en présence d'une source d'hydrure.

Il a été prouvé que le sel de fer (II) de départ et le borohydrure de sodium étaient tous deux nécessaires à l'obtention du produit final; de plus, la présence de deux équivalents de ligand dpe (1,2-bisdiphénylphosphinoéthane) par mole de fer est totalement compatible avec les réactions décrites ici (le rendement obtenu pour la réaction du schéma 5.22 étant alors dans ces conditions de 77% avec le même excès diastéréomérique).

II.1.b) Spectre d'application de la méthodologie développée

Différents halogénoacétals ont été testés avec la méthodologie précédemment décrite, les produits de cyclisation 5-exo-trig étant obtenus avec de bons rendements (51% à 78%) à partir d'iodoacétals ou de bromoacétals.

Cette méthodologie a été étendue à des réactions de cyclisation 5-exo-dig utilisant des iodoalcynes comme substrats (schéma 5.23.a), ainsi qu'à des réactions de cyclisation 6-exo-trig (schéma 5.23.b). Le rendement en produit cyclisé plus modéré de ces deux dernières réactions est en accord avec les travaux de Beckwith, attestant de la difficulté plus importante à réaliser efficacement des réactions de cyclisation 5-exo-dig ou 6-exo-trig sur ce type de substrats.²⁵⁶

²⁵⁵ voir thèse d'Audrey Ekomié, Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 9 février 2011.

²⁵⁶ Beckwith, A.L.J.; Page, D.M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5144.

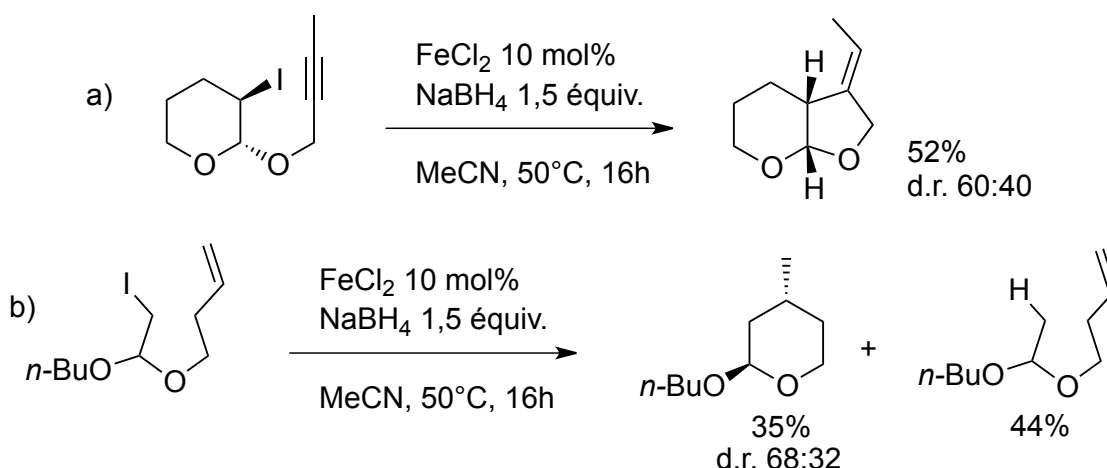


Schéma 5.23. a) exemples de cyclisations 5-*exo-dig* et b) 6-*exo-trig* via la méthodologie précédemment décrite

Cette méthodologie a été étendue avec succès à des réactions de réduction directe d'iodoalcane tertiaires, d'iodoarènes ou de bromoalcane. Elle est également parfaitement compatible avec la fonction ester ainsi qu'avec les tosylamines; en revanche, elle est incompatible avec la présence de cétones (ces dernières étant réduites en alcools secondaires plus rapidement que ne sont activées les liaisons carbone-halogène des substrats concernés).²⁵⁷

II.2) Etude mécanistique par voltammétrie cyclique

Le substrat **1a** (schéma 5.22) a été choisi pour l'étude mécanistique de cette réaction de cyclisation.

II.2.a) Nature de l'espèce active et mécanisme: étude expérimentale

La principale inconnue concernant le mécanisme de cette cyclisation concerne la nature exacte du complexe métallique permettant d'initier la réaction en chaîne.

En effet, des complexes de fer à l'état d'oxydation + II ou + III peuvent être facilement réduits *in situ*. Dans le cas présent, le borohydrure de sodium pourrait jouer deux rôles du fait de sa réactivité à la fois nucléophile (donneur d'ions H⁻) et réductrice (source d'hydrogène H[•]) et permettre la formation de liaisons Fe-H (création d'hydrures métalliques), ainsi que la réduction du précurseur de fer (II) en un complexe de plus bas degré d'oxydation.

Le système {Fe^{II}Cl₂ ; NaBH₄} ainsi que sa réactivité vis-à-vis de l'iodoacétal **1a** ont donc été étudiés par voltammétrie cyclique.

II.2.a.1) Etude du précurseur de fer (II)

En l'absence de ligands stabilisants pour le sel Fe^{II}Cl₂, ce dernier fournit un voltammogramme assez peu exploitable où le fer (0) formé par réduction s'adsorbe totalement à l'électrode. Dans tout ce qui suit, le sel Fe^{II}Cl₂ sera associé à deux équivalents de ligand dppe, ce ligand étant compatible avec la méthodologie mise en place (voir II.1.a).

La réaction étudiée est donc la suivante; elle est de plus réalisée à température ambiante (schéma 5.24):

²⁵⁷ Ekomié, A.; Lefèvre, G.; Fensterbank, L.; Lacote, E.; Malacria, M.; Ollivier, C.; Jutand, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, en ligne.

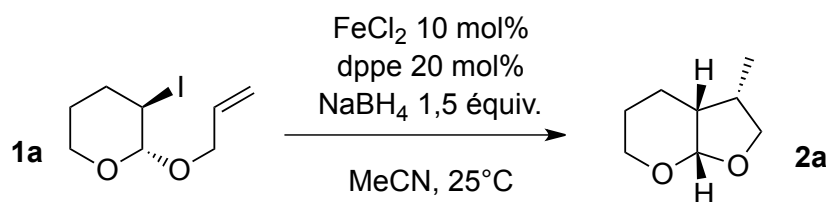


Schéma 5.24: réaction de cyclisation ferrocatalysée étudiée en voltammétrie cyclique

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ (possédant 18 électrons de valence) a été synthétisé selon la méthode décrite par Aresta²⁵⁸ et caractérisé par spectrométrie de masse (électrospray) et par électrochimie. Il présente un pic de réduction biélectronique en fer (0) au potentiel $E_{p(R1)} = -1,47$ V. On observe d'ailleurs une vague d'adsorption lors du balayage retour au potentiel $E_{p(O1)} = -0,05$ V, signe de l'adsorption de fer métallique à l'électrode (schéma 5.25.a).

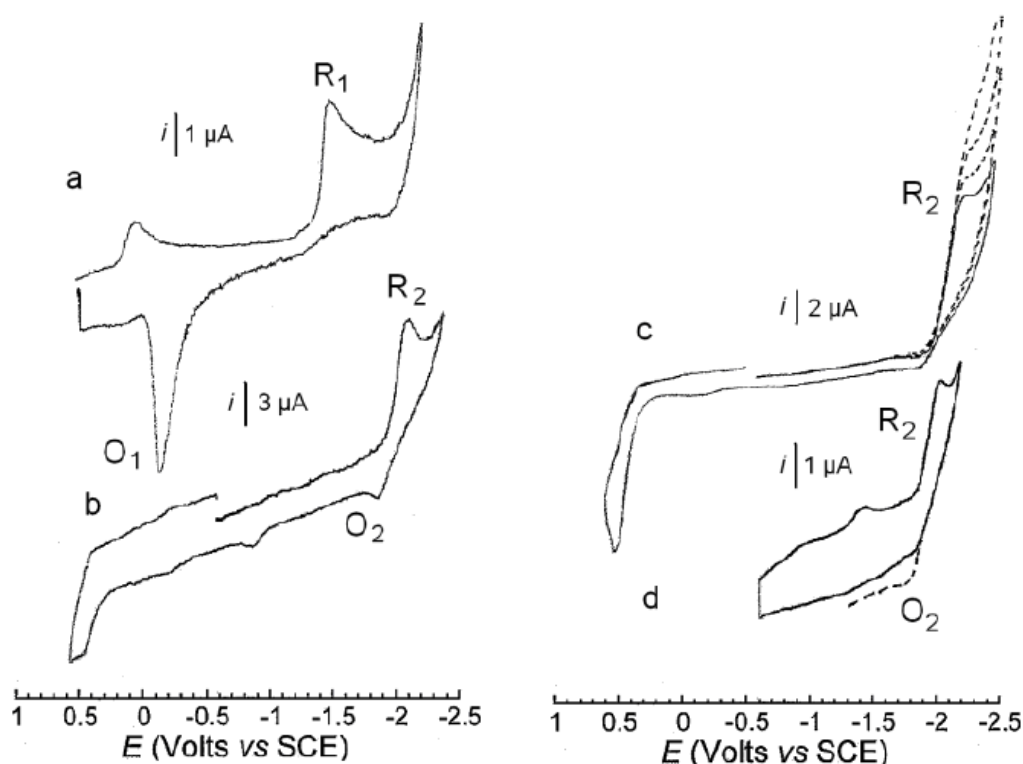


Schéma 5.25: voltammogrammes réalisés dans l'acétonitrile à 22°C sur électrode d'or ($d = 1$ mm) (électrolyte support: $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) des solutions suivantes:
 a) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ (4 mmol.L^{-1}) à la vitesse de balayage de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$;
 b) $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (4 mmol.L^{-1}) à la vitesse de balayage de 5 V.s^{-1} ;
 c) $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (4 mmol.L^{-1}) à la vitesse de balayage de 5 V.s^{-1} en présence de quantités croissantes de l'iodoacétal **1a**: 1, 2, 3 puis 4 équiv.;
 d) $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (4 mmol.L^{-1}) seul (—) puis en présence de NaBH_4 (2 mmol.L^{-1}) (---).

Le même voltammogramme a été obtenu en synthétisant *in situ* le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ à partir du sel $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ (4 mmol.L^{-1}) et de deux équivalents de dppe. La demi-équation électronique de réduction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ est donc:

²⁵⁸ Aresta, M.; Giannoccaro, P.; Rossi, M.; Sacco, A. *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, 5, 115

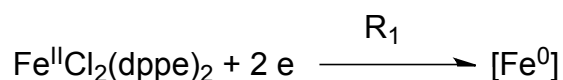


Schéma 5.26

Un équivalent de borohydrure de sodium est ensuite ajouté au complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ synthétisé préalablement. Le pic de réduction R_1 précédemment observé ainsi que la vague d'adsorption O_1 disparaissent pour laisser place à un nouveau système de pics. Un pic de réduction R_2 apparaît au potentiel $E_{p(\text{R}_2)} = -1,99 \text{ V}$. Ce pic est irréversible à la vitesse de balayage de $0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ mais devient réversible à de plus hautes vitesses: le pic d'oxydation O_2 apparaît ainsi au balayage retour au potentiel $E_{p(\text{O}_2)} = -1,90 \text{ V}$ à la vitesse de balayage de $5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (voir schéma 5.25.b).

Ces deux pics sont la signature de la formation d'un nouveau complexe, chimiquement quasi réversible ($i(\text{R}_2)/i(\text{O}_2) \sim 0,8$) et électrochimiquement rapide ($|E_{p(\text{R}_2)} - E_{p(\text{O}_2)}| \sim 90 \text{ mV}$).

Le pic de réduction R_2 est attribué à la réduction du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$, formé par substitution nucléophile d'un ion chlorure par un ion hydruure sur le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$. De plus, la nature chimiquement réversible de ce système, ainsi que l'absence de vague d'adsorption caractéristique de fer (0) déposé à l'électrode au balayage retour, indique que le complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ est réduit monoélectroniquement au potentiel R_2 en un complexe anionique de fer (I), à 19 électrons (schéma 5.27). Ce complexe électrogénéré de formule $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$ est partiellement stable à l'échelle de temps de la voltammétrie puisque sa vague d'oxydation au potentiel O_2 est détectée.

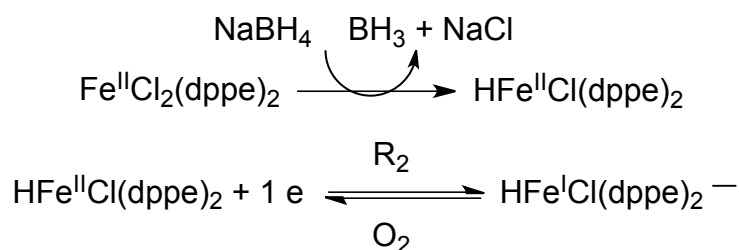


Schéma 5.27

Là encore, l'attribution de la formule $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ au complexe réduit au potentiel R_2 a été confirmée par comparaison avec un échantillon authentique du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$, dont la synthèse est décrite également par Aresta²⁵⁸. Ce complexe a été caractérisé par spectrométrie de masse (électrospray).

Le tableau suivant regroupe les différents potentiels de pic d'oxydoréduction des espèces étudiées ci-dessus:

	$E_{p_{\text{red}}} \text{ (V vs SCE)}$	$E_{p_{\text{ox}}} \text{ (V vs SCE)}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$	-1,47 (R_1)	
$[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$	-1,99 (R_2)	
$[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$		-1,90 (O_2)

Tableau 5.28: potentiels de pic à la vitesse de balayage: $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

II.2.a.2) Etude du précurseur de fer (II) en présence du substrat halogéné:

L'ajout de quantités croissantes de l'iodoacétal **1a** (ce dernier n'étant pas réduit dans la fenêtre de potentiel utilisée, jusqu'à -2,5 V) à une solution contenant le complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ se traduit par une diminution de l'intensité du pic d'oxydation O_2 de l'espèce électrogénérée $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$ et par une augmentation de l'intensité du pic de réduction R_2 (voir schéma 5.25.c). Ceci est la signature d'un «pic catalytique», qui caractérise un «recyclage» de $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ dans la couche de diffusion de l'électrode.

Ainsi, le complexe $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$, électrogénéré à partir du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$, réagit avec l'iodoacétal **1a** dans une réaction de transfert monoélectronique, pour redonner le complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ à nouveau réduit dans la couche de diffusion:

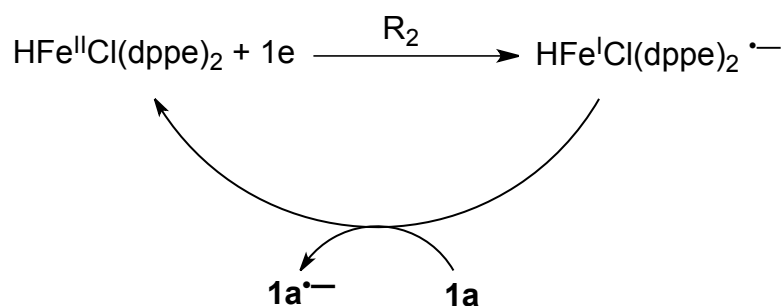


Schéma 5.29

Afin d'identifier le produit de transformation de l'iodoacétal **1a** après transfert électronique, l'électrolyse d'une solution contenant le substrat **1a** (4 mmol.L^{-1}) ainsi qu'une charge catalytique du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ ($0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$) dans l'acétonitrile a été réalisée au potentiel de réduction du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (R_2 , voir schéma 5.25), en l'absence de NaBH_4 .

Après passage d'une charge de 2,2 F, le produit de cyclisation **2a** est obtenu avec un rendement isolé de 50% (schéma 5.30):

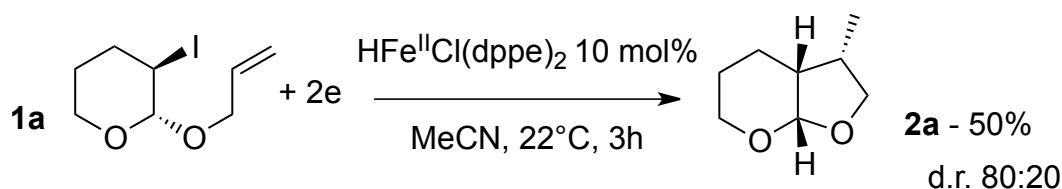


Schéma 5.30

Ainsi, le complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ est un pré-catalyseur dont la réduction permet d'obtenir le complexe anionique $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$. C'est ce dernier qui est capable d'activer la liaison C-I de l'iodoacétal **1a** afin de générer, après fragmentation, un carboradical qui fournit après cyclisation et transfert d'hydrogène le produit cyclisé **2a**.²⁵⁹

Un schéma réactionnel de la réaction d'électrocyclisation précédente est donné ci-dessous (schéma 5.31). Le passage de 2 moles d'électrons par mole de substrat **1a** indique que le carboradical formé après cyclisation (R^{\bullet} dans le schéma ci-dessous) est réduit à l'électrode en carbanion (R'^-), lequel peut se protonner par réaction acido-basique avec le solvant ou à l'hydrolyse lors de l'isolement.

²⁵⁹ Ce type d'électrocyclisation a été reportée par Dunach et al. pour la cyclisation de bromoesters insaturés catalysée par des complexes de nickel (I) électrogénérés: voir Dunach, E.; Franco, D.; Olivero, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 9, 1605; et Dunach, E.; Esteves, A.P.; Medeiros, M.J.; Olivero, S. *Tet. Lett.* **2004**, 45, 7935.

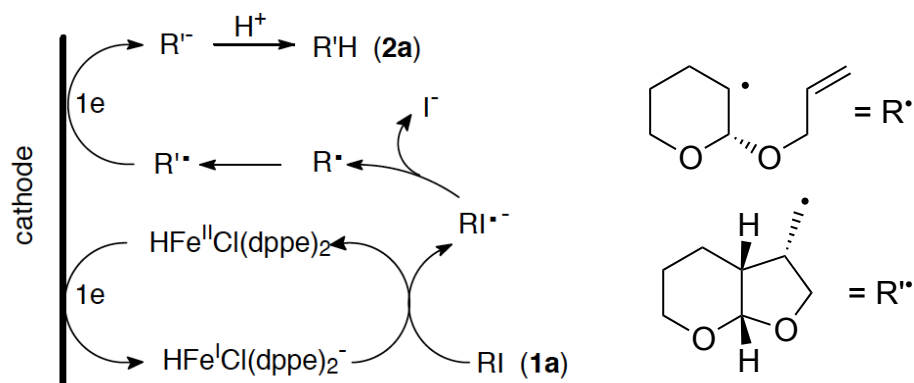


Schéma 5.31

En outre, l'utilisation d'une quantité stœchiométrique du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ en l'absence de NaBH_4 et sans électrolyse réductive ne permet pas d'obtenir le produit de cyclisation **2a** (schéma 5.32): le complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ n'est donc pas capable d'activer le substrat **1a**.

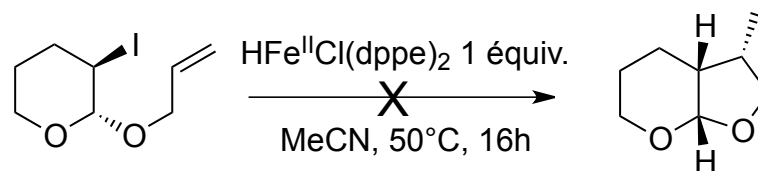


Schéma 5.32

La présence d'un réducteur est donc nécessaire dans le milieu pour obtenir le catalyseur actif à partir du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$. Ce réducteur, mimé électrochimiquement lors de l'électrocyclisation présentée ci-dessus (schéma 5.31), est dans le cas de la méthodologie étudiée ici le borohydrure de sodium.

La présence d'un léger excès de NaBH_4 associée à une quantité catalytique du complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ permet, dans les conditions de la méthodologie étudiée ici, l'obtention du produit de cyclisation **2a** avec un rendement de 63% (schéma 5.33):

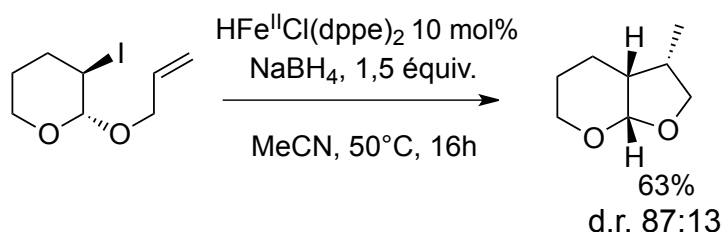


Schéma 5.33

Ainsi, le rôle de NaBH_4 est de permettre la réduction du précurseur $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ en un complexe anionique de fer (I), $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$. Le rôle réducteur du borohydrure de sodium peut être mis en évidence en voltammétrie cyclique: l'ajout de 0,5 équiv. de NaBH_4 à une solution contenant $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (voir schéma 5.25.d) conduit à une augmentation du pic d'oxydation

O₂.²⁶⁰ Ceci témoigne d'une augmentation de la concentration du complexe [HFe^ICl(dppe)₂]⁻, accumulé dans la solution, et oxydé au potentiel O₂:

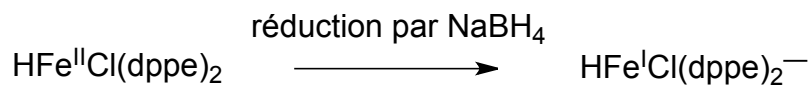


Schéma 5.34

Le rôle de NaBH₄ est donc, dans un premier temps, de former à partir du précurseur [Fe^{II}Cl₂(dppe)₂] l'hydrure de fer [HFe^{II}Cl(dppe)₂]. Ce dernier subit ensuite une réduction en un complexe anionique, [HFe^ICl(dppe)₂]⁻, qui est capable de transférer un électron à l'iodoacétal **1a**.

Le radical-anion ainsi formé, après fragmentation, est engagé dans une réaction de cyclisation afin de fournir le carboradical cyclisé (voir schéma 5.35 ci-dessous):

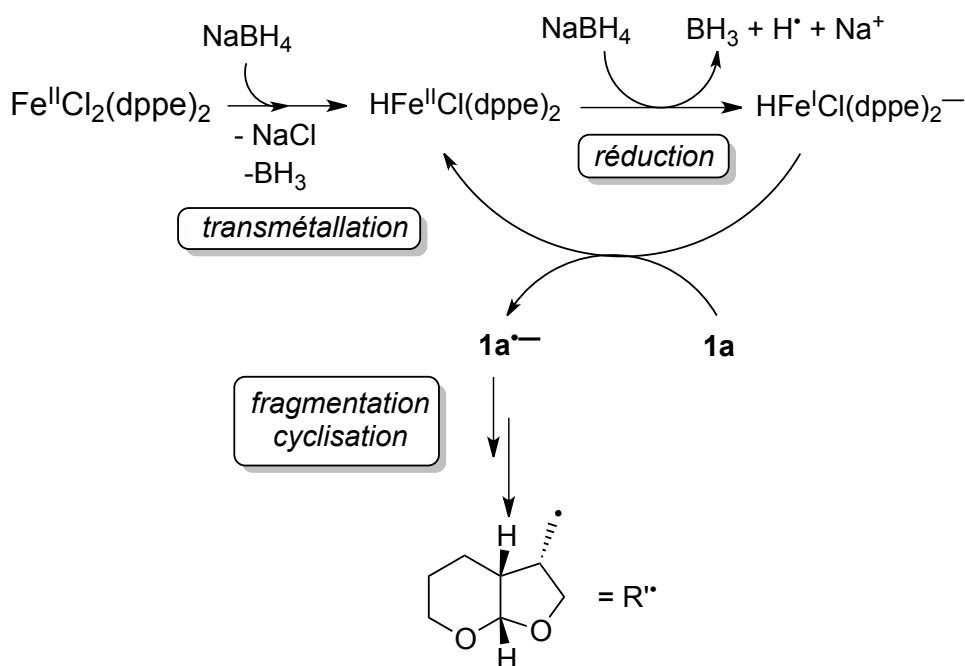


Schéma 5.35

L'étape de terminaison (réduction du radical cyclisé R[•] en alcane R'H) a été étudiée grâce à des expériences de deutération (schéma 5.36): la question principale est de savoir quelle est la source d'hydrogène permettant de réduire le carboradical final. En effet, le borohydrure de sodium (ou les hydrures intermédiaires qui en découlent) tout comme le solvant (acétonitrile) peuvent se conduire comme des sources d'hydrogène.²⁶¹

²⁶⁰ Le rôle réducteur du borohydrure de sodium vis-à-vis de complexes des métaux de transition a par ailleurs été déjà mis en évidence lors de la réduction de complexes du titane (IV) en complexes du titane (III) par Nöth et Hartwimmer. Voir Nöth, H.; Hartwimmer, R. *Chem. Ber.* **1960**, *10*, 2238.

²⁶¹ L'énergie de dissociation homolytique de la liaison C-H dans l'acétonitrile est en effet évaluée à 94 kcal.mol⁻¹: Goebbert, D.J.; Velarde, L.; Khuseynov, D.; Sanov, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 792.

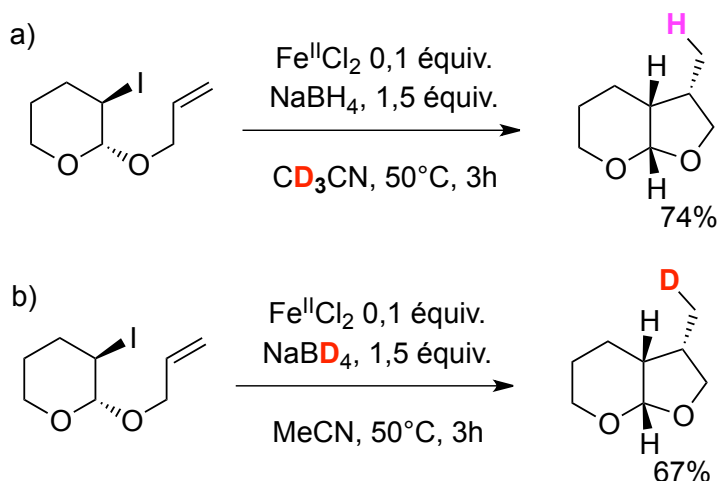


Schéma 5.36

Il apparaît donc que l'atome d'hydrogène transféré au radical R^{\bullet} ne provient pas du solvant puisqu'aucune incorporation de deutérium dans le produit de cyclisation n'a lieu lorsque la réaction est effectuée dans l'acétonitrile deutéré (schéma 5.36.a). En revanche, lorsque la réaction est effectuée en utilisant NaBD_4 dans l'acétonitrile non deutéré, le produit de cyclisation incorpore un deutérium en position terminale avec un rendement de 67% (schéma 5.36.b).

Ainsi, deux voies de terminaison sont possibles pour transformer le carboradical R^{\bullet} en alcane $R'H$ (voir schéma 5.37 ci-dessous):

- soit un atome d'hydrogène est directement arraché à l'hydrure de fer (II) intermédiaire $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ pour donner le complexe $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (voie A), lequel peut réagir avec NaBH_4 pour fournir à nouveau le médiateur électronique $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$ (voie A');
- soit un atome d'hydrogène est directement arraché au borohydrure BH_4^- (voie B).

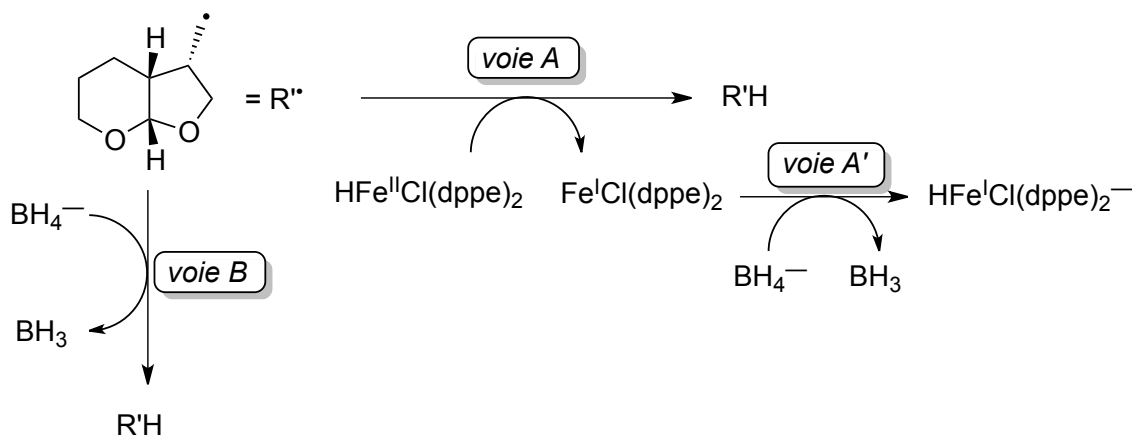


Schéma 5.37

II.2.b) Hypothèse concurrentielle d'une activation par carboferration intramoléculaire ?

Il s'agit d'un mécanisme procédant par une séquence «addition oxydante / carboferration / élimination réductrice» qui, d'un point de vue théorique, pourrait expliquer lui aussi les résultats des cyclisations observées. Le complexe $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$ généré *in situ* pourrait en effet fournir

un organofer (III) via une réaction d'addition oxydante sur l'iodoacétal **1a**,²⁶² après une réaction de carboferration intramoléculaire suivie d'une élimination réductrice de liaison C-H, le produit de cyclisation réduit R'H serait ainsi obtenu (schéma 5.38):

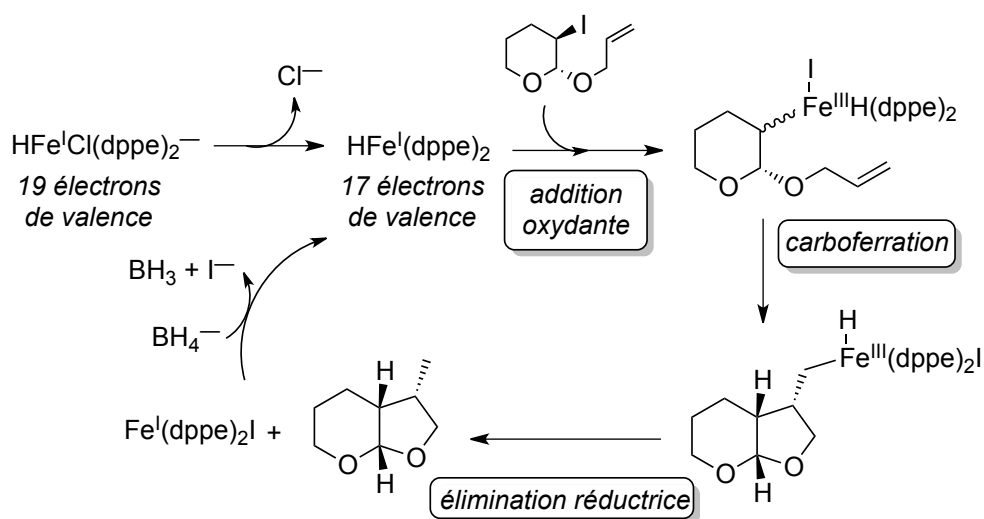


Schéma 5.38: le produit représenté est le diastéréoisomère majoritaire

D'autres réactions de cyclisation par carboferration ont été reportées: on peut donner l'exemple de réactions de Heck faisant intervenir des organofers (II) et des dérivés du styrène comme substrats.²⁶³

Toutefois, dans le système que nous avons étudié ici, ce type de mécanisme est hors jeu, puisqu'il fournit le complexe $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{dppe})_2]$ lors de chaque cycle catalytique, après l'étape d'élimination réductrice (voir schéma 5.38).

Or, ce complexe est au degré d'oxydation +I, ce qui est incompatible avec les constatations expérimentales détaillées précédemment. En effet, l'observation d'un pic catalytique au potentiel R_2 (voir schéma 5.25.c) permet d'affirmer qu'à chaque cycle catalytique, le complexe $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ est reformé pour être ensuite de nouveau réduit (réduction dans la couche de diffusion lors des expériences électrochimiques, ou réduction chimique par NaBH_4 dans les réactions chimiques mises en jeu).

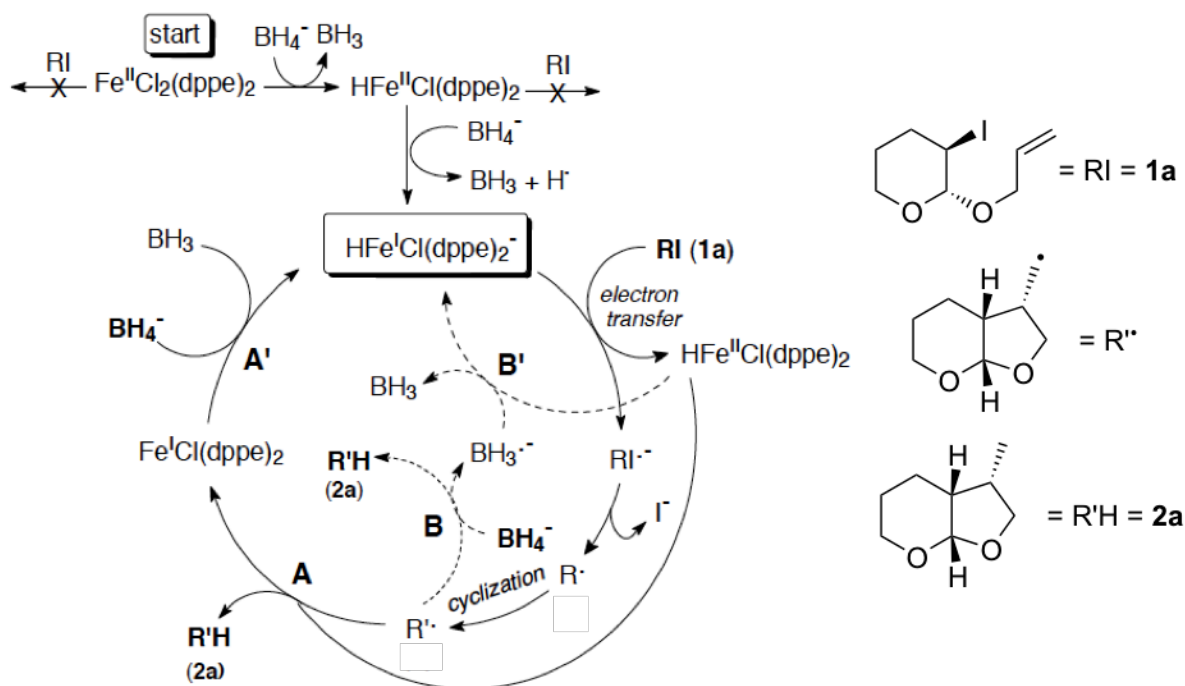
Ainsi, l'hypothèse d'une cyclisation par carboferration intramoléculaire ne semble pas dans le cas présent plausible.

²⁶² Une étape préalable à cette addition oxydante serait une diminution du nombre d'électrons de valence du complexe $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^-$, qui en possède 19, par expulsion d'un ion chlorure par exemple. Le complexe $[\text{HFe}^{\text{I}}(\text{dppe})_2]$ ainsi obtenu, possédant 17 électrons de valence, peut ensuite être engagé dans une réaction d'addition oxydante.

²⁶³ Loska, R.; Rao Volla, C.M.; Vogel, P. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2859

II.2.c) Bilan: cycle catalytique

Le cycle catalytique proposé ci-dessous regroupe les résultats qui ont été établis précédemment:



Il a notamment été montré que le borohydrure de sodium joue plusieurs rôles dans cette réaction:

- il permet en premier lieu de former l'hydrure de fer $[HFe^I Cl(dppe)_2]$ à partir du précurseur $[Fe^{II} Cl_2(dppe)_2]$ par transmétallation d'un ion hydruure en début de réaction;
- il permet de réduire l'hydrure $[HFe^I Cl(dppe)_2]$ en un complexe anionique $[HFe^I Cl(dppe)_2]^-$: ce complexe est l'initiateur radicalaire du système étudié ici et transfère un électron au substrat halogéné;
- il intervient enfin dans l'étape de terminaison, soit en transférant un ion hydruure au complexe $[Fe^I Cl(dppe)_2]$ (étape A' du cycle catalytique consécutive à l'étape A), soit en transférant directement un atome d'hydrogène au carboradical final si la voie B se produit.

III) Conclusion

La réaction de cyclisation radicalaire d'iodoacétals insaturés, catalysée par un complexe de fer en présence de $NaBH_4$ comme source d'hydrure, a été étudiée ici. Un nouveau système de médiation radicalaire en conditions réductrices a été mis en évidence: il a été prouvé par des techniques d'analyse électrochimique que le précurseur de fer (II) $[Fe^{II} Cl_2(dppe)_2]$ utilisé initialement doit être réduit, via la formation de l'hydrure $[HFe^I Cl(dppe)_2]$, en un complexe anionique de fer (I) $[HFe^I Cl(dppe)_2]^-$ par le borohydrure de sodium employé.

Ce complexe est ensuite capable d'activer par transfert électronique le substrat étudié (iodoacétal aliphatique insaturé) afin de générer un carboradical, siège d'une réaction de cyclisation. Le carboradical obtenu après cyclisation peut être réduit par différentes sources

d'hydrogène présentes dans le milieu. Il a toutefois été établi que cette source d'hydrogène provenait soit du borohydrure de sodium utilisé comme réactif, soit d'un hydrure intermédiaire (hydrure de fer (II) par exemple), mais qu'elle ne provenait pas du solvant utilisé ici (acétonitrile).

Il a également été prouvé par les mêmes techniques que la cyclisation étudiée ici suivait un processus radicalaire, et non un processus ionique impliquant une séquence «addition oxydante / carbométallation / élimination réductrice».

Ce nouveau type de système propagateur possède le double avantage d'être catalytique en métal, et de faire intervenir un composé métallique à base de fer, à la fois peu toxique et abondant. Il s'agit donc d'un candidat qui remplit le cahier des charges présenté précédemment (partie I de ce chapitre) destiné à supplanter les systèmes de propagation toxiques à base d'étain dans certains types de réaction. Il peut toutefois présenter un inconvénient: l'utilisation du borohydrure de sodium comme source d'hydrogène peut en effet le rendre incompatible avec certaines fonctions organiques comme les dérivés carbonyles.

Une perspective intéressante à la suite de ces études serait d'étendre cette méthodologie à des réactions de cascade radicalaire en série asymétrique. La possibilité d'utiliser des précurseurs de fer complexés par des ligands diphosphines tels que ceux employés pour les travaux présentés ici est d'ailleurs assez encourageante à ce titre: l'énantiosélectivité de complexes ligandés par des phosphines chirales pourrait être alors étudiée dans un projet méthodologique.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, diverses réactions catalysées par des complexes du cuivre et du fer ont été étudiées, notamment en utilisant des techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique) et des méthodes de modélisations théoriques.

L'étude de la formation de liaisons C-N et C-O par couplage d'halogénures aromatiques et de nucléophiles azotés ou oxygénés catalysé par des complexes du cuivre (I) en présence de ligands anioniques (O,O^-) (1,3-dicétonate) a été effectuée. Il a été montré pour la première fois que l'espèce active en catalyse était un complexe de cuivre (I) anionique de formule générique $[LCu^I-Nu]^-$, où L^- est un ligand 1,3-dicétonate. La réactivité de ce complexe a ensuite été étudiée par modélisations DFT; un mode d'activation inédit dans ce type de couplage a été mis en évidence pour la formation d'amines. Il s'agit d'un processus d'addition oxydante à quatre centres assisté par formation d'une liaison halogène entre le catalyseur et l'halogénure aromatique (PhI), aboutissant à un complexe de cuivre (III) fournissant le produit de couplage voulu après élimination réductrice. En accord avec l'expérience, il a également été montré que la complexation par liaison halogène des halogénures aromatiques très appauvris aboutit à une réduction biélectronique de ces derniers en arènes. Il a également été montré que la formation de phénols par ce type de couplage procède par une séquence «addition oxydante à trois centres / élimination réductrice». Enfin, le rôle crucial de la base employée dans les couplages C-O, dont le choix permet d'orienter le couplage vers la formation d'un biaryléther (utilisation du carbonate de césium) ou d'un phénol (utilisation de l'hydroxyde de césium) à partir d'iodures aromatiques, a également été interprété.

Le rôle des complexes de fer dans plusieurs types de réactions catalytiques a également été étudié.

Le rôle des ions fer (III) dans la formation catalytique de liaisons C-N à partir d'une amine et d'un halogénure aromatique, qui avait été initialement découvert par Bolm avant d'être remis en cause par ce dernier et par Buchwald, a été étudié électrochimiquement. Il a ainsi pu être montré, via une réduction à l'électrode des précurseurs de fer (III) en présence de ligands datifs (N,N) (dmeda ou phen) à quatre électrons, qu'un complexe de fer (0) électrogénéré, de formule générique $[Fe^0(N,N)_2]$ réagit avec différents bromures et iodures aromatiques pour donner un arylfer (II) par un processus d'addition oxydante, ce qui n'avait jamais été montré. L'affinité du fer (II) et du fer (III) pour les amines est toutefois si grande que le complexe $[Fe^0(N,N)_2]$ ne peut être formé par réduction en présence de ces nucléophiles; de même, il a été montré qu'un arylfer (II) ligandé par un amidure ne pouvait donner lieu à la formation d'un produit de couplage par réaction d'élimination réductrice. Ainsi, ces études tendent à corroborer sur des arguments mécanistiques le fait que le fer ne puisse pas catalyser ces réactions de couplage, comme cela a été montré par Bolm et Buchwald qui ont souligné le rôle d'impuretés cuivrées dans les précurseurs de fer utilisés. Il a également été montré que les composés $[ArFe^II L_2 X]$ se comportaient comme des nucléophiles (réactions de protonolyse ou de carboxylation).

Le rôle du fer comme catalyseur de création de liaisons C-C a également été étudié dans le cas d'un couplage de Kochi, où un réactif de Grignard aromatique et un halogénure aromatique sont couplés. Il a été montré par électrochimie et spectroscopie RPE que le précurseur $[Fe^{III}(acac)_3]$ de départ se réduit en un complexe de fer (I). Ce complexe, qui agit comme réducteur monoélectronique d'iodures et de bromures aromatiques, est toutefois capable de réagir dans un processus d'addition oxydante avec des dérivés hétérocycliques chlorés afin de fournir, après élimination réductrice, le produit de couplage souhaité.

CONCLUSION GENERALE

Enfin, une cyclisation radicalaire d'acétals iodés insaturés (du type "clock cyclization") catalysée par un complexe de fer en présence de borohydrure de sodium comme source d'hydrogène a été étudiée. Il a été montré, comme précédemment, que le précurseur métallique de départ est réduit *in situ* par le borohydrure de sodium en un complexe anionique du fer (I). Ce complexe est capable de transférer un électron à l'acétal iodé insaturé et donc de générer un carboradical qui, après cyclisation, est réduit par une source d'hydrogène du milieu (borohydrure de sodium ou hydrure de fer généré *in situ*).

Les données expérimentales sont regroupées en fin de manuscrit. De même, ces travaux ont donné naissance à la publication de quatre articles (ainsi que deux articles en cours de soumission et un article en cours de rédaction) qui sont donnés en fin de manuscrit.

Section expérimentale

SECTION EXPERIMENTALE

Données relatives au chapitre 2.

1. *Electrochimie et synthèses*

DMF was distilled from calcium hydride under vacuum and kept under argon. Aryl halides, *N*-cyclohexylamine, Cs₂CO₃, CuI (99.995 %), CsOH·H₂O, phenol, 2-acetylcyclohexanone and 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione were commercially available and used as received. Cyclic voltammetry was performed with a home-made potentiostat and a PAR Model 175 wave-form generator. The cyclic voltammograms were recorded with a Nicolet 3091 digital oscilloscope.

General Procedure for Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Halides with *N*-cyclohexylamine at room-temperature.

An oven-dried Schlenk tube equipped with a Teflon valve and a magnetic stir bar, was evacuated, dried with a heat gun for 5 minutes and then charged with Cs₂CO₃ (1.24 g, 3.8 mmol). The tube was evacuated and backfilled with argon (this procedure was repeated three times). Under a counter flow of argon CuI (18.1 mg, 0.095 mmol, 5 mol %), DMF (1.0 mL), aryl halide (1.9 mmol) and *N*-cyclohexylamine (325 μL, 2.85 mmol) were added by a syringe. Finally, the pre-ligand 2-acetylcyclohexanone (50 μL, 0.38 mmol, 20 mol %) was added *via* a syringe, the mixture was allowed to stir under argon at ambient temperature for the indicated period of time in Table 1. The mixture was diluted with water, and then was extracted with ether. The organic phase was then washed with 2x10 mL solution of NaOH (10⁻³ M) and finally with 20 mL of water. The organic phase was dried with MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The yield was determined by ¹H NMR using the internal standard CHCl₂CHCl₂ added into the crude mixture.

Cu-catalyzed formation of phenol from phenyl iodide and CsOH.

To 12 mL of anhydrous DMF was added 100 μL (0.5 mmol) of TMHD, followed by 280 mg (1.7 mmol) of CsOH, 23 mg (0.12 mmol) of CuI and 200 μL (1.8 mmol) of PhI. The reaction mixture was heated at 60 °C during 24 h. In another similar experiment the reaction mixture was heated at 90 °C during 24 h. Dichloromethane was added followed by aqueous HCl (37 % in volume). After extraction by dichloromethane and evaporation of the solvent, the yield of PhOH was determined on the crude mixture using CHCl₂CHCl₂ as an authentic standard. 6 % of phenol was formed at 60 °C and 21 % at 90 °C (yields relative to CsOH used under substoichiometric conditions).

Typical procedure for cyclic voltammetry experiments:

Cyclic voltammetry was carried out in a three-electrode cell under argon with a Pt wire as the counter electrode (ca 0,2 cm² - apparent area) a saturated calomel electrode as reference, and a glassy carbon disk electrode (d= 1 mm) as the working electrode at a scan rate of 0.5 Vs⁻¹, at 22°C.

A 0.3M solution of nBu₄NBF₄ in anhydrous degassed DMF(10 mL) was poured into the cell followed by 2-acetylcyclohexanone (52 μL, 0.4 mmol). CV was first performed towards reduction potentials.

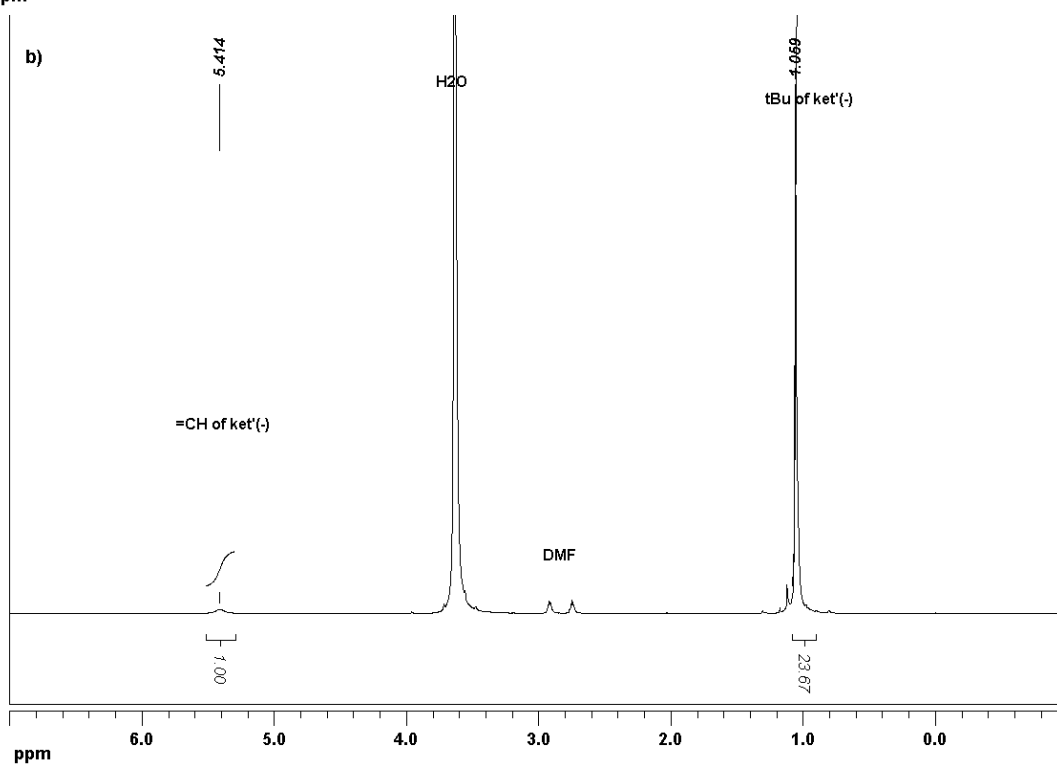
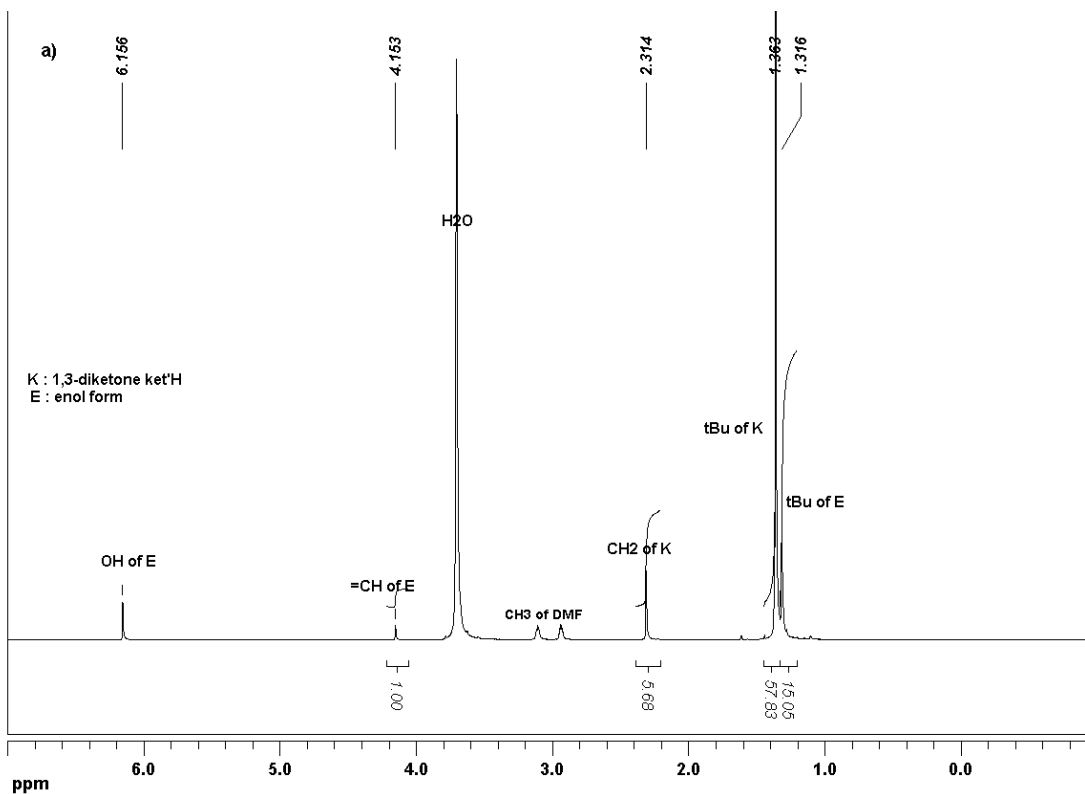
The same CV was performed after addition of Cs₂CO₃ (260 mg, 0.8 mmol) but first towards oxidation potentials. CuI (19 mg, 0.1 mmol) was then added and CV performed, as outlined above. *N*-Cyclohexylamine (150 μL, 1.3 mmol) was then added and CV performed again. PhI (290 μL, 2.6 mmol) was added and CVs performed over time. After 4 h, PhNHCy formed in the reaction was isolated by hydrolysis and extraction with diethyl ether (3 x 20 ml) and characterized by GC-MS and ¹H NMR spectroscopy (34% yield with respect to 1; 79% vs converted PhI) using CHCl₂CHCl₂ as internal standard).

2. *Spectres RMN ¹H (solvant: DMF d7)*

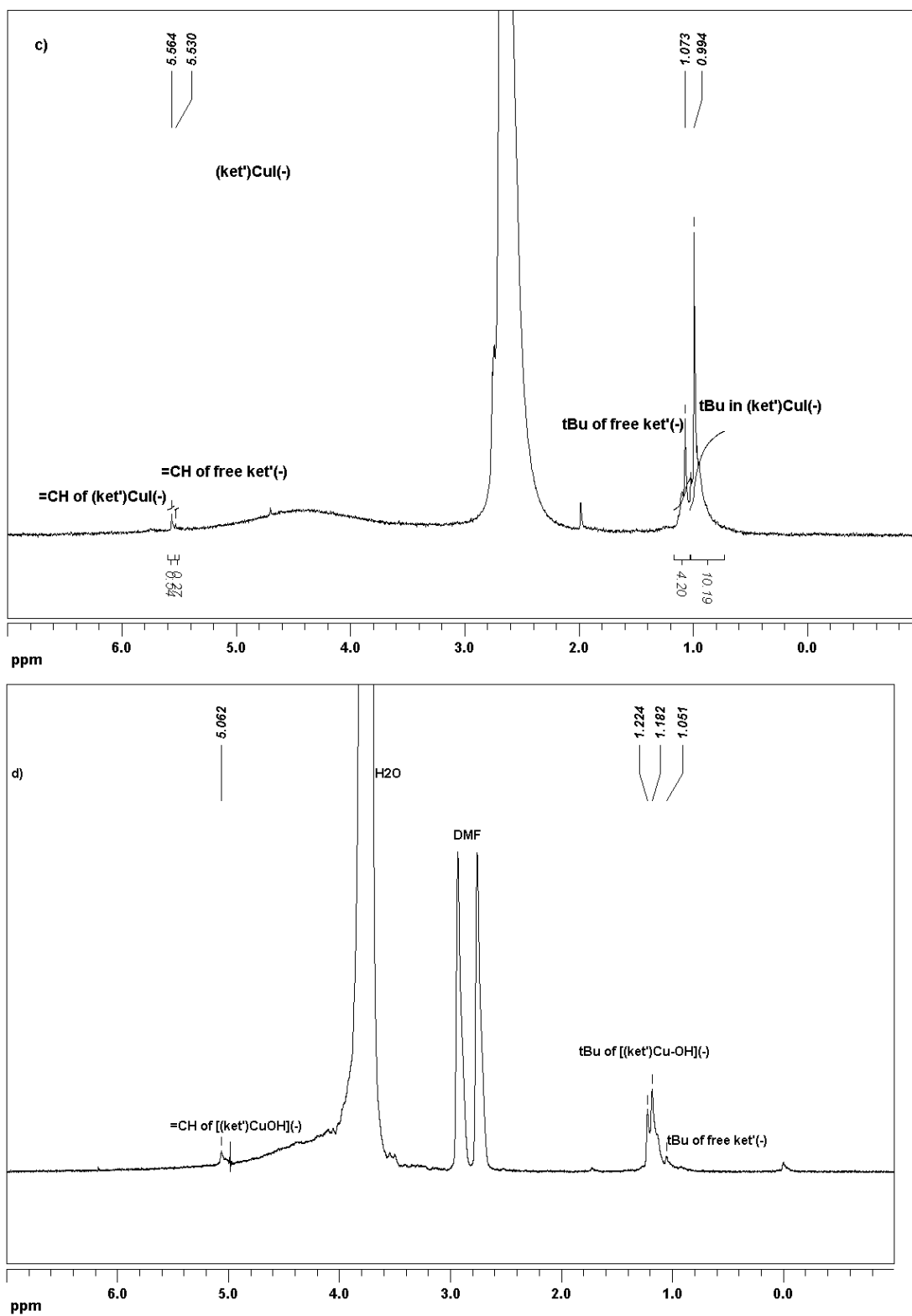
¹H-NMR spectra were recorded on a Bruker spectrometer (300 MHz) with TMS as an external reference.

SECTION EXPERIMENTALE

Characterization of [(ket')Cu-OH]⁻ by ¹H NMR.



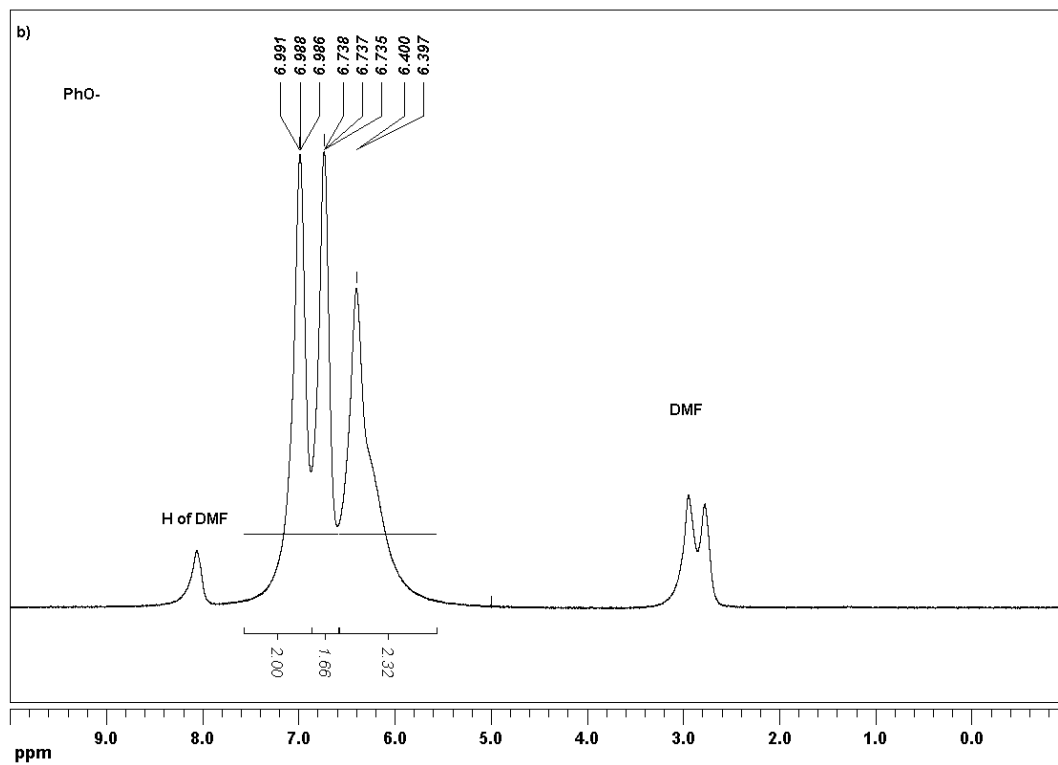
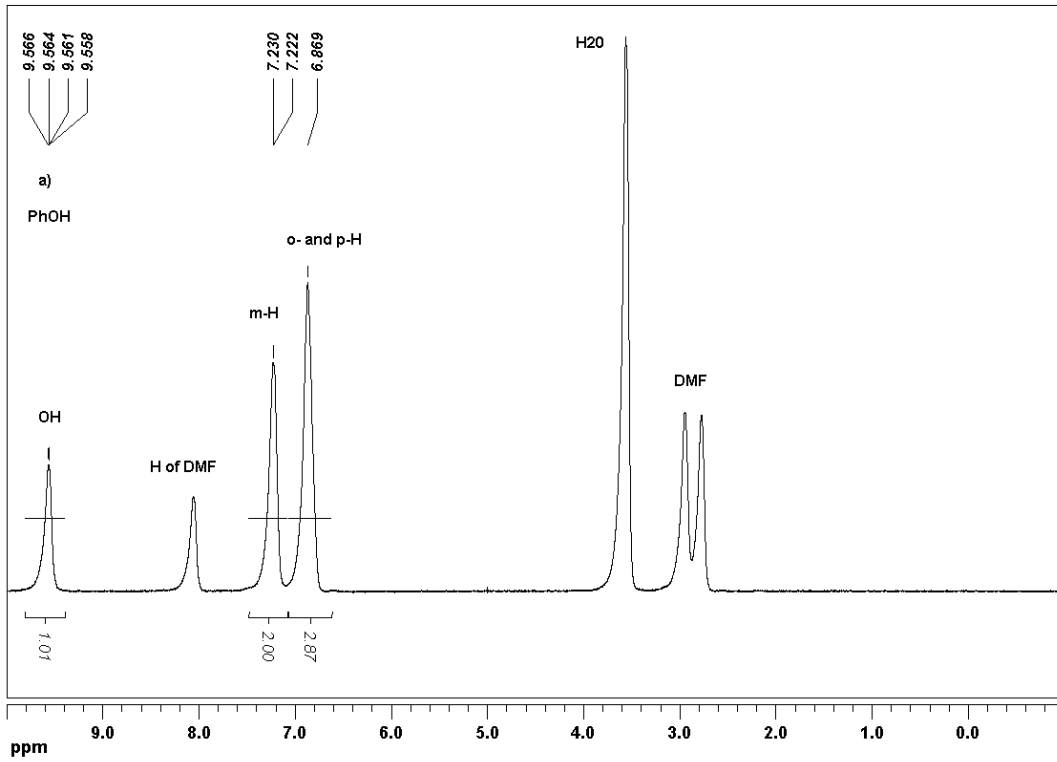
SECTION EXPERIMENTALE



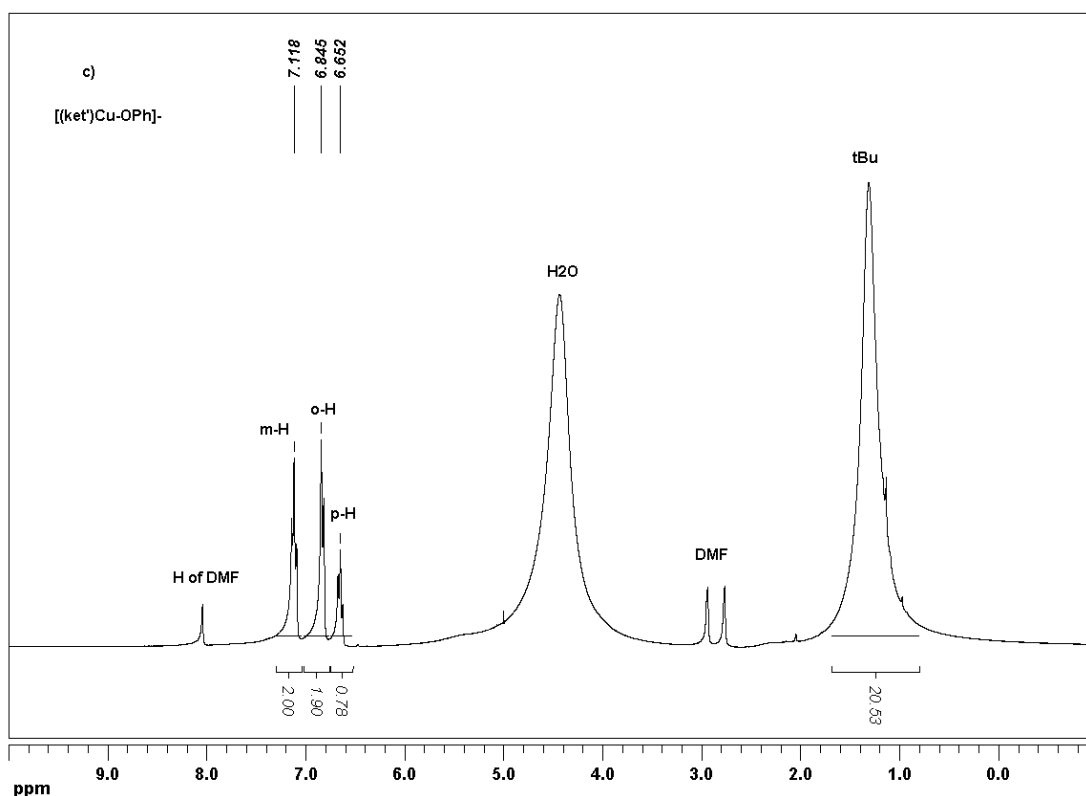
^1H NMR (300 MHz, TMS) in 0.5 mL of $\text{DMF-}d_7$ of a) 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione ($\text{ket}'\text{H}$) (10^{-2} M). b) ($\text{ket}'\text{H}$) (10^{-2} M) + CsOH (10^{-2} M). c) ($\text{ket}'\text{H}$) (10^{-2} M), CsOH (10^{-2} M) and CuI (10^{-2} M). d) ($\text{ket}'\text{H}$) (10^{-2} M), CsOH (10^{-2} M), CuI (10^{-2} M) and CsOH (10^{-2} M).

SECTION EXPERIMENTALE

Characterization of [(ket')Cu-OPh]⁻ by ¹H NMR.



SECTION EXPERIMENTALE



1H NMR (300 MHz, TMS) in 0.5 mL of $DMF-d_7$ of a) PhOH (10^{-2} M). b) PhO^- from PhOH (10^{-2} M) and 3 equiv of Cs_2CO_3 . c) $[(ket')Cu-OPh]^-$ from a mother solution of 2 mL of $DMF-d_7$ containing TMHD ($ket'H$) ($3 \cdot 10^{-2}$ M), $CsOH$ ($3 \cdot 10^{-2}$ M) and CuI ($3 \cdot 10^{-2}$ M) to which was added PhOH ($3 \cdot 10^{-2}$ M) and Cs_2CO_3 ($3 \cdot 10^{-2}$ M).

3. Modélisations DFT

Les matrices donnant les coordonnées des différents atomes ainsi que les fréquences de vibration négatives s'il y a lieu sont données pour chacune des structures présentées dans le manuscrit.

Toutes les structures correspondant à des minima d'énergie potentielle ont été caractérisées par un ensemble de fréquences strictement positives; tous les états de transition ont été caractérisés par la présence d'une seule fréquence négative. En outre, toutes les structures comportant des électrons célibataires ont été corrigées de la contamination de spin par l'algorithme de Löwdin: la contamination maximale de la fonction d'onde de spin par les fonctions d'onde des états supérieurs est inférieure à 2% au maximum.

Entre parenthèses sont précisées les multiplicités de spin des espèces modélisées.

Fonctionnelle choisie: PBE1

Bases choisies:

6-31+G(d) (C,H,N,O,I,Br,Cl,F)

SDD + pseudopotentiel SDD (Cu,Cs)

Modélisation PCM du solvant DMF

SECTION EXPERIMENTALE

PhI (1)

C -2.64332601.2062910 0.0000000
 C -1.24773001.2153540 -0.0000070
 C -0.56408600.0000220 0.0000050
 C -1.2477120-1.21534300.0000020
 C -2.6432890-1.2063130-0.0000090
 C -3.3428110-0.00001000.0000070
 H -3.18032202.1513130 0.0000000
 H -0.70828102.1573430 -0.0000050
 H -0.7082120-2.15730200.0000040
 H -3.1802970-2.1513270-0.0000100
 H -4.4293190-0.00004000.0000130
 I 1.5535880 0.0000000 0.0000000

PhBr (1)

C -0.09923800.0000220 0.0000020
 C -0.7787460-1.21580500.0000030
 C -2.1739830-1.2065840-0.0000020
 C -2.8735670-0.0000080-0.0000020
 C -2.17402301.2065640 0.0000020
 C -0.77876001.2158090 0.0000010
 H -0.2324500-2.15396000.0000080
 H -2.7112280-2.1513780-0.0000070
 H -3.9600290-0.0000420-0.0000020
 H -2.71124502.1513700 -0.0000040
 H -0.23252602.1540010 0.0000030
 Br 1.8033540 0.0000010 -0.0000010

PhCl (1)

C 1.5684860 1.2066560 -0.0000010
 C 0.1736120 1.2151070 -0.0000030
 C -0.50674600.0000640 0.0000160
 C 0.1735970 -1.21509800.0000080
 C 1.5683850 -1.2067130-0.0000140
 C 2.2682220 -0.00001300.0000030
 H 2.1059840 2.1510450 -0.0000060
 H -0.37627902.1513480 -0.0000030
 H -0.3764760-2.15123000.0000120
 H 2.1059450 -2.1510700-0.0000140
 H 3.3546240 -0.000010300.0000140
 Cl -2.25218400.0000000 -0.0000030

C₆F₅I (1)

C -1.89093801.2029070 -0.0000020
 C -0.5011960 1.1968620 0.0001240
 C 0.2106320 0.0000370 0.0000480
 C -0.5012040-1.19689300.0000890
 C -1.8908570-1.20291800.0000130
 C -2.58642700.0000200 0.0000110
 I 2.2980150 -0.0000050-0.0000230
 F 0.1300600 -2.36122900.0000270
 F -2.5554460-2.3491410-0.0000210
 F -3.9086100-0.0001020-0.0000580
 F -2.55537202.3492060 -0.0000470
 F 0.1299390 2.3612840 0.0000460

PhF (1)

C -0.2620030-1.2166150-0.0000030
 C 1.1331110 -1.2076980-0.0000010
 C 1.8324860 -0.00002400.0000020
 C 1.1330290 1.2075700 0.0000030
 C -0.26201701.2168940 0.0000020
 C -0.92953600.0000900 -0.0000010
 F -2.2754500-0.0001350-0.0000020
 H -0.8264870-2.1445460-0.0000050
 H 1.6712040 -2.1518910-0.0000020
 H 2.9188850 0.0000380 0.0000030
 H 1.6715740 2.1515330 0.0000050
 H -0.82654102.1447740 0.0000030

A_N (1)

Cu -0.33219400.1235550 -0.3290940
 O 1.4428330 -1.2522560-0.0326110
 C 2.6517750 -0.90669300.0663740
 C 3.1342480 0.4341230 0.0117120
 C 4.6213150 0.7261490 0.1714870
 H 5.0736100 0.9698630 -0.8053230
 H 4.7650920 1.6208800 0.7907800
 C 5.4195160 -0.41858900.7853370
 C 5.1018510 -1.71943800.0666720
 H 5.7322170 -2.54249400.4269050

C 3.6326500 -2.05543700.2751470
 H 5.3138100 -1.6031370-1.0064320
 H 5.1652220 -0.52328801.8509030
 H 6.4911500 -0.18707200.7341440
 H 3.4785700 -2.41075401.3058530
 H 3.3061110 -2.8756610-0.3760440
 C 2.2758550 1.5281100 -0.2451400
 O 1.0085940 1.4998470 -0.3892360
 C 2.8815060 2.9121130 -0.3749000
 H 3.7382200 2.9270390 -1.0581900
 H 2.1174760 3.6025780 -0.7403820
 H 3.2418780 3.2771910 0.5958410
 N -1.9361710-0.7964400-0.4862250
 H -1.9352110-1.66750700.0489550
 C -3.2442880-0.1831980-0.3377640
 C -4.3708910-1.1234680-0.7948580
 C -3.56327000.3175800 1.0826680
 H -3.27218100.7002040 -0.9996070
 C -5.7616190-0.4966350-0.6832870
 H -4.3311970-2.0341330-0.1728690
 H -4.1762020-1.4418660-1.8282010
 C -4.94812700.9560930 1.2014580
 H -3.4952990-0.54179401.7710250
 H -2.78033501.0256740 1.3884970
 C -6.0422120-0.00174900.7341740
 H -6.5307690-1.2162400-0.9964630
 H -5.82996100.3542360 -1.3792170
 H -5.13590401.2771210 2.2355460
 H -4.98102201.8665380 0.5823820
 H -7.02606100.4847570 0.7823580
 H -6.0836510-0.86465501.4171200

B_{N,I} (1)

Cu 1.2449380 0.7753400 -0.8118560
 O 2.7876440 -0.2399140-1.3682870
 C 3.6738980 -0.9256360-0.7497960
 C 3.8211370 -1.05675500.6433170
 C 4.9148410 -1.94412901.2229960
 H 5.7385030 -1.33019901.6257490
 H 4.5235070 -2.50533302.0814120
 C 5.5057350 -2.93487000.2271080
 H 5.8809640 -2.2178380-1.0590760
 C 6.3846890 -2.8922610-1.7631230
 C 4.6243280 -1.6437200-1.6960370
 H 6.5908820 -1.4091820-0.8309700
 H 4.7700240 -3.72164900.0015930
 H 6.3767110 -3.43107500.6739620
 H 4.0458030 -2.4507380-2.1713350
 H 4.8663600 -0.9380690-2.5006580
 C 2.9947540 -0.33329101.5629800
 O 2.0255650 0.4059170 1.2527270
 C 3.2988510 -0.45344303.0463870
 H 4.3619770 -0.30176203.2662640
 H 2.7072890 0.2871920 3.5901960
 H 3.0354510 -1.45109403.4213100
 N -0.41287301.6605710 -0.9205020
 C -3.3960320-2.04633600.0668480
 C -3.6555290-2.40276701.3931540
 C -4.0050060-2.7641490-0.9669480
 C -4.5140560 3.46605001.6817270
 H -3.1891900-1.85289802.2080700
 C -4.8628150-3.8270970-0.6767850
 H -3.8125840-2.4970320-2.0039840
 C -5.1202930-4.18135800.6483780
 H -4.7080940 3.73461602.7179450
 H -5.3304150-4.3785490-1.4896170
 H -5.7880180-5.00905600.8740370
 C -0.69342102.8051310 -0.0615570
 C 0.3953530 3.8903460 -0.0809990
 C -2.04702603.4473110 -0.3908700
 H -0.75358902.4277170 0.9755130
 C 0.0732250 5.0626630 0.8468920
 H 0.4976110 4.2556800 -1.1160960
 H 1.3585630 3.4349780 0.1868060
 H -2.38494204.6207960 0.5284900
 C -2.01593003.8007280 -1.4355950
 H -2.83190902.6817440 -0.3408680
 C -1.28413005.6800360 0.5131400
 H 0.8635590 5.8236970 0.7895550
 H 0.0601090 4.7060340 1.8887240
 H -3.34686705.0654930 0.2385470
 H -2.51178504.2488730 1.5569510
 H -1.52148706.4889540 1.2172010
 H -1.23611006.1361810 -0.4877490
 I -2.0664590-0.3899150-0.3882880
 H -0.65051501.9217770 -1.8788700

TS_{1,N,I} (1)

SECTION EXPERIMENTALE

Fréq. négative: -162,1 cm⁻¹

Cu	-0.0667560-0.20563700.6758980
O	1.2859530 -0.4929790-0.8897690
C	2.5521790 -0.4083850-0.8932240
C	3.3598460 -0.02293700.2049330
C	4.8773850 -0.01440100.0853360
H	5.2500840 1.0211290 0.0091620
H	5.3283200 -0.42133300.9995940
C	5.4099720 -0.7976050-1.1096480
C	4.6584340 -0.4002940-2.3699490
H	5.0831670 -0.8816970-3.2597870
C	3.1940770 -0.7840490-2.2195530
H	4.7495850 0.6852030 -2.5212880
H	5.2816770 -1.8767930-0.9372990
H	6.4871270 -0.6172460-1.2157950
H	3.0832880 -1.8746570-2.3216800
H	2.5744560 -0.3453590-3.0112540
C	2.7861280 0.4240570 1.4234110
O	1.5474230 0.4816580 1.6977200
C	3.7071230 0.9002360 2.5278750
H	4.4478450 1.6215890 2.1647270
H	3.1099330 1.3616240 3.3178890
H	4.2655900 0.0595400 2.9597090
N	-1.36459001.1287720 1.1905810
C	-1.3228830-1.68595000.5818200
C	-0.3455060-2.68626300.4151870
C	-2.2496120-1.78315101.6389530
C	-0.2639100-3.73369501.3438860
H	0.3257300 -2.6567060-0.4368150
C	-2.1526440-2.83261702.5426690
H	-3.0176980-1.02559801.7631340
C	-1.1606690-3.81517602.4034870
H	0.5019770 -4.49521001.2118010
H	-2.8564770-2.88403903.3709050
H	-1.1014680-4.63636403.1129400
C	-0.98335802.4702400 0.7730000
C	-0.90136702.6760970 -0.7480590
C	-1.94419703.5170440 1.3648960
H	0.0151850 2.6723220 1.1946430
C	-0.49828704.1013100 -1.1285770
H	-1.88853002.4446130 -1.1793620
H	-0.19773101.9484370 -1.1758660
C	-1.54936704.9481160 0.9960130
H	-2.95802503.3074700 0.9861230
H	-1.98310003.3956120 2.4553690
C	-1.44801805.1296610 -0.5174450
H	-0.46844004.2104920 -2.2214530
H	0.5237680 4.2969750 -0.7681060
H	-2.27151505.6601930 1.4187020
H	-0.57558305.1826450 1.4533080
H	-1.11763906.1490400 -0.7588390
H	-2.44726805.0081110 -0.9634440
I	-2.5180720-1.1559050-1.5964350
H	-2.21736900.8921580 0.6752200

C_N(1)

Cu	0.0470440 0.3102590 -0.5129250
O	-1.70386100.9261620 -0.0988590
C	-2.76708100.2253030 0.0740320
C	-2.8784290-1.1680570-0.0498430
C	-4.2017000-1.86775900.2153050
H	-4.6673070-2.1683720-0.7370420
H	4.0251440-2.79872000.7677970
C	-5.1982470-1.01484600.9919820
C	-5.30709000.3646670 0.3625480
H	-6.07663700.9702510 0.8558870
C	-3.96220601.0715830 0.4551840
H	-5.60665600.2640820 -0.6902860
H	-4.8686470-0.91320302.0364250
H	-6.1724480-1.51801601.0115890
H	-3.78596901.4100610 1.4875260
H	-3.93144401.9752580 -0.1650210
C	-1.7757010-1.9498810-0.4752000
O	-0.6022680-1.5167210-0.7071370
C	-1.9571180-3.4304400-0.6910420
H	-2.8471940-3.6468420-1.2912430
H	-1.0729680-3.8353270-1.1876400
H	-2.0847590-3.94420600.2703580
N	1.7372730 -0.1414480-1.0978460
H	2.3677930 0.6596650 -1.1346910
C	0.7759880 2.0308860 -0.1963160
C	1.0941180 2.8510660 -1.2763130
C	0.8066120 2.5260000 1.1061780
C	1.4296350 4.1901640 -1.0516910
H	1.0841680 2.4623680 -2.2928880
C	1.1534840 3.8630680 1.3233500
H	0.5589830 1.8926990 1.9542070
C	1.4629530 4.6960360 0.2475370

H	1.6682520 4.8327850 -1.8961850
H	1.1793620 4.2503370 2.3395530
H	1.7312520 5.7349270 0.4221380
C	2.3844740 -1.1558120-0.2702210
C	3.5913450 -1.7035820-1.0510720
C	2.8341710 -0.67527301.1142590
H	1.6694990 -1.9790130-0.1418130
C	4.3084920 -2.8073560-0.2726160
H	4.2928490 -0.87727701.2467040
H	3.2535330 -2.0749120-2.0262820
C	3.5536340 -1.77480101.8950710
H	3.5047520 0.1893840 0.9871500
H	1.9630350 -0.31671001.6786360
C	4.7416780 -2.32942601.1114450
H	5.1758200 -3.1590510-0.8464690
H	3.6331810 -3.6692830-0.1640360
H	3.8825880 -1.38937202.8688970
H	2.8457080 -2.59110402.1050030
H	5.2149400 -3.15012801.6660900
H	5.5032360 -1.54241201.0013090

TS_{2,N}(1)Fréq. négative: -222,8 cm⁻¹

Cu	0.0776150 0.1315930 -0.4426790
O	1.7401320 0.9501730 0.0194870
C	2.8959400 0.4052300 0.1513290
C	3.1983020 -0.95976900.0153690
C	4.6284810 -1.45504600.1691290
H	4.7510060 -1.96448301.1389150
H	4.8423200 -2.2145260-0.5930660
C	5.6760960 -0.35234600.0691090
C	5.2921140 0.8144840 0.9640690
H	6.0711140 1.5863810 0.9729830
C	3.9803620 1.4121230 0.4763810
H	5.1818620 0.4604270 1.9990480
H	5.7519290 -0.0024240-0.9710240
H	6.6588010 -0.75510200.3432450
H	4.1526080 1.9933290 -0.4423730
H	3.5587100 2.1179930 1.2019490
C	2.1789080 -1.9233230-0.2193890
O	0.9493420 -1.6697500-0.4017260
C	2.5500260 -3.3864080-0.2659840
H	3.1689290 -3.67935300.5891220
H	1.6393450 -3.9890200-0.2806670
H	3.1298160 -3.6081800-1.1711950
N	-1.6272530-0.2798300-1.0106820
H	-2.09275800.3206420 -1.6837680
C	-1.05209001.6584820 -0.2539890
C	-1.46312501.9840430 1.0368480
C	-1.03861102.6215660 -1.2648270
C	-1.83863703.2998180 1.3234600
H	-1.49138601.2353410 1.8255250
C	-1.41978703.9309430 -0.9673370
H	-0.73280602.3639730 -2.2768060
C	-1.82047504.2739410 0.3255770
H	-2.14944803.5570460 2.3335010
H	-1.40433304.6830200 -1.7528220
H	-2.12089905.2935690 0.5519100
C	-2.6027760-0.8429270-0.0756500
C	-3.9973170-0.2467990-0.2702740
C	-2.6423130-2.3700270-0.2219680
H	-2.2825630-0.62723600.9558160
C	-5.0216160-0.87700400.6741050
H	-4.3071030-0.4218660-1.3130870
H	-3.95575200.8404170 -0.1238120
C	-3.6573240-2.99476900.7356350
H	-2.9146070-2.6126050-1.2600370
H	-1.6373860-2.7736870-0.0516950
C	-5.0496510-2.39850300.5367080
H	-6.0161600-0.45546500.4796560
H	-4.7662510-0.61173501.7111530
H	-3.6827520-4.08307100.5947510
H	-3.3334750-2.82071301.7732320
H	-5.7570950-2.83086301.2562310
H	-5.4165570-2.6648310-0.4661310

D_N(1)

Cu	0.2002110 -0.04555300.0816900
O	1.6990780 -0.5280360-1.0361210
C	2.9505590 -0.4534310-0.7758690
C	3.5394840 0.0080100 0.4192840
C	5.0551810 -0.00302100.5791190
H	5.4566160 1.0198890 0.4851460
H	5.3204330 -0.33015801.5921920
C	5.7841720 -0.8920940-0.4214580
C	5.2939820 -0.5998010-1.8295660
H	5.8600700 -1.1666330-2.5791550

SECTION EXPERIMENTALE

C 3.8161100 -0.9465210-1.9230400
H 5.4457300 0.4658720 -2.0546150
H 5.5987780 -1.9507820-0.1856540
H 6.8659890 -0.7303580-0.3349880
H 3.6926350 -2.0398520-1.9602110
H 3.3679150 -0.5648440-2.8486340
C 2.7717070 0.5429960 1.4981240
O 1.5095780 0.6097130 1.5559330
C 3.5061830 1.0932940 2.7043550
H 4.3068170 1.7862760 2.4224040
H 2.7913020 1.6096450 3.3492770
H 3.9727860 0.2843560 3.2812740
N -1.74293500.1313730 0.4205270
H -1.81991300.1355650 1.4395890
C -2.14454101.4350840 -0.0480140
C -2.46296902.4391210 0.8683780
C -2.18690501.7108400 -1.4180790
C -2.81315703.7122440 0.4192770
H -2.43463902.2282140 1.9356200
C -2.55186602.9799330 -1.8600710
H -1.92270800.9408590 -2.1382310
C -2.86363403.9881150 -0.9459120
H -3.05375604.4860660 1.1436610
H -2.58199003.1832080 -2.9274200
H -3.14104904.9786890 -1.2957580
C -2.5809600-1.0082040-0.0649290
C -2.0068300-2.31639800.4681000
C -4.0478070-0.85198400.3327260
H -2.5003720-1.0107300-1.1583560
C -2.8336980-3.51530500.0030440
H -1.9985870-2.28220001.5686470
H -0.9620480-2.41859300.1431140
C -4.8746650-2.0492290-0.1385550
H -4.1117590-0.77141501.4291680
H -4.45516300.0787680 -0.0807210
C -4.3038570-3.36407100.3883340
H -2.4164320-4.43606100.4288270
H -2.7511210-3.6093170-1.0898600
H -5.9167070-1.92572400.1813220
H -4.8848460-2.0714800-1.2384880
H -4.8854160-4.21186800.0046330
H -4.3963210-3.38687801.4845300

 $B'_{N,I}(1)$

Cu -0.00606300.1435700 -0.5001280
O 1.8458760 0.4978780 -1.1431940
C 2.9466470 0.8419630 -0.6059800
C 3.1788510 1.0781900 0.7670140
C 4.5746960 1.4339830 1.2635040
H 4.6378080 2.5086720 1.5080050
H 4.7831490 0.9095670 2.2051520
C 5.6899320 1.1103270 0.2757140
C 5.3432130 1.6603830 -1.0977100
H 6.1673980 1.5173150 -1.8083470
C 4.0870600 0.9699950 -1.6078190
H 5.1736840 2.7446480 -1.0221200
H 5.8218080 0.0198700 0.2051240
H 6.6385600 1.5236330 0.6420660
H 4.3325400 -0.0521250-1.9354480
H 3.6798220 1.4759160 -2.4922390
C 2.1187310 1.0429520 1.7270080
O 0.9159320 0.7622220 1.4877950
C 2.4516080 1.3808640 3.1724340
H 3.0228870 2.3123460 3.2616840
H 1.5207130 1.4735610 3.7374660
H 3.0589310 0.5899890 3.6322730
N -1.85551500.3955640 -0.7026170
C -2.42228601.6659630 -0.2978980
C -1.80408002.9195210 -0.9504920
C -3.94427501.7025090 -0.5183010
H -2.26115701.7705300 0.7932620
C -2.43896504.2261450 -0.4705320
H -1.92671002.8281260 -2.0428950
H -0.72229602.9186810 -0.7566850
C -4.59544103.0039180 -0.0467570
H -4.13612601.5703110 -1.5973480
H -4.40339400.8425340 -0.0121290
C -3.94937204.2250800 -0.6980200
H -1.97713005.0870850 -0.9742070
H -2.23845504.3517890 0.6054330
H -5.67491902.9869930 -0.2529160
H -4.48944603.0841420 1.0465050
H -4.39908405.1494300 -0.3099580
H -4.15141604.2068030 -1.7804380
H -2.24059000.1583240 -1.6191200
I -2.1745520-2.10344900.9395480
C -0.4725730-2.4688670-0.2223780
C -0.6238120-3.0224090-1.5013770
C 0.8013460 -2.33655200.3459820

C 0.5043050 -3.4253850-2.2121520
H -1.6128640-3.1406740-1.9344020
C 1.9187090 -2.7600860-0.3753640
H 0.9201420 -1.93129301.3453130
C 1.7781810 -3.2999250-1.6516800
H 0.3834740 -3.8477090-3.2070740
H 2.9054190 -2.65558500.0693960
H 2.6536530 -3.6247760-2.2083450

 $TS'_{1,N,I}(1)$ Fréq. négative: -152,8 cm⁻¹

Cu 0.1408610 -0.2376270-0.4437320
O -1.1934240-0.68549501.1471980
C -2.4359620-0.94422501.0965930
C -3.1502650-1.3941270-0.0400660
C -4.6527470-1.63412300.0339670
H -5.2018710-0.8073450-0.4494150
H -4.9195720-2.5323890-0.5373380
C -5.1906650-1.79156101.4520120
C -4.6800060-0.66359202.3332850
H -5.1199920-0.70807803.3379350
C -3.1630770-0.74556202.4213660
H -4.97903600.3014820 1.8980340
H -4.8607490-2.75430001.8708950
H -6.2879410-1.81250301.4294730
H -2.8770320-1.59011003.0677480
H -2.73609400.1489510 2.8914310
O -2.5025740-1.6095630-1.2916280
O -1.2628670-1.5114890-1.5125780
C -3.3556650-2.0098760-2.4841310
H -4.2308120-1.3601480-2.6035690
H -2.7447150-1.9616570-3.3890270
H -3.7326610-3.0353450-2.3752880
N 1.7610730 -0.9922830-1.2023950
C 0.8169130 1.7585500 0.2592060
C 0.6846110 1.6849830 1.6545840
C 2.0017930 2.2433580 -0.3162100
C 1.7762070 2.0077730 2.4597460
H -0.24671001.3393100 2.0905100
C 3.0740320 2.5750890 0.5073200
H 2.0871120 2.3448450 -1.3936390
C 2.9712360 2.4590120 1.8959820
H 1.6807150 1.9185500 3.5397120
H 3.9967120 2.9330250 0.0558350
H 3.8101680 2.7288640 2.5319990
C 3.0090770 -1.1026020-0.4766920
C 2.9650340 -2.05879900.7294050
C 4.1782760 -1.5158330-1.3886720
H 3.2505950 -0.1007530-0.0853240
C 4.2958640 -2.14808301.4792250
H 2.6850420 -3.06147600.3625980
H 2.1609710 -1.73869401.4069080
C 5.5162350 -1.6019100-0.6521450
H 3.9413890 -2.4991440-1.8300150
H 4.2445230 -0.8064290-2.2251170
C 5.4356510 -2.54834400.5438950
H 4.2200970 -2.85761502.3153070
H 4.5255770 -1.16674501.9237640
H 6.3129370 -1.9212790-1.3387390
H 5.7969680 -0.5982280-0.2956160
H 6.3909470 -2.56435401.0864610
H 5.2621490 -3.57381700.1817070
I -1.06137402.1381810 -0.9257970
H 1.4981560 -1.9385470-1.4942280

 $E_{N,I}(1)$

Cu -0.1323540-0.4643750-0.5339270
O 0.9179050 0.5648360 1.1143830
C 2.0124030 1.1852220 1.0450590
C 2.6938460 1.5266280 -0.1603320
C 3.9952810 2.3169550 -0.1140990
H 4.8524000 1.6542530 -0.3219990
H 4.0070690 3.0700050 -0.9118300
C 4.2526110 3.0195980 1.2146870
C 4.0461260 2.0517690 2.3681330
H 4.3122090 2.5095010 3.3292510
C 2.5914640 1.6065450 2.3883520
H 4.7053810 1.1813560 2.2368410
H 3.5627400 3.8692270 1.3286380
H 5.2695950 3.4317610 1.2189290
H 1.9584730 2.4297980 2.7542140
H 2.4293360 0.7721680 3.0813330
C 2.2061840 1.1376730 -1.4245770
O 1.1450500 0.4711890 -1.6790930
C 2.9830130 1.5328660 -2.6621950
H 4.0415310 1.2609790 -2.5798330
H 2.5506000 1.0338120 -3.5321850
H 2.9424790 2.6174190 -2.8250970

SECTION EXPERIMENTALE

N -1.52238700.5344790 -1.3914280
 C -2.58867001.2244210 -0.6791350
 C -2.11507402.2286090 0.3773390
 C -3.47217601.9419680 -1.7156470
 H -3.21352600.4691680 -0.1843250
 C -3.27887702.9613330 1.0440200
 H -1.45526702.9629940 -0.1144830
 H -1.50235701.7066460 1.1215720
 C -4.64176302.6716520 -1.0522570
 H -2.85469202.6673560 -2.2691320
 H -3.83733401.2099890 -2.4470140
 C -4.16056903.6581380 0.0095580
 H -2.89935403.6876880 1.7751730
 H -3.88689102.2381640 1.6094750
 H -5.23812003.1899010 -1.8151180
 H -5.30800701.9320620 -0.5825480
 H -5.01812204.1405500 0.4971990
 H -3.58249104.4589100 -0.4770700
 I 1.3849420 -2.7192830-0.4391760
 H -0.88343101.2681640 -1.7191440
 C -1.5147370-1.32798900.4321150
 C -2.4680540-2.1208900-0.2024870
 C -1.5275730-1.18041101.8173080
 C -3.4306640-2.79022600.5573360
 H -2.4719500-2.2151830-1.2857140
 C -2.5011740-1.84511402.5723040
 H -0.7829790-0.55770502.3054440
 C -3.4518380-2.65175101.9469330
 H -4.1692790-3.41558300.0595250
 H -2.5110440-1.72870903.6545120
 H -4.2061000-3.16731002.5367910

TS_{diss,N,I} (1)Fréq. négative: -40,7 cm⁻¹

Cu 0.1362740 0.3961240 -0.4936660
 O -0.8780490-0.61410801.1366500
 C -1.9077690-1.33903501.0589940
 C -2.5236140-1.7761740-0.1488870
 C -3.7484800-2.6804860-0.1072620
 H -4.6579980-2.1044920-0.3481970
 H -3.6743350-3.4502020-0.8853100
 C -3.9669570-3.37060901.2347720
 C -3.8811650-2.35723402.3641120
 H -4.1230290-2.81333003.3323210
 C -2.4776600-1.77089002.4018510
 H -4.6187880-1.55933702.1950430
 H -3.2007530-4.14574701.3856470
 H -4.9392540-3.87922901.2310070
 H -1.7767180-2.51435202.8117380
 H -2.4167690-0.90203003.0683560
 C -2.0412700-1.3808380-1.4146030
 O -1.0345320-0.6346410-1.6642180
 C -2.7528960-1.8722380-2.6560780
 H -3.8329490-1.6950390-2.6011130
 H -2.3476190-1.3576620-3.5300160
 H -2.6117340-2.9523260-2.7905820
 N 1.6362180 -0.3969510-1.3931640
 C 2.7377510 -1.0356440-0.6842690
 C 2.3190810 -2.09390900.3412310
 C 3.6792780 -1.6646580-1.7252080
 H 3.3029490 -0.2525530-0.1603330
 C 3.5226730 -2.76085501.0070270
 H 1.7155600 -2.8593160-0.1746440
 H 1.6656470 -1.63055701.0904150
 C 4.8880560 -2.3291140-1.0633920
 H 3.1198240 -2.4173240-2.3037810
 H 4.0025390 -0.8928110-2.4351460
 C 4.4626570 -3.3706730-0.0306520
 H 3.1855000 -3.52805101.7168140
 H 4.0720380 -2.01034001.5963400
 H 5.5263900 -2.7880670-1.8300330
 H 5.4974150 -1.5575850-0.5685690
 H 5.3450800 -3.80365900.4589720
 H 3.9480900 -4.1981730-0.5430840
 I -1.71195002.7464690 -0.5005830
 H 1.0751610 -1.1650360-1.7824340
 C 1.4339000 1.3688740 0.4906680
 C 2.3065050 2.2493130 -0.1453210
 C 1.4383600 1.2497810 1.8779030
 C 3.1851180 3.0253160 0.6136030
 H 2.3143880 2.3236530 -1.2299360
 C 2.3299660 2.0215620 2.6328020
 H 0.7505570 0.5667160 2.3690070
 C 3.2005660 2.9124550 2.0060220
 H 3.8609720 3.7166050 0.1137880
 H 2.3347380 1.9244690 3.7169420
 H 3.8870600 3.5142750 2.5968380

B_{N,pF-I} (1)

Cu 2.0931340 0.3167110 -0.8114540
 O 3.1647960 -1.1727150-1.3836650
 C 3.8454540 -2.0513090-0.7470430
 C 4.0013050 -2.15397900.6478430
 C 4.8225180 -3.28723601.2493560
 H 5.7994930 -2.91084301.5974720
 H 4.3228080 -3.67477102.1462380
 C 5.0747700 -4.44992800.2966970
 C 5.5844090 -3.9272070-1.0359500
 H 5.8548210 -4.7468120-1.7136210
 C 4.5113450 -3.0569990-1.6728430
 H 6.4977860 -3.3374020-0.8697670
 H 4.1411400 -5.00880700.1330780
 H 5.7898320 -5.14834000.7498070
 H 3.7084440 -3.6930330-2.0765080
 H 4.9035460 -2.4937550-2.5285540
 C 3.4508640 -1.18600401.5485260
 O 2.7316040 -0.20473601.2247160
 C 3.7509350 -1.33165603.0297900
 H 4.8201650 -1.47357203.2245470
 H 3.4038780 -0.43599903.5505950
 H 3.2317730 -2.20208303.4516040
 N 0.8905450 1.7844570 -0.9180710
 C -3.2197930-0.3413510-0.0714620
 C -3.6717870-0.55882101.2203210
 C -4.0371840-0.7864180-1.0981890
 C -4.8557950-1.23407001.4951810
 C -5.2282450-1.4652320-0.8658700
 C -5.6538300-1.66219800.4417450
 C 1.1319950 2.9430540 -0.0522590
 C 2.5832900 3.4359250 -0.1221190
 C 0.1817610 4.1067540 -0.3556040
 H 0.9442600 2.6118060 0.9826590
 C 2.8358270 4.6325940 0.7959660
 H 2.8040640 3.7172410 -1.1643340
 H 3.2551090 2.6043510 0.1301360
 C 0.4228890 5.3074430 0.5600670
 H 0.3327810 4.4127980 -1.4043300
 H -0.85831403.7670480 -0.2725420
 C 1.8736550 5.7800020 0.4937980
 H 3.8766460 4.9692620 0.6992070
 H 2.7053470 4.3182120 1.8429770
 H -0.25921406.1260540 0.2943850
 H 0.1822110 5.0248800 1.5964170
 H 2.0371790 6.6110960 1.1927370
 H 2.0811550 6.1699920 -0.5145510
 I -1.26124200.7014700 -0.4822860
 H 0.7925530 2.1230160 -1.8768260
 F -5.2561680-1.44165402.7494550
 F -2.9495760-0.14907402.2724610
 F -3.6823760-0.6057800-2.3780440
 F -5.9853610-1.8945980-1.8753640
 F -6.7991690-2.29163300.6840300

TS_{1,N,pF-I} (1)Fréq. négative: -90,3 cm⁻¹

Cu 0.2783340 0.3934090 -0.3404980
 O -1.38849800.7511170 0.8193260
 C -2.46471701.3660460 0.5378850
 C -2.71597202.0828630 -0.6551540
 C -4.07189502.7283590 -0.8999820
 H -4.00618403.8214490 -0.7670460
 H -4.37622202.5773080 -1.9436720
 C -5.17678002.2045790 0.0108710
 C -4.70981802.2180510 1.4575510
 H -5.51713801.9311540 2.1428470
 C -3.53272201.2661500 1.6138670
 H -4.40742503.2390810 1.7321960
 H -5.44046001.1753340 -0.2750840
 H -6.07987402.8137700 -0.1200500
 H -3.89057400.2251750 1.6016510
 H -3.02939601.3967090 2.5798270
 C -1.69853802.2730510 -1.6258370
 O -0.52218901.7951470 -1.5866050
 C -1.99982903.1311680 -2.8362610
 H -2.45529504.0887350 -2.5598750
 H -1.07327203.3153130 -3.3848710
 H -2.70565802.6228320 -3.5059600
 N 2.1016320 0.8358280 -0.5474690
 C 0.3686810 -1.5647720-0.0050450
 C -0.0491250-1.84055901.3113620
 C -0.5438730-1.9326260-1.0133620
 C -1.2684770-2.41287701.6049990
 C -1.7787260-2.5098490-0.7379640
 C -2.1495920-2.75029000.5758000
 C 2.4057540 2.1862180 -0.1020360
 C 2.1422480 2.4567140 1.3883110

SECTION EXPERIMENTALE

C	3.8714520	2.5247410	-0.4282440	H	5.6504100	-2.6495660	-1.7092020
H	1.7731900	2.8729480	-0.6866350	C	3.7485480	-1.9041360	-1.0390790
C	2.5005160	3.8871430	1.7926060	H	5.2144190	-1.0865470	-2.3999170
H	2.7411380	1.7455190	1.9805620	H	5.9197390	-1.5612770	0.5413810
H	1.0877530	2.2469930	1.6161950	H	7.0071410	-0.8409250	-0.6436760
C	4.2373530	3.9543660	-0.0285640	H	3.7027020	-2.7259530	-0.3084930
H	4.5204040	1.8154470	0.1099580	H	3.1119290	-2.2135600	-1.8761820
H	4.0465250	2.3663160	-1.4998900	C	3.2020840	1.5255030	0.6301610
C	3.9524780	4.2147210	1.4495430	O	1.9538130	1.6670490	0.8157440
H	2.3176720	4.0349440	2.8654180	C	4.0497990	2.6933040	1.0737880
H	1.8376890	4.5889650	1.2632710	H	4.7338130	3.0262250	0.2871100
H	5.2947900	4.1472740	-0.2544980	H	3.3975690	3.5184920	1.3649370
H	3.6529320	4.6600970	-0.6385190	H	4.6664620	2.4126180	1.9365740
H	4.1799690	5.2584360	1.7042150	N	-0.9767260	1.2857780	0.9462180
H	4.6186700	3.5877280	2.0619460	H	-1.5231330	0.195430	1.7626260
I	2.5692220	-2.5443730	-0.4325060	C	-1.0660250	-0.7089490	0.3364620
H	2.6154560	0.1844320	0.0523310	C	-1.4658260	-1.0915590	-0.9420830
F	-1.6417840	-2.6085210	0.8692710	C	-1.4937660	-1.5057830	0.3948000
F	0.7523220	-1.5139060	0.3300850	C	-2.2644780	-2.2073120	-1.1619680
F	-0.2006400	-1.7990490	-2.3026890	C	-2.2932570	-2.6260900	0.2038190
F	-2.6052070	-2.8386150	-1.7297100	C	-2.6833550	-2.9780970	-0.0839610
F	-3.3359760	-3.2835900	0.8587550	C	-1.7738080	0.0342720	-0.0262740
				C	-3.2760100	1.7571090	0.0486320
				C	-1.4988930	0.5288780	0.1971990
				H	-1.4128030	1.7831070	-1.0301740
C_{N,pF-I} (3)				C	-0.0465270	0.6107690	-0.9601010
Cu	-0.6312270	0.4782880	0.0903880	H	-3.6219170	0.9918610	1.0669160
O	-2.0745570	-0.8284460	0.1060590	H	-3.4802330	0.6924270	-0.1208980
C	-3.3371760	-0.6282040	0.0489540	C	-2.2661950	0.3885190	-0.8077750
C	-3.9737870	0.6266050	-0.0240520	H	-1.8034700	0.7931470	1.2214350
C	-5.4882700	0.7241260	-0.1138180	H	-0.4195860	0.7106140	0.1265060
H	-5.9025370	0.0453600	0.8554480	C	-3.7650630	1.0062200	-0.7702480
H	-5.7683280	1.5054350	-0.8308270	H	-5.1208140	0.4075500	-0.8730750
C	-6.1638620	-0.5812890	-0.5186560	H	-3.7528510	0.3136980	-1.9778580
C	-5.6321880	-1.7294280	0.3242210	H	-2.0756550	0.4480340	-0.6038400
H	-6.1621680	-2.6644490	0.1069900	H	-1.8827160	0.1884470	-1.8190260
C	-4.1452810	-1.9079050	0.0541300	H	-4.2765530	0.6825850	-1.5467460
H	-5.7966500	-1.5094070	0.3885920	H	-4.1787280	0.4292380	0.1957310
H	-5.9683020	-0.7893410	-1.5808420	F	-1.0685250	-0.3910230	-2.0096650
H	-7.2501240	-0.4793270	-0.4078170	F	-2.6201540	-2.5512340	-2.3944580
H	-3.9965340	-2.3722840	-0.9326450	F	-3.4488600	-4.0407500	-0.2810870
H	-3.6755210	-2.5850440	0.7773050	F	-2.6935220	-3.3563200	0.2376930
C	-3.2260440	0.8238740	0.0269710	F	-1.1583830	-1.1767890	0.6477750
O	-1.9526110	1.9071110	0.0792260				
C	-3.9426980	0.1493400	0.0225500	D_{N,pF-I} (1)			
H	-4.7533950	0.1738380	0.7585940	Cu	-5.8435430	0.5915354	0.0887296
H	-3.2301630	0.9482880	0.2378670	O	-7.1039037	-0.4217416	-0.9256774
H	-4.3948700	0.3388710	-0.9593050	C	-7.6307977	-1.5852306	-0.8356694
N	0.6664350	1.9890310	0.1049340	C	-7.4359647	-2.5339426	0.1856636
C	0.7507600	-0.9583840	0.0657650	C	-8.1793847	-3.8636676	0.1528606
C	1.3189440	-1.4609270	0.2214750	H	-7.4983927	-4.6786146	-0.1469904
C	1.1859190	-1.5346490	-1.1130000	H	-8.5207767	-4.1260606	0.1623546
C	2.2687340	-2.4767980	0.2313330	C	-9.3825247	-3.8858726	-0.7825154
F	0.9592330	-0.9575770	0.4213230	C	-8.9902227	-3.3377176	-2.1441474
C	2.1337560	-2.5509830	-1.1662820	H	-9.8139327	-3.4199446	-2.8645924
F	0.6878900	-1.1104260	-2.2938510	C	-8.5738047	-1.8827646	-1.9919684
C	2.6807390	-3.0221890	0.0212530	H	-8.1545467	-3.9286346	-2.5468744
F	2.7949280	-2.9319610	0.3702990	H	-10.1928937	-3.2698586	-0.3645374
F	2.5294830	-3.0784530	-2.3266450	H	-9.7682147	-4.9103736	-0.8616354
F	3.5909210	-3.9929480	0.0002010	H	-9.4667657	-1.2567266	-1.8395844
C	2.0914220	2.0556630	0.1354230	H	-8.0948287	-1.5025266	-2.9025974
C	2.6085720	2.2768610	-1.3092830	C	-6.5073467	-2.3213026	0.2581936
C	2.6051400	3.1658830	1.0626230	O	-5.8359307	-1.2771646	0.4495346
H	2.4648540	1.0820070	0.4759100	O	-6.2979467	-3.4478086	0.2572906
C	4.1353620	2.3389770	-1.3172840	H	-6.1197677	-4.4125726	0.7687476
H	2.1912640	3.2173420	-1.6954240	H	-5.4439137	-3.2011296	0.8928396
H	2.2460810	1.4666730	-1.9515120	H	-7.1813537	-3.5721866	0.8973726
C	4.1315950	3.2279900	1.0395920	N	-4.5692623	0.9913196	0.7938614
H	2.1888710	4.1287210	0.7303340	C	-4.1998923	0.3079416	0.3308904
H	2.2415210	2.9880260	2.0816730	C	-5.2310353	0.8786166	-0.6425026
C	4.6630010	3.4218650	-0.3789680	C	-3.9923073	0.3033366	1.4823654
H	4.4773550	2.5198630	-2.3440250	H	-3.2360463	0.2932556	-0.2320536
H	4.5399870	1.3617690	-1.0169330	C	-4.8354103	0.5262928	-1.1579466
H	4.4710920	4.0420360	1.6917270	H	-6.2022843	0.9378366	-0.1252186
H	4.5394090	2.2972820	1.4603090	H	-5.3656413	0.1771176	-1.4782126
H	5.7599810	3.4167070	-0.3765810	C	-3.5827873	0.6912436	0.9884824
H	4.3513780	4.4087530	-0.7520610	H	-4.9342813	0.3727206	0.0498624
H	0.2347640	2.9157190	0.0271150	H	-3.2349963	0.9079006	2.1763484
				C	-4.6022403	0.2423946	-0.0073886
TS_{2,N,pF-I} (3)				H	-5.6086703	0.6499636	-1.8353796
Fréq. négative: -272,1 cm⁻¹				H	-3.9128983	0.1807126	-1.7532386
Cu	0.5328950	0.3317650	0.4545420	H	-3.4669683	0.3801536	1.8363004
O	1.8039340	-0.8655670	-0.2797670	H	-2.5974243	0.6288916	0.5005304
C	3.0785680	-0.7127040	-0.3844470	H	-4.2732163	0.2163606	-0.3945596
C	3.8276570	0.3862020	0.0538160	H	-5.5558333	0.4166316	0.5147024
C	5.3395730	0.4105150	-0.1226490	H	-4.9968125	0.2120207	0.1670498
H	6.091560	1.0761940	-0.9597180	C	-3.2859028	0.2844067	0.6748557
H	5.8103960	0.8479070	0.7660140	C	-2.6375593	0.8183647	1.8189392
C	5.9517370	-0.9592460	-0.3788530	C	-2.7163826	0.0794526	-0.5818020
C	5.1870520	-1.6838670	-1.4772020				

SECTION EXPERIMENTALE

C -1.41964200.1481237 1.7063495
 C -1.49858370.4081591 -0.6946767
 C -0.8501052-0.05738240.4491257
 F -3.34368101.5301356 -1.6889974
 F -3.18863251.0177577 3.0351056
 F -0.7918338-0.30219102.8134056
 F 0.3287424 -0.70623270.3404446
 F -0.94790830.2095268 -1.9111477

B'N,pF-I (1)

Cu 0.3749450 0.1838430 -0.5112030
 O -1.1146420 1.1425200 0.6764920
 C -2.3157760 1.4139130 0.3744120
 C -2.8775290 1.3656050 -0.9268730
 C -4.3579870 1.6489790 -1.1408650
 H -4.5014480 2.6467020 -1.5902490
 H -4.7746080 0.9390050 -1.8676590
 C -5.1913640 1.5847990 0.1338940
 C -4.5349710 2.4171630 1.2233290
 H -5.1611590 2.4686710 2.1231770
 C -3.1806040 1.8124130 1.5632420
 H -4.4091260 3.4493750 0.8647840
 H -5.2743240 0.5419420 0.4754270
 H -6.2104420 1.9349250 -0.0745570
 H -3.3231870 0.9013460 2.1643490
 H -2.5777030 2.4867840 2.1842550
 C -2.0752410 1.1286300 -2.0771640
 O -0.8379540 0.8573280 -2.0868920
 C -2.7291090 1.2164300 -3.4433730
 H -3.3300150 1.253810 -3.5605060
 H -1.9523930 1.1947800 -4.2117250
 H -3.4030550 0.3652930 -3.6080100
 N 2.1351270 0.9513120 -0.6612400
 C 0.6368680 -1.7049890 1.697150
 C 0.4049840 -1.6515660 1.5725720
 C -0.5198510 -1.8908480 -0.6389350
 C -0.8548990 -1.7375330 1.101660
 C -1.8012820 -2.0304640 -0.0799660
 C -1.9727600 -1.9344450 1.2816570
 C 2.3127290 2.3478390 -0.3022440
 C 2.1505600 2.6477010 1.1982310
 C 3.6732010 2.8863740 -0.7759560
 H 1.5371280 2.9283910 -0.8330550
 C 2.3473450 4.1263620 1.5370910
 H 2.8949260 2.0460090 1.7473660
 H 1.1603320 2.3018130 1.5218720
 C 3.8803150 4.3649200 -0.4448250
 H 4.4652690 2.2891740 -0.2935270
 H 3.7677470 2.7174420 -1.8572080
 C 3.7026560 4.6339530 1.0485450
 H 2.2459980 4.2886730 2.6193210
 H 1.5495660 4.7162230 1.0587100
 H 4.8741370 4.6953410 -0.7776480
 H 3.1481370 4.9660680 -1.0063720
 H 3.8108540 5.7065810 1.2601060
 H 4.5021260 4.1208210 1.6055110
 I 2.4878330 -2.5981270 -0.4707570
 H 2.8135140 0.4093940 -0.1210340
 F 1.4388130 -1.4852290 3.950700
 F -1.0429780 -1.6035230 4.204660
 F -3.1846610 -2.0049750 1.8233640
 F -2.8392190 -2.2698590 -0.8741190
 F -0.3819160 -2.2364420 -1.9239320

TS'1,N,pF-I (1)Fréq. négative: -140,4 cm⁻¹

Cu 0.3962170 0.4698290 -0.6716370
 O 1.6835000 0.9914030 0.8614920
 C 2.9537060 0.9817040 0.8796220
 C 3.8069380 0.9405900 -0.2499210
 C 5.3201410 0.9426780 -0.0722460
 H 5.7295760 -0.0685520 -0.2394670
 H 5.7868300 1.5757510 -0.8372400
 C 5.7881270 1.4221990 1.2971050
 C 5.0224620 0.7000700 2.3931490
 H 5.3982090 0.9668670 3.3892310
 C 3.5453350 1.0474010 2.2815130
 H 5.1636110 -0.3849670 2.2806920
 H 5.6180100 2.5054380 1.3910350
 H 6.8692690 1.2593940 1.3940480
 H 3.3788770 2.0736760 2.6440600
 H 2.9283430 0.4014180 2.9181850
 C 3.2966010 0.8731800 -1.5795210
 O 2.0775350 0.8913580 -1.9145680
 C 4.2866680 0.7803230 -2.7276010
 H 5.0416890 0.0028300 -2.5623850
 H 3.7407930 0.5628160 -3.6489570

H 4.8270370 1.7268020 -2.8601760
 N -1.1518020 1.2491360 -1.5235000
 C -0.8420100 -1.3761070 0.0997260
 C -1.2569910 -1.1834320 1.4249560
 C -1.8457390 -1.6672200 -0.8376310
 C -2.5983610 -1.1866510 1.7812870
 C -3.1867410 -1.6749250 -0.4936790
 C -3.5724290 -1.4351260 0.8219340
 C -2.1786070 1.8281610 -0.6747890
 C -1.6947550 2.9673600 0.2393500
 C -3.3854120 3.228900 -1.4890860
 H -2.5509340 1.0284060 -0.0133780
 C -2.8040320 3.5373430 1.1249280
 H -1.2881860 3.7700030 -0.3994350
 H -0.8583190 2.6003040 0.8500930
 C -4.5038770 2.8949600 -0.6160950
 H -3.0336530 3.1007710 -2.1878790
 H -3.7628910 1.4958090 -2.1055640
 C -3.9906560 0.132820 0.2891600
 H -2.4183320 0.3591360 1.7443200
 H -3.1466890 2.7564850 1.8223020
 H -5.3299180 3.2591810 -1.2427900
 H -4.9196480 2.0895660 0.0098150
 H -4.7967700 0.3805930 0.9389420
 H -3.6747050 0.8650000 -0.3333440
 I 1.1309400 -2.2366450 -0.2531490
 H -0.7924000 2.0140660 -2.1041850
 F -0.3622070 -0.9973770 3.923390
 F -2.9575890 -0.9571330 0.419500
 F -4.8585180 -1.4349820 1.1541870
 F -4.1152960 -1.9221990 -1.4139930
 F -1.5205850 -1.9773940 -2.0875280

EN,pF-I (1)

Cu 0.3095210 -0.1936180 -0.6079660
 O 1.6098370 0.6032440 1.0158660
 C 2.8643010 0.6813490 0.9948060
 C 3.6748820 0.5720540 -0.1766740
 C 5.1868250 0.7285030 -0.0896580
 H 5.6779530 -0.2555570 -0.1759810
 H 5.5554450 1.3163150 -0.9395170
 C 5.6699500 1.3871330 1.1982080
 C 5.0214100 0.7241600 2.4025360
 H 5.4232490 1.1206250 3.3434870
 C 3.5171960 0.9460150 2.3440130
 H 5.2451890 -0.3525430 3.903640
 H 5.4107580 2.4565470 1.1912390
 H 6.7641830 1.3248210 1.2522360
 H 3.2879380 1.9921580 2.5994160
 H 2.9840330 0.3333960 3.0811760
 C 3.1103510 0.3060610 -1.4354650
 O 1.8718230 0.1288560 -1.7167920
 C 4.0134030 0.2194520 -2.6468310
 H 4.8491530 -0.4691430 -2.4778170
 H 3.4328660 -0.1252280 -3.5054000
 H 4.4467860 1.1984840 -2.8873470
 N -0.4405750 1.3659300 -1.4338720
 C -1.3872320 2.2629320 -0.7981630
 C -0.9166740 2.9207730 0.5029300
 C -1.7444160 3.3555760 -1.8270100
 H -2.3098280 1.7027980 -0.5945450
 C -1.9611180 3.8838890 1.0655080
 H 0.0163430 3.4696770 0.2959310
 H -0.6651010 2.1450790 1.2339700
 C -2.7934270 3.195360 -1.2694640
 H -0.8313530 3.9132070 -2.0871890
 H -2.1058600 2.8819240 -2.7476960
 C -2.3397860 4.9540230 0.0433690
 H -1.5852560 4.3497010 1.9859790
 H -2.8619700 3.176750 1.3484630
 H -3.0121640 5.0949920 -2.0154930
 H -3.7324540 3.7707110 -1.1023710
 H -3.1284390 6.049950 0.4429560
 H -1.4667120 5.5963210 -1.1484580
 I 0.9543670 -2.7432950 -0.1898640
 H 0.4529720 1.8680610 -1.4837500
 C -1.4371700 -0.6135370 0.0289690
 C -2.3955210 -1.0469240 -0.8763760
 C -1.8358450 -0.5040110 1.3516700
 C -3.6999660 -1.3448930 -0.5000470
 C -3.1350700 -0.7908420 1.7628410
 C -4.0754230 -1.2060030 0.8305040
 F -0.9768890 -0.1252250 3.038230
 F -3.4866110 -0.6690590 0.428310
 F -5.3207170 -1.4805360 1.2079930
 F -4.5953290 -1.7572130 -1.3968810
 F -2.0865130 -1.2118840 -2.1683610

SECTION EXPERIMENTALE

TS_{3,N,pF-I} (3)Fréq. négative: -43,5 cm⁻¹

Cu	1.1279990	0.4656150	-0.4873520
O	2.9694150	0.2848260	-1.3947200
C	4.1123390	0.1810060	-0.8457960
C	4.4072020	0.4100210	0.5192350
C	5.8235050	0.2170570	1.0452990
H	6.3064380	1.1938560	1.2183020
H	5.7947140	-0.2726480	0.272790
C	6.7239570	-0.5971940	1.235830
C	6.6367650	-0.0595520	-1.2952080
H	7.3422070	-0.5697570	-1.9630890
C	5.2148890	-0.2354520	-1.8070050
H	6.9096340	1.0058930	-1.2981860
H	6.4118770	-1.6522980	1.1308070
H	7.7552590	-0.5668270	0.4974460
H	5.0348670	-1.2955080	-2.0437890
H	5.0479850	0.3121020	-2.7427980
C	3.4270180	0.8980560	1.4290870
O	2.1990310	1.0851040	1.1805280
C	3.8590840	1.2454390	2.8395820
H	4.7578230	1.8720060	2.8570390
H	3.0423740	1.7678450	3.3433980
H	4.0926230	0.3363640	3.4092010
N	-0.1792230	1.5466340	-1.1891600
C	-1.1388000	2.3946000	-0.5185030
C	-0.8279890	3.8817510	-0.7533650
C	-2.5771740	2.0870420	-0.9574630
H	-1.0582390	2.1996780	0.5607410
C	-1.8351180	4.7836430	-0.0394560
H	-0.8558350	4.0792010	-1.8363560
H	0.1933830	4.0953780	-0.4142630
C	-3.5866960	2.9828900	-0.2403680
H	-2.6529600	2.2438880	-2.0451910
H	-2.7965200	1.0292130	-0.7721330
C	-3.2699770	4.4618830	-0.4546660
H	-1.6031910	5.8362880	-0.2472270
H	-1.7329700	6.490920	1.0478840
H	-4.6019820	7.529860	-0.5888550
H	-3.5674380	7.595140	0.8370210
H	-3.9768700	5.0877400	0.1052980
H	-3.4027780	7.100100	-1.5186740
I	0.6062300	-2.1053170	1.516430
H	-0.2983050	1.6329510	-2.2004730
C	-2.1074470	-1.7650240	3.166080
C	-2.6458870	-1.0833370	3.815500
C	-2.9009800	-2.0388470	-0.7713000
C	-3.9772670	-0.6758990	3.813220
C	-4.2369170	-1.6478930	-0.8093520
C	-4.7705040	-0.9582860	2.742820
F	-2.4222530	-2.6985620	-1.8403380
F	-5.0132840	-1.9141370	-1.8620360
F	-6.0427430	-0.5677760	2.520240
F	-4.5060410	-0.0128040	4.123600
F	-1.9109320	-0.7850860	2.4671040

F_{N,pF-I} (3)

Cu	0.1163220	0.3305210	-0.2816920
O	1.9080710	0.8141260	0.0879780
C	2.9340680	0.0444360	0.1477560
C	2.9300330	-1.3551120	0.0152610
C	4.2271580	-2.1446070	0.0814330
H	4.3001410	-2.6661690	0.0487550
H	4.2211490	-2.9315750	-0.6826540
C	5.4748110	-1.2879130	-0.1029780
C	5.4059750	-0.0614010	0.7924280
H	6.3287510	0.5278060	0.7349620
C	4.2222810	0.8008390	0.3786660
H	5.2928070	-0.3763970	1.8393390
H	5.5563200	-0.9679400	-1.1519630
H	6.3650450	-1.8887190	1.180040
H	4.4486870	1.3220920	-0.5640650
H	4.0101980	1.5871920	1.1123120
C	1.7169960	-2.0683490	-0.1257860
O	0.5531920	-1.5535270	-0.2287100
C	1.7365960	-3.5734660	-0.1617660
H	2.3240810	-3.9879470	0.6644450
H	0.7137350	-3.9516260	-0.1093590
H	2.1954350	-3.9284340	-1.0930740
N	-1.7295040	-0.0942680	-0.6992330
H	-2.1779690	0.3234440	-1.5185800
C	-2.6182400	-0.9487990	0.0337220
C	-3.8928960	-0.1986610	0.4646760
C	-2.9788330	-2.1784310	-0.8265860
H	-2.0869170	-1.2951230	0.9285430
C	-4.8406100	-1.1330280	1.2141430
H	-4.3926840	2.007550	-0.4298980
H	-3.6135090	0.6567720	1.0902050

C	-3.9302760	-3.1014290	-0.0662690
H	-3.4582570	-1.8364670	-1.7550420
H	-2.0593150	-2.7051960	-1.1038340
C	-5.1903620	-2.3651560	0.3825490
H	-5.7491930	-0.5821520	1.4871390
H	-4.3698820	-1.4489930	2.1562950
H	-4.1912020	-3.9519830	-0.7084720
H	-3.4124830	-3.5149750	0.8109110
H	-5.8381000	-3.0385160	0.9576920
H	-5.7634090	-2.0548390	-0.5037820
I	-0.7694440	2.8476500	-0.0472040

B_{N,Br} (1)

Cu	1.0718630	0.8984940	-0.9013350
O	2.7321540	0.0445410	-1.3513240
C	3.6393020	-0.5916310	-0.7103300
C	3.7055620	-0.8024090	0.6788710
C	4.8388390	-1.6236130	1.2804190
H	5.5701600	-0.9651790	1.7799710
H	4.4481670	-2.2769740	2.0711360
C	5.5899910	-2.4836120	2.706990
C	5.9774740	-1.6464640	-0.9369040
H	6.5938530	-2.2180660	-1.6423230
C	4.7143540	-1.1544600	-1.6275260
H	6.5836740	-0.7905360	-0.6058050
H	4.9521160	-3.3181840	-0.0572250
H	6.4737440	-2.9257170	0.7483660
H	4.2506970	-1.9823160	-2.1859400
H	4.9368240	-0.3803040	-2.3722790
C	2.7537500	-0.2202820	1.5792970
O	1.7509090	0.4589930	1.2451240
C	2.9609380	-0.4281310	0.705950
H	3.9837990	-0.1905650	3.8852960
H	2.2581130	0.2055590	3.6171940
H	2.7763510	-1.4734770	3.3510410
N	-0.6259730	1.6513780	-1.0557500
C	-3.2333040	-2.2519150	-0.0550690
C	-3.5650220	-2.5052630	1.2762710
C	-3.6565160	-3.1150550	-1.0662340
C	-4.3250490	-3.6318630	1.5939610
H	-3.2326170	-1.8299540	2.0600510
C	-4.4161610	-4.2390180	-0.7386850
H	-3.3952450	-2.9132270	-2.1014900
C	-4.7524160	-4.5011000	0.5897990
H	-4.5820130	-3.8278500	2.6321510
H	-4.7447400	-4.9106810	-1.5280770
H	-5.3439550	-5.3774900	0.8410870
C	-1.0960940	2.6693010	-0.1314890
C	-0.2112950	3.9270620	-0.0448030
C	-2.5360940	3.0986270	-0.4480700
H	-1.1069730	2.197780	0.8783100
C	-0.7427840	4.9641300	0.9460130
H	-0.1538070	3.746020	-1.0511010
H	0.8110030	3.6226790	0.2205690
C	-3.0825080	4.1359100	0.5336700
H	-2.5514380	5.212470	-1.4676290
H	-3.1798030	2.098200	-0.4665190
C	-2.1786220	3.647810	0.6119450
H	-0.0919120	5.8494340	0.9616720
H	-0.7159860	4.5404180	1.9623770
H	-4.1024660	4.4294510	0.2488830
H	-3.1575770	6.814960	1.5339510
H	-2.5625610	0.6768550	1.3552380
H	-2.1916040	5.8845750	-0.3587410
H	-0.8447890	9.637810	-2.0030330
Br	-2.1872520	-0.7038110	-0.4989470

TS_{1,N,Br} (1)Fréq. négative: -188,0 cm⁻¹

Cu	0.1934810	0.3325590	0.4387140
O	-1.3634320	1.971710	-0.8901800
C	-2.5176310	-0.3171740	-0.7468220
C	-2.9800410	-1.0144890	0.3929950
C	-4.4091020	-1.5346870	0.4569930
H	-4.4236160	-2.6296020	0.3233210
H	-4.8297030	-1.3554960	1.4547980
C	-5.3405780	-0.9196430	-0.5817350
C	-4.6913590	-0.9648650	-1.9554570
H	-5.3768680	-0.6115620	-2.7358840
C	-3.4338930	-0.1085320	-1.9413160
H	-4.4357160	-2.0053150	-2.2036540
H	-5.5570080	1.265610	-0.3182370
H	-6.2986450	-1.4544820	-0.5775660
H	-3.7105240	0.9571030	-1.9412670
H	-2.8272120	-0.2598220	-2.8424320
C	-2.1150340	-1.3039740	1.4815390
O	-0.9012630	-0.9504160	1.5897810
C	-2.6508250	-2.1227502	0.6378240

SECTION EXPERIMENTALE

H -3.1614640-3.03020802.2977370
H -1.8233410-2.39694003.2960670
H -3.3810550-1.54407103.2188570
N 1.9419880 -0.34997800.8641010
C 0.7988130 2.1867950 0.2289370
C -0.44796602.8358240 0.1488180
C 1.7605950 2.6383380 1.1528560
C -0.74653903.8704360 1.0430380
H -1.16990902.5350680 -0.6029260
C 1.4440710 3.6712100 2.0264430
H 2.7341550 2.1607950 1.2042450
C 0.1904260 4.2964750 1.9805660
H -1.72061204.3519480 0.9822430
H 2.1864800 3.9919990 2.7546590
H -0.04240905.1101220 2.6624970
C 2.0645840 -1.76984800.5597620
C 1.9107220 -2.1315490-0.9254800
C 3.4073030 -2.31662601.0772480
H 1.2668010 -2.28994101.1138410
C 2.0634700 -3.6302810-1.1881940
H 2.6756300 -1.5789740-1.4954220
H 0.9358320 -1.7754190-1.2876770
C 3.5680710 -3.81607300.8198960
H 4.2222780 -1.76891500.5760610
H 3.4922270 -2.09743102.1500490
C 3.3979310 -4.1524800-0.6601570
H 1.9681750 -3.8404070-2.2622740
H 1.2432520 -4.1712410-0.6908820
H 4.5477140 -4.15816201.1809940
H 2.8114820 -4.36490601.4017320
H 3.4750400 -5.2369550-0.8164940
H 4.2181860 -3.6922730-1.2326360
Br 1.7620580 1.9810980 -1.8931930
H 2.5833890 0.1421760 0.2372600

B'_{N,Br} (1)

Cu -0.24003900.3757820 -0.1833100
O 0.7542830 -1.42215100.2083990
C 2.0017850 -1.65703100.1559890
C 2.9421840 -1.0027160-0.6748260
C 4.4147660 -1.3883090-0.6291610
H 4.6825970 -2.0084550-1.5024610
H 5.0420470 -0.4904420-0.7072320
C 4.8169410 -2.15185300.6271590
C 3.8583720 -3.30870600.8593400
H 4.1737490 -3.9291110 1.7081740
C 2.4606740 -2.75848901.1039310
H 3.8568950 -3.9606330-0.0267280
H 4.7906500 -1.47942401.4981690
H 5.8510110 -2.50681700.5286510
H 2.4025190 -2.33489902.1189410
H 1.7017180 -3.54994201.0681950
C 2.5355100 -0.0328770-1.6418080
O 1.3733660 0.4364410 -1.7738700
C 3.5829210 0.4943500 -2.6097420
H 4.1735050 -0.3087070-3.0654780
H 3.0837600 1.0674200 -3.3952370
H 4.2911240 1.1580260 -2.0956730
N -1.98843000.0508720 -0.9867410
C -0.35881002.2514670 0.7783530
C -1.33856102.2524610 1.8049590
C 0.9349330 1.7259690 1.0249890
C -1.05733501.6507320 3.0149240
H -2.30373202.7158840 1.6247860
C 1.1865390 1.1281270 2.2811620
H 1.7505560 1.9120740 0.3336680
C 0.2074250 1.0739210 3.2562050
H -1.81964501.6314700 3.7899210
H 2.1764800 0.7212090 2.4722010
H 0.4186030 0.6129630 4.2173920
C -2.5755780-1.2590060-0.7729880
C -2.8997950-1.57780800.6976990
C -3.8432500-1.4844570-1.6151550
H -1.8356330-2.0103610-1.1019740
C -3.4982880-2.97100700.8977220
C -3.6129930-0.81820401.0621450
H -1.9828830-1.45865701.2908270
C -4.4519260-2.8758040-1.4289600
H -4.5861810-0.7202410-1.3288340
H -3.6053050-1.3070920-2.6731920
C -4.7483910-3.16595700.0413690
H -3.7309420-3.14334301.9581800
H -2.7497160-3.72870200.6166330
H -5.3662690-2.9780410-2.0302950
H -3.7455580-3.6315880-1.8070850
H -5.1418810-4.18497800.1597190
H -5.5362610-2.48110600.3923370
Br -0.59655303.5269560 -0.6497630
H -2.66059900.7420640 -0.6440620

TS'_{1,N,Br} (1)Fréq. négative: -164,2 cm⁻¹

Cu -0.0458610-0.7150390-0.6186860
O 1.3751010 -0.49810001.0114220
C 2.4730150 0.1326380 0.9464960
C 3.2300580 0.3707870 -0.2291510
C 4.5344810 1.1540960 -0.1649980
H 5.4014730 0.4740140 -0.2345770
H 4.6168800 1.8199010 -1.0342410
C 4.6953320 1.9885820 1.1006240
C 4.4142740 1.1336360 2.3255220
H 4.6066030 1.6864390 3.2541080
C 2.9673970 0.6635030 2.2871690
H 5.0922080 0.2672800 2.3262800
H 3.9933530 2.8360780 1.0816210
H 5.7071090 2.4128280 1.1365000
H 2.3005290 1.4994050 2.5507160
H 2.7753620 -0.11780903.0330620
C 2.8490700 -0.1824440 1.4850300
O 1.7769320 -0.8058030-1.7325990
C 3.8034480 -0.0306780-2.6568160
H 4.8347280 -0.2908380-2.3924430
H 3.4660270 -0.6718570-3.4751080
H 3.8185650 1.0070790 -3.0159020
N -1.05595100.6331120 -1.5905750
C -1.6756580-1.68307600.4326640
C -1.5588960-1.28711501.7740650
C -2.9252530 1.6696520-0.2078630
C -2.6813430 -0.78830802.4340910
H -0.5954210-1.33735602.2700760
C -4.0333980-1.18076800.4760600
H -3.0191620-2.0262420-1.2286190
C -3.9233130-0.73793901.7981650
H -2.5805330-0.45242503.4639740
H -4.9963770-1.1555640-0.0295070
H -4.7973280-0.36814702.3275480
C -1.80418001.6096250 -0.8204200
C -0.9311100 2.5416360 0.0393260
C -2.72329902.4740470 -1.7011130
H -2.45738101.0488250 -0.1320450
C -1.74625203.5450110 0.8563240
H -0.24971703.0899730 -0.6342840
H -0.29665401.9314660 0.6962610
C -3.55015703.4795300 -0.8974680
H -2.09600803.0163230 -2.4291860
H -3.38023401.8142170 -2.2843900
C -2.66045704.3783190 -0.0397590
H -1.08193504.1994990 1.4382210
H -2.36297602.9979020 1.5868270
H -4.17377004.0874060 -1.5680550
H -4.24274002.9305660 -0.2400660
H -3.27408405.0611170 0.5639970
H -2.04316205.0091470 -0.6984650
Br -0.3890810-3.1617070-0.1987760
H -0.36469101.1574970 -2.1371440

E_{N,Br} (1)

Cu -0.1059000-0.5843830-0.5957210
O 1.0928860 0.1737520 1.0965260
C 2.2729030 0.6127430 1.0394810
C 2.9727930 0.9529860 -0.1551830
C 4.3932670 1.4996300 -0.0880090
H 5.1152810 0.7220140 -0.3900660
H 4.5194890 2.3135160 -0.8126400
C 4.8012880 2.0152810 1.2877010
C 4.4548350 0.9915070 2.3558530
H 4.8183160 1.3023690 3.3434550
C 2.9457880 0.8026070 2.3918130
H 4.9486970 0.0373290 2.1210070
H 4.2745720 2.9566500 1.5055590
H 5.8747590 2.2430610 1.2887060
H 2.4742200 1.6841810 2.8529010
H 2.6560630 -0.05294103.0137420
C 2.3908700 0.7896350 -1.4294780
O 1.2277990 0.3358880 -1.7025760
C 3.1866710 1.1893300 -2.6541810
H 4.1812970 0.7288080 -2.6575760
H 2.6448150 0.8793060 -3.5504630
H 3.3361200 2.2757050 -2.6938420
N -1.41874100.5709110 -1.3620670
C -2.41330001.3026500 -0.5921380
C -1.85465902.1417540 0.5625560
C -3.19577802.2120110 -1.5554610
H -3.12364400.5748790 -0.1762760
C -2.95057302.9168140 1.2935940
H -1.11617102.8502330 0.1519460

SECTION EXPERIMENTALE

H -1.31058201.4860730 1.2526570
 C -4.29524102.9926600 -0.8327790
 H -2.49304702.9188810 -2.0254670
 H -3.62321201.6041900 -2.3629120
 C -3.73688003.8067040 0.3328020
 H -2.51415703.5184030 2.1021760
 H -3.64009302.2043010 1.7724200
 H -4.81437303.6484620 -1.5444600
 H -5.04778602.2853100 -0.4522460
 H -4.55028804.3200450 0.8626800
 H -3.07151404.5911020 -0.0597710
 Br 1.0773870 -2.7858440-0.7481850
 H -0.72963501.2672570 -1.6692130
 C -1.5439630-1.39991400.3289860
 C -2.5681250-2.0561880-0.3485460
 C -1.5105670-1.38560601.7208460
 C -3.5618620-2.72063000.3745200
 H -2.6020860-2.0456060-1.4351390
 C -2.5152800-2.04444402.4399040
 H -0.7065120-0.87380102.2428850
 C -3.5399120-2.71380501.7711710
 H -4.3579200-3.2388910-0.1566630
 H -2.4900180-2.03204203.5280160
 H -4.3180000-3.22502802.3331630

TS_{diss,N,Br} (1)Fréq. négative: -68,7 cm⁻¹

Cu 0.1048860 0.5502180 -0.581682
 O -1.0471990-0.29896501.0997290
 C -2.2049620-0.79319501.0386700
 C -2.8938030-1.1426400-0.159754
 C -4.2859090-1.7584980-0.097814
 H -5.0461190-1.0107190-0.380896
 H -4.3764960-2.5627250-0.838385
 C -4.6614840-2.32094201.2687720
 C -4.3592670-1.30341902.3561550
 H -4.7022310-1.65136303.3387140
 C -2.8609140-1.04261902.3896470
 H -4.8997570-0.36965802.1429210
 H -4.0888830-3.23998201.4651460
 H -5.7227070-2.60027801.2696180
 H -2.3450220-1.90952302.8306500
 H -2.6095560-0.18681603.0277050
 C -2.3270240-0.9256620-1.432872
 O -1.1886050-0.4108450-1.701512
 C -3.1089530-1.3385030-2.662141
 H -4.1246260-0.9265830-2.651963
 H -2.5873110-0.9846250-3.554164
 H -3.2060640-2.4298050-2.723361
 N 1.4679120 -0.5246000-1.376961
 C 2.5005540 -1.2228540-0.626312
 C 1.9889860 -2.1111170 0.5133280
 C 3.3209670 -2.0737140-1.611280
 H 3.1771300 -0.4701740-0.198648
 C 3.1247500 -2.84695201.2237840
 H 1.2833950 -2.84599700.0914270
 H 1.4175090 -1.49655601.2189520
 C 4.4605030 -2.8147890-0.909307
 H 2.6507070 -2.8040600-2.092681
 H 3.7144260 -1.4297690-2.407928
 C 3.9480630 -3.67823300.2417290
 H 2.7220250 -3.48513002.0217280
 H 3.7815880 -2.1117870 1.7141750
 H 5.0069580 -3.4302410-1.636404
 H 5.1800330 -2.0797500-0.517557
 H 4.7879980 -4.16228900.7575990
 H 3.3192610 -4.4857610-0.163996
 Br -1.38775703.0337490 -0.700397
 H 0.8115950 -1.2470690-1.695380
 C 1.5067260 1.4154060 0.3534620
 C 2.4945470 2.1339340 -0.314805
 C 1.4812530 1.3713850 1.7448670
 C 3.4588240 2.8308530 0.4175160
 H 2.5233620 2.1469590 -1.401520
 C 2.4567420 2.0633190 2.4730200
 H 0.7055120 0.8109000 2.2597040
 C 3.4444480 2.7947610 1.8138160
 H 4.2262190 3.3975830 -0.106297
 H 2.4377320 2.0277310 3.5607480
 H 4.1998820 3.3315100 2.3828710

B'_{N,Cl} (1)

Cu -0.24316700.6159110 -0.3217210
 O 0.6567750 -1.18608600.2452880
 C 1.8933630 -1.47676500.2574050
 C 2.8901720 -0.9246100-0.5822590
 C 4.3434860 -1.3588850-0.4457670

H 4.6228140 -2.0461140-1.2633640
 H 5.0080970 -0.4916560-0.5562700
 C 4.6638980 -2.04904100.8750620
 C 3.6489310 -3.14814401.1449550
 H 3.9061580 -3.72159002.0449330
 C 2.2687220 -2.52597801.2972440
 H 3.6522990 -3.85849600.3050440
 H 4.6323860 -1.31809901.6973150
 H 5.6850790 -2.45051400.8435980
 H 2.1920140 -2.03088702.2780650
 H 1.4772000 -3.28571401.2851920
 C 2.5598990 -0.0226560-1.6402820
 O 1.4230040 0.4750920 -1.8600190
 C 3.6655300 0.3867090 -2.6003410
 H 4.2397450 -0.4712850-2.9686920
 H 3.2220130 0.9159000 -3.4475760
 H 4.3803860 1.0602040 -2.1087340
 N -2.00973900.3629290 -1.1144330
 C -0.22861402.6455730 0.4164320
 C -1.27690902.8639460 1.3429080
 C 0.9661700 2.0030640 0.8214550
 C -1.17048902.3586080 2.6237520
 H -2.15663503.4187870 1.0308800
 C 1.0403350 1.5067010 2.1415840
 H 1.8473580 2.0220660 0.1880500
 C -0.01260601.6635450 3.0263520
 H -1.98653102.5084500 3.3261420
 H 1.9532940 1.0081640 2.4573190
 H 0.0639250 1.2768900 4.0390120
 C -2.6985820-0.8714550-0.7834730
 C -3.0360650-1.02500600.7108400
 C -3.9884200-1.0711550-1.5990820
 H -2.0230220-1.7059990-1.0445260
 C -3.7448800-2.33852801.0437080
 H -3.6815340-0.17826501.0020270
 H -2.1078350-0.92667801.2902810
 C -4.7046810-2.3853430-1.2816490
 H -4.6646140-0.2260480-1.3837050
 H -3.7490280-1.0138740-2.6701390
 C -5.0130020-2.51056000.2093530
 H -3.9830690 2.38807002.1157370
 H -3.0635540-3.17913400.8375660
 H -5.6285710-2.4706770-1.8709150
 H -4.0632030-3.2273890-1.5859520
 H -5.4875040-3.47822000.4233100
 H -5.7398630-1.73353800.4937050
 Cl -0.22589603.6368580 -1.0440210
 H -2.62333701.1311300 -0.8303560

TS'_{1N,Cl} (1)Fréq. négative: -216,9 cm⁻¹

Cu -0.0586910-0.9691240-0.6501000
 O 1.3400080 -0.62965600.9967680
 C 2.4501850 -0.02547700.9266730
 C 3.2106350 0.1875210 -0.2536410
 C 4.5322040 0.9425860 -0.1961410
 H 5.3833500 0.2428590 -0.2651900
 H 4.6269900 1.6026990 -1.0683660
 C 4.7162700 1.7785860 1.0654090
 C 4.4181600 0.9363530 2.2950160
 H 4.6270870 1.4880920 3.2206040
 C 2.9598190 0.5032370 2.2624660
 H 5.0738520 0.0530590 2.2976140
 H 4.0349950 2.6427500 1.0448540
 H 5.7380720 2.1783650 1.0963140
 H 2.3151840 1.3580880 2.5202550
 H 2.7486090 -0.26730503.0142620
 C 2.8172440 -0.3640760-1.5042760
 O 1.7334210 -0.9713090-1.7515980
 C 3.7701120 -0.2341570-2.6792010
 H 4.7968720 -0.5136810-2.4172020
 H 3.4179910 -0.8707720-3.4947870
 H 3.8043310 0.8021490 -3.0409950
 N -1.07331900.3792560 -1.6014900
 C -1.6258840-1.91923900.3484280
 C -1.6266340-1.49457401.6872890
 C -2.8363470-2.0670740-0.3506280
 C -2.8329790-1.13099502.2832280
 H -0.6884220-1.42366502.2281070
 C -4.0281240-1.70995400.2707140
 H -2.8350570-2.4486440-1.3670740
 C -4.0398530-1.23947201.5881780
 H -2.8252380-0.77248503.3105550
 H -4.9603910-1.8089290-0.2815180
 H -4.9775630-0.97282402.0682300
 C -1.88240701.2872110 -0.8076320
 C -1.07085802.1733000 0.1524450
 C -2.77577402.1868160 -1.6789010

SECTION EXPERIMENTALE

H	-2.55589400.6686550	-0.1925400
C	-1.94154503.1129610	0.9872570
H	-0.36564802.7727190	-0.4495750
H	-0.46188001.5277500	0.7989250
C	-3.65706903.1270720	-0.8540000
H	-2.12731902.7831870	-2.3431970
H	-3.39317701.5535850	-2.3306630
C	-2.82499703.9852530	0.0971970
H	-1.31696503.7407570	1.6384590
H	-2.58312402.5146380	1.6534660
H	-4.26078103.7649270	-1.5147690
H	-4.36817102.5272690	-0.2641800
H	-3.47825904.6231750	0.7083310
H	-2.18637404.6615640	-0.4925470
Cl	-0.2699440-3.2551740-0.	1029920
H	-0.35913000.9522380	-2.0637840

 $E_{N,Cl}(1)$

Cu	-0.1140300-0.8469160-0.	7347610
O	1.1847700	-0.34958400.9954670
C	2.3815170	0.0405820 0.9623110
C	3.0993660	0.4097280 -0.2138060
C	4.5389880	0.8987600 -0.1155790
H	5.2355590	0.1091800 -0.4452730
H	4.7000040	1.7376050 -0.8040820
C	4.9536930	1.3399250 1.2838140
C	4.5723210	0.2781980 2.3020370
H	4.9396270	0.5321310 3.3044360
C	3.0581930	0.1316650 2.3235240
H	5.0403800	-0.67773502.0249590
H	4.4519060	2.2847690 1.5417510
H	6.0331380	1.5368930 1.3003140
H	2.6103570	0.9986020 2.8333520
H	2.7414850	-0.74901602.8955350
C	2.5236910	0.3166810 -1.4983390
O	1.3418540	-0.0650820-1.7990460
C	3.3554520	0.7103480 -2.7014230
H	4.3352930	0.2196780 -2.6979470
H	2.8191130	0.4362060 -3.6126690
H	3.5385650	1.7924070 -2.7172780
N	-1.23685800.5521860	-1.3712180
C	-2.10907001.3545320	-0.5257840
C	-1.41643702.0394730	0.6576080
C	-2.79638202.4139760	-1.4043510
H	-2.89577900.6978130	-0.1305520
C	-2.38287402.8975920	1.4735080
H	-0.60485602.6746390	0.2647120
H	-0.94171301.2780070	1.2875810
C	-3.76937903.2728190	-0.5945710
H	-2.02547203.0601680	-1.8541530
H	-3.31744801.9159040	-2.2317310
C	-3.08011803.9359000	0.5961680
H	-1.85002403.3891340	2.2985470
H	-3.14142502.2468350	1.9356120
H	-4.22607404.0314600	-1.2441380
H	-4.59076602.6381670	-0.2284650
H	-3.80780504.5099560	1.1851880
H	-2.33436404.6568530	0.2272000
Cl	0.7149880	-3.0287430-0.9502030
H	-0.45570001.1634330	-1.6355670
H	-1.6568380-1.50167800.	1427070
C	-2.7491750-1.9773440-0.	5772510
C	-1.6380610-1.56944101.	5329890
C	-3.8320230-2.54140900.	1022550
H	-2.7682840-1.9029600-1.	6617650
C	-2.7309810-2.12625602.	2082540
H	-0.7804340-1.19775402.	0874010
C	-3.8272980-2.61380101.	4970310
H	-4.6831240-2.9187530-0.	4613600
H	-2.7185910-2.17783103.	2954150
H	-4.6739800-3.04608302.	0250530

 $TS_{diss,N,Cl}(1)$ Fréq. négative: $-96,1 \text{ cm}^{-1}$

Cu	-0.1100160-0.8330500-0.	7146600
O	1.1756040	-0.27741601.0076530
C	2.3656180	0.1323450 0.9689990
C	3.0801490	0.4889340 -0.2129980
C	4.5109760	1.0044290 -0.1218300
H	5.2217470	0.2201140 -0.4332780
H	4.6594870	1.8312690 -0.8274530
C	4.9144530	1.4818790 1.2689090
C	4.5485520	0.4353950 2.3083680
H	4.9088620	0.7165410 3.3060320
C	3.0370870	0.2635130 2.3295180
H	5.0335390	-0.51801002.0525070
H	4.3959820	2.4232210 1.5057910
H	5.9903420	1.6975520 1.2836980

H	2.5732270	1.1331840 2.8199940
H	2.7339240	-0.61025002.9192040
C	2.5095000	0.3591360 -1.4965860
O	1.3351230	-0.0489770-1.7918630
C	3.3375790	0.7416160 -2.7058020
H	4.3256180	0.2679290 -2.6898020
H	2.8083670	0.4392940 -3.6122900
H	3.5022850	1.8260730 -2.7439920
N	-1.25483300.5330120	-1.3829230
C	-2.14278301.3379120	-0.5565140
C	-1.46500502.0592610	0.6137740
C	-2.84573302.3667970	-1.4587090
H	-2.91922800.6762940	-0.1493360
C	-2.44803902.9176860	1.4092700
H	-0.66333102.6998080	0.2094410
H	-0.97903401.3193990	1.2606860
C	-3.83532203.2257040	-0.6693620
H	-2.08476303.0164770	-1.9202590
H	-3.35608201.8426480	-2.2766070
C	-3.16056303.9252980	0.5087230
H	-1.92579103.4354590	2.2249910
H	-3.19660602.2639110	1.8832430
H	-4.30316803.9626390	-1.3357640
H	-4.64674002.5849420	-0.2918450
H	-3.89945304.4990790	1.0839010
H	-2.42622904.6509780	0.1263610
Cl	0.9141070	-3.3991400-0.9127840
H	-0.48350601.1518260	-1.6583030
C	-1.6437420-1.49550300.	1729010
C	-2.7259380-2.0047540-0.	5393580
C	-1.6274460-1.53374701.	5643390
C	-3.8007980-2.57284300.	1494150
H	-2.7434770-1.9534810-1.	6252360
C	-2.7124890-2.09485002.	2486970
H	-0.7777220-1.13591802.	1127460
C	-3.7984860-2.61586001.	5454120
H	-4.6438770-2.9764080-0.	4080590
H	-2.7020630-2.12338103.	3367270
H	-4.6390620-3.05136102.	0804960

 $(ket')Cu I^{-}(1)$

Cu	-1.0829330-0.0005390-0.	0001940
O	0.3031590	-1.4603990-0.0001310
C	1.5563010	-1.2633170-0.0001570
C	2.1827570	0.0002360 -0.0002870
C	1.5558220	1.2635250 -0.0002890
O	0.3025910	1.4601060 -0.0004850
C	2.4568460	2.5191140 0.0000550
H	3.2670350	0.0004440 -0.0001830
C	2.4578000	-2.51851900.0000350
C	1.6039730	-3.78760100.0002000
H	0.9604070	-3.8399360-0.8842210
H	2.2588350	-4.66763600.0003330
H	0.9603870	-3.83968700.8846210
C	3.3449590	-2.51978001.2554580
H	3.9573550	-3.43038801.2770110
H	4.0228340	-1.66014901.2820130
H	2.7376970	-2.50061202.1681460
C	3.3450650	-2.5201790-1.2553060
H	3.9574930	-3.4307740-1.2764930
H	2.7371570	-2.5013510-2.1680520
H	4.0229170	-1.6605410-1.2821120
C	1.6024890	3.7878410 -0.0006730
H	0.9582820	3.8398790 0.8832950
H	2.2569910	4.6681450 -0.0003300
H	0.9595030	3.8396730 -0.8855480
C	3.3449160	2.5208250 -1.2546920
H	4.0232590	1.6615490 -1.2808090
H	2.7376240	2.5013870 -2.1678370
H	3.9568990	3.4317240 -1.2757890
C	3.3431440	2.5210220 1.2560730
H	3.9552850	3.4318010 1.2777910
H	2.7345540	2.5019510 2.1683590
H	4.0212320	1.6615770 1.2833380
I	-3.5601960-0.00015200.	0000850

 $A_o(1)$

Cu	-0.37998902.3234960	0.0000550
O	1.4436860	0.9136720 -0.0003070
C	1.3235430	-0.3357560-0.0001820
C	0.0812200	-1.0277520-0.0000500
C	-1.2017620-0.46635900.	0001110
O	-1.48162600.7790300	0.0003220
C	-2.4148890-1.4255200-0.	0000380
O	0.1951250	4.0822900 -0.0000960
H	1.1626820	4.0534770 -0.0006200
H	0.1294860	-2.1111440 -0.0001400
C	2.6140080	-1.1928720-0.0000500

SECTION EXPERIMENTALE

C 3.8467760 -0.2887710-0.0006970
 H 3.8706620 0.3576650 0.8830010
 H 4.7546800 -0.9047180-0.0004840
 H 3.8704090 0.3566630 -0.8851460
 C 2.6495460 -2.0795540-1.2547280
 H 3.5833120 -2.6563470-1.2781320
 H 1.8168850 -2.7903520-1.2807260
 H 2.6056020 -1.4731000-2.1678130
 C 2.6497630 -2.0779880.2558670
 H 3.5834160 -2.6549460.2797370
 H 2.6061930 -1.4703570.2.1681810
 H 1.8169180 -2.7885290.2829430
 C -3.7252790-0.63560400.0005930
 H -3.81074000.0044550 -0.8836850
 H -4.5710050-1.33449400.0004140
 H -3.81038100.0035760 0.8855420
 C -2.3765860-2.3132070.2544460
 H -1.4854040-2.9488650.2820670
 H -2.3877240-1.7055850.2.1675150
 H -3.2571160-2.9683100.2740900
 C -2.3769980-2.3119900-1.2554010
 H -3.2575240-2.9670880-1.2754180
 H -2.3884010-1.7034870-2.1678800
 H -1.4857990-2.9475940-1.2838840

 $B_{0,i}(1)$

Cu 1.1376440 -1.3879030-0.8677500
 O 1.3832470 0.8624400 -0.8408750
 C 2.3941810 1.4293610 -0.3575890
 C 3.4858350 0.7510450 0.2492780
 C 3.6331900 -0.6322010.4132540
 O 2.8061520 -1.52825600.0357950
 C 4.9107170 -1.1503080.1.1132630
 O -0.4770290-1.7272400-1.7219650
 H -0.6093630-2.6828940-1.7895980
 H 4.2929080 1.3682250 0.6284880
 C 2.4632080 2.9750450 -0.4241130
 C 1.2110630 3.5294080 -1.1040270
 H 0.3027900 3.2532250 -0.5581660
 H 1.2687950 4.6244040 -1.1436800
 H 1.1109660 3.1540880 -2.1278290
 C 3.6972550 3.4045290 -1.2330910
 H 3.7260380 4.4986500 -1.3174790
 H 4.6320950 3.0804810 -0.7635610
 H 3.6666500 2.9896610 -2.2482100
 C 2.5522990 3.5540700 0.9965810
 H 2.5627090 4.6508380 0.9518550
 H 1.6889330 3.2500430 1.6012280
 H 3.4600770 3.2316700 1.5173150
 C 4.8891570 -2.6770150.2.2105150
 H 4.8434930 -3.1437680.2211560
 H 5.8025080 -3.0225050.1.7106490
 H 4.0285640 -3.0317390.1.7871690
 C 4.9985980 -0.5695310.2.5336120
 H 5.0747260 0.5227610 2.5273890
 H 4.1179150 -0.8444550.3.1267970
 H 5.8863170 -0.9654860.3.0435030
 C 6.1504070 -0.7265780.3.0902000
 H 7.0568260 -1.1236180.3.7839990
 H 6.1078440 -1.1168200-0.7151960
 H 6.2508830 0.3623720 0.2522180
 I -2.7462640-0.7581280-0.5104200
 C -4.5171920-0.00120400.4103160
 C -5.63292600.3141790 -0.3692060
 C -4.55964900.1797980 1.7950850
 C -6.78755100.8100860 0.2389250
 H -5.60687400.1759670 -1.4468250
 C -5.71774800.6763500 2.3958590
 H -3.6953150-0.0636610.2.4072460
 C -6.83385100.9927710 1.6211250
 H -7.6523050.1.0537640 -0.3736890
 H -5.74365800.8151220 3.4740650
 H -7.7341410.1.3792660 2.0916600

 $B'_{0,i}(1)$

Cu 0.4274110 -0.66033100.7227150
 O -1.5476710-1.28458700.6767640
 C -2.5782420-0.68068900.2502910
 C -2.64613900.6838000 -0.0828980
 C -3.8339510-1.57375000.1086170
 C -1.5949730.1.6328050 0.0295390
 O -0.4294370.1.3795240 0.4259960
 C -1.9161710.3.0966120 -0.3651140
 C 2.1597400 -0.8648680-0.3929380
 C 2.7408130 -2.1378650-0.1507230
 C 1.0710430 -0.7446680-1.2981290
 C 2.2163890 -3.2596660-0.7636730
 H 3.5925200 -2.22386100.5167970

C 0.5742510 -1.9156110-1.9204250
 H 0.7399770 0.2313850 -1.6398790
 C 1.1297250 -3.1527060-1.6551870
 H 2.6578630 -4.2318890-0.5594620
 H -0.2476000-1.8203850-2.6256930
 H 0.7406330 -4.0419870-2.1437620
 I 3.3600930 0.8569400 0.0511100
 H -3.5969540.1.0579190 -0.4386250
 C -0.6768390.3.9752560 -0.1932070
 H 0.1503870 3.6284570 -0.8216140
 H -0.9158800.5.0075290 -0.4786080
 H -0.3270300.3.9783640 0.8444570
 C -2.3597010.3.1531470 -1.8355110
 H -3.2794590.2.5854880 -2.0111770
 H -2.5463560.4.1943970 -2.1291810
 H -1.5823520.2.7512760 -2.4972850
 C -3.0379570.3.6439640 0.5312760
 H -2.7561430.3.5928940 1.5902270
 H -3.2331020.4.6959110 0.2850670
 H -3.9742630.3.0905990 0.4038600
 C -5.0892710-0.8388110-0.3657890
 H -5.3855080-0.04187100.3267170
 H -4.9580010-0.3990180-1.3616330
 H -5.9238540-1.5486220-0.4278650
 C -3.5060240-2.6863270-0.8988080
 H -2.6237950-3.2515410-0.5827570
 H -4.3521170-3.3801990-0.9833930
 H -3.3089360-2.2713530-1.8956450
 C -4.1215290-2.2032120.1.4796840
 H -4.9697530-2.8958630.1.4071230
 H -3.2508190-2.7565780.1.8440990
 H -4.3755300-1.4350120.2.2212980
 O 0.9660550 -0.9274900.2.5878750
 H 0.1476600 -0.8882740.3.1022540

 $TS'_{1,0,i}(1)$ Fréq. négative: -93,4 cm^{-1}

Cu -0.6144280-0.4722890-0.8459860
 O 0.3409800 1.3773010 -0.4267290
 C 1.5500570 1.5712920 -0.1012480
 C 2.5586180 0.5886990 -0.0818450
 C 1.8849780 3.0269730 0.3044090
 C 2.4160540 -0.7687690-0.4620660
 O 1.3522200 -1.2981830-0.8816990
 C 3.6691870 -1.6735080-0.3664960
 C -2.5846260-0.10691500.0203290
 C -2.6883420.1.2904290 0.0753100
 C -3.5685110-0.8729520-0.6217220
 C -3.7345550.1.9190980 -0.5984830
 H -1.9400570.1.8726420 0.6013510
 C -4.6077590-0.2252270-1.2824450
 H -3.5070970-1.9561640-0.6245460
 C -4.6962500.1.1693360 -1.2769490
 H -3.7991710.3.0045290 -0.5801760
 H -5.3579980-0.8185110-1.7998890
 H -5.5165680.1.6664560 -1.7877610
 I -1.4125420-1.1215110.1.6251420
 H 3.5442080 0.8977940 0.2403550
 C 3.3298200 -3.0985670-0.8052990
 H 2.9829680 -3.1275340-1.8435470
 H 4.2233210 -3.7301830-0.7240120
 C 2.5435460 -3.5340340-0.1796330
 H 4.7766280 -1.1257840-1.2808580
 H 5.1078660 -0.1280040-0.9746000
 H 5.6481110 -1.7926910-1.2512610
 H 4.4348040 -1.0647600-2.3214530
 C 4.1741600 -1.7117380.1.0843140
 H 4.4804660 -0.7226380.1.4403670
 H 3.3991590 -2.0905700.1.7619620
 H 5.0422330 -2.3796370.1.1593220
 C 1.5178040 3.9386390 -0.8759160
 H 0.4668840 3.8122200 -1.1532350
 H 1.6834050 4.9896920 -0.6072040
 H 2.1349810 3.7140970 -1.7552980
 C 1.0104000 3.3891000 1.5139500
 H -0.0502110.3.2514330 1.2818060
 H 1.2566450 2.7640690 2.3818770
 H 1.1699400 4.4374680 1.7965660
 C 3.3511110 3.2657930 0.6703660
 H 3.6621010 2.6694730 1.5363770
 H 4.0244640 3.0390100 -0.1647440
 H 3.4935830 4.3221490 0.9311620
 O -1.2181920-1.0937170-2.6130160
 H -0.3971560-1.2984440-3.0832780

 $E_{0,i}(1)$

Cu -0.7208570-0.4869660-0.6856780

SECTION EXPERIMENTALE

O 0.2608940 1.4853390 -0.3640640
 C 1.4794860 1.6220160 -0.0820450
 C 2.4376320 0.5789930 -0.1316330
 C 1.9150110 3.0491960 0.3216020
 C 2.2026940 -0.7400970-0.5415560
 O 1.0734570 -1.2393670-0.8591260
 C 3.4025830 -1.7084600-0.6224110
 I -0.9882310-1.13629501.7966650
 C -2.54994900.0283720 -0.6646730
 C -3.5452840-0.9007120-0.9416770
 C -2.83690701.3752630 -0.4850310
 C -4.8700390-0.4647260-1.0357760
 H -3.3080190-1.9513900-1.0828720
 C -4.16771101.7993350 -0.5846550
 H -2.04258902.0860470 -0.2750940
 C -5.18361500.8839900 -0.8576200
 H -5.6557050-1.1863410-1.2494980
 H -4.40226602.8529770 -0.4476260
 H -6.21530501.2188540 -0.9321970
 H 3.4588080 0.8267540 0.1240040
 C 2.9691250 -3.0598690-1.1936660
 H 2.5650370 -2.9578510-2.2066010
 H 3.8371170 -3.7289290-1.2378920
 H 2.2023960 -3.5339080-0.5730970
 C 4.5021390 -1.1245720-1.5224360
 H 4.1229070 -0.9292680-2.5327630
 H 4.9104410 -0.1890180-1.1269930
 H 5.3290650 -1.8411110 -1.6051400
 C 3.9557810 -1.92364100.7964170
 H 4.3346590 -0.99304901.2320030
 H 3.1820700 -2.32146601.4642200
 H 4.7817960 -2.64559900.7670820
 C 3.3957690 3.1846320 0.6816000
 H 3.6720100 2.5500480 1.5320820
 H 4.0498690 2.9361830 -0.1625360
 H 3.6057470 4.2235730 0.9646200
 C 1.0707160 3.4692230 1.5341410
 H 1.3023050 4.5050790 1.8120380
 H 0.0022090 3.4007160 1.3084450
 H 1.2800620 2.8318570 2.4025320
 C 1.6035850 3.9793980 -0.8605280
 H 1.8415960 5.0172380 -0.5955520
 H 2.1983500 3.7107730 -1.7427730
 H 0.5444860 3.9243430 -1.1304300
 O -0.9558440-0.6153200-2.5427580
 H -0.0301250-0.7961470-2.7772880

TS_{diss,O,I} (1)Fréq. négative: -62,8 cm⁻¹

Cu -0.6323220-0.4962960-0.7433940
 O 0.1315950 1.3940850 -0.3407710
 C 1.3405830 1.6444620 -0.0583390
 C 2.3895610 0.7067250 -0.1087650
 C 1.6159850 3.1063290 0.3477780
 C 2.2685610 -0.6224690-0.5442820
 O 1.1809610 -1.1956620-0.8697090
 C 3.5403210 -1.4855560-0.6493680
 I -0.9551370-1.22566901.8733130
 C -2.46264900.0321720 -0.7789960
 C -3.4527230-0.9140870-1.0120940
 C -2.75796701.3799940 -0.6311650
 C -4.7837250-0.4957840-1.0816060
 H -3.1981840-1.9602750-1.1464560
 C -4.09678501.7868200 -0.7129490
 H -1.96916602.1043570 -0.4532330
 C -5.10833900.8545510 -0.9336770
 H -5.5658520-1.2314840-1.2569290
 H -4.33790202.8419890 -0.6013210
 H -6.14509901.1766660 -0.9932990
 H 3.3818870 1.0469700 0.1516520
 C 3.2107960 -2.8654560-1.2215780
 H 2.7823300 -2.7925860-2.2269050
 H 4.1303560 -3.4595410-1.2850590
 H 2.4977270 -3.4047310-0.5901960
 C 4.5679780 -0.8021480-1.5649930
 H 4.1569850 -0.6418410-2.5689240
 H 4.8944080 0.1664520 -1.1731910
 H 5.4548020 -1.4407400-1.6611450
 C 4.1336250 -1.65849800.7591100
 H 4.4375200 -0.70174901.1965590
 H 3.4100670 -2.12829201.4360810
 H 5.0193960 -2.30388500.7084060
 C 3.0797120 3.3982040 0.6825940
 H 3.4359840 2.7977390 1.5278450
 H 3.7413340 3.2203100 -0.1732510
 H 3.1815300 4.4535610 0.9633070
 C 0.7514270 3.4198960 1.5787530
 H 0.8818760 4.4701680 1.8671030

H -0.30813403.2474210 1.3671070
 H 1.0378700 2.7960580 2.4344270
 C 1.1820640 4.0051870 -0.8203170
 H 1.3183860 5.0594410 -0.5498580
 H 1.7814450 3.8059060 -1.7174230
 H 0.1283500 3.8438560 -1.0674620
 O -1.0113730-1.3163670-2.3916550
 H -0.1083220-1.6112440-2.5985530

Co (1)

Cu 0.6679820 -1.0079820-0.0505900
 O 0.3954920 0.8281240 -0.0025330
 C -0.75279401.4078110 0.0719260
 C -1.98800000.7661310 0.0776450
 C -0.63958102.9357270 0.1445540
 C -2.1644100-0.6284090-0.0150870
 O -1.2049100-1.4583710-0.0738360
 C -3.5814750-1.2102930-0.0478080
 C 2.5447830 -0.7080700-0.0466820
 C 3.3460330 -1.34593400.8886640
 C 3.0544340 0.1820540 -0.9822600
 C 4.7146000 -1.05528200.9016220
 H 2.9268060 -2.06382601.5867060
 C 4.4295020 0.4427210 -0.9724300
 H 2.4104540 0.6793200 -1.7017110
 C 5.2554760 -0.1682700-0.0294230
 H 5.3551300 -1.53583401.6375530
 H 4.8461580 1.1318720 -1.7033930
 H 6.3214270 0.0445570 -0.0220040
 H -2.87592201.3785710 0.1372680
 C -3.5359320-2.7351500-0.1589490
 H -3.0144290-3.18652900.6912910
 H -4.5601450-3.1247160-0.1779630
 H -3.0313640-3.0580230-1.0754200
 C -4.3119190-0.81977301.2484680
 H -3.7834640-1.19863502.1309030
 H -4.41876100.2647300 1.3525320
 H -5.3172950-1.25726001.2419200
 C -4.3349020-0.6379700-1.2604360
 H -4.44551600.4496550 -1.2034670
 H -3.8206740-0.8817270-2.1972860
 H -5.3393160-1.0759740-1.3015820
 C 0.2155990 3.2887320 1.3727130
 H 1.2066960 2.8306890 1.3080190
 H 0.3383730 4.3764490 1.4322510
 H -0.26363702.9509170 2.2995500
 C 0.0711440 3.4172650 -1.1311070
 H 1.0611350 2.9620170 -1.2274470
 H -0.51340603.1728590 -2.0262630
 H 0.1930850 4.5061330 -1.0934120
 C -1.99225903.6402710 0.2579960
 H -2.63088003.4491420 -0.6119550
 H -2.53567903.3455260 1.1631020
 H -1.82523704.7221690 0.3112950
 O 1.0815180 -2.7629500-0.0777460
 H 0.1863910 -3.1343800-0.1668980

TS_{2,O} (1)Fréq. négative: -300,1 cm⁻¹

Cu 0.6985560 -1.0123010-0.0045640
 O 0.3611000 0.8452280 -0.0137600
 C -0.79721801.4013910 -0.0042460
 C -2.01892200.7276530 0.0018960
 C -0.73240002.9361010 -0.0010660
 C -2.1832200-0.67771300.0000700
 O -1.2252290-1.5050420-0.0030640
 C -3.6081070-1.25351000.0036760
 C 2.6135190 -0.9643160-0.0028590
 C 3.2299280 -0.72714001.2221940
 C 3.2374150 -0.7075670-1.2197600
 C 4.5021630 -0.15456201.2183190
 H 2.7370430 -0.97739002.1572760
 C 4.5159770 -0.1420800-1.1965070
 H 2.7477670 -0.9174880-2.1669900
 C 5.1488380 0.1361110 0.0145650
 H 4.9914800 0.0537170 2.1667480
 H 5.0116430 0.0799490 -2.1385130
 H 6.1446070 0.5705600 0.0220450
 H -2.91843901.3272480 0.0082250
 C -3.5671940-2.7824190-0.0037670
 H -3.0481610-3.17555200.8764280
 H -4.5920930-3.17194600.001390
 H -3.0583440-3.1670960-0.8936710
 C -4.3459640-0.77876301.2666840
 H -3.8203460-1.09677702.1749250
 H -4.45291200.3103620 1.2985340
 H -5.3518890-1.21561001.2881940

SECTION EXPERIMENTALE

C -4.3589470-0.7669750-1.2470550
H -4.46796300.3222170 -1.2669610
H -3.8418970-1.0749340-2.1636550
H -5.3644340-1.2050830-1.2631610
C 0.0521010 3.3713540 1.2473490
H 1.0524980 2.9286240 1.2566900
H 0.1549870 4.4630320 1.2580510
H -0.46792903.0716420 2.1655630
C 0.0286110 3.3780210 -1.2615770
H 1.0287050 2.9355510 -1.2920760
H -0.50871203.0833320 -2.1714290
H 0.1314220 4.4697540 -1.2683410
C -2.10406303.6126180 0.0134640
H -2.69831403.3587640 -0.8720820
H -2.68254603.3523530 0.9075610
H -1.96635204.7003440 0.0160440
O 1.5608460 -2.63590400.0845380
H 1.7332200 -2.9523330-0.8171830

Do (1)

Cu -0.4653900-1.07266700.0052450
O 1.3839690 -1.63899800.0037680
C 2.3698660 -0.8259500-0.0011320
C 2.2793910 0.5745040 -0.0030470
C 3.7468890 -1.5186650-0.0035620
C 1.1062980 1.3698090 0.0005880
O -0.07878800.9258050 0.0042220
C 1.2787750 2.9038020 0.0002580
H 3.2146770 1.1172630 -0.0068430
C -0.08692803.5925810 0.0043050
H -0.6711140 3.3238130 0.8907000
H 0.0540040 4.6803150 0.0040990
H -0.67615703.3241450 -0.8788480
C 2.0560930 3.3367570 1.2540650
H 3.0676460 2.9181380 1.2777900
H 2.1450370 4.4302440 1.2747340
H 1.5373620 3.0233080 2.1681220
C 2.0488630 3.3373830 -1.2577560
H 3.0602490 2.9187550 -1.2876260
H 1.5247940 3.0245330 -2.1689670
H 2.1377850 4.4308760 -1.2782930
C 3.8332590 -2.39459501.2564870
H 3.0112450 -3.11599501.2875850
H 4.7809980 -2.94701401.2642120
H 3.7910300 -1.78331502.1667050
C 3.8193080 -2.4153070-1.2497750
H 2.9972420 -3.1372060-1.2596480
H 3.7665040 -1.8190490-2.1693790
H 4.7671390 -2.9675350-1.2591730
C 4.9380020 -0.5585870-0.0181330
H 4.9443650 0.0765380 -0.9117980
H 4.9572450 0.0878150 0.8671940
H 5.8683800 -1.1394790-0.0210160
O -2.3597990-1.71050700.0051370
C -3.5334830-0.97988100.0012040
C -4.7697210-1.6190760-0.0029320
C -3.43063500.4075120 0.0014850
C -5.9293170-0.8442180-0.0067680
H -4.8313770-2.7052030-0.0034610
C -4.59980601.1663140 -0.0023680
H -2.44921900.8769620 0.0045350
C -5.85110100.5481330 -0.0064740
H -6.8969400-1.3388230-0.0100770
H -4.52721702.2507890 -0.0021800
H -6.75754601.1468140 -0.0094960
H -2.5374170-2.66285600.0053410

Cs₂CO₃ (1)

C -0.28176500.1259760 0.2497790
O -0.97782601.2168900 0.1778320
O 1.0135240 0.1757410 0.2555870
O -0.8890880-1.01793400.3114120
Cs 3.8707070 -0.0308680-0.0617220
Cs -3.7158390-0.0373760-0.0738650

CsHCO₃ (1)

C 2.1719810 0.0459010 -0.0000190
O 1.6010480 1.1591390 -0.0000460
O 3.5402900 0.0581170 0.0000600
O 1.6347010 -1.0969990-0.0000530
H 3.8550730 -0.84393300.0000750
Cs -1.2926410-0.00715500.0000060

AOPh (1)

Cu 0.8127510 -0.0872930-0.0881080

O -0.8285820-1.5272320-0.0380540
C -2.0438970-1.19053300.0068430
C -2.51025100.1456570 0.0093580
C -3.0555580-2.35910800.0655140
C -1.72281901.3105060 -0.0229190
O -0.45118701.3530970 -0.0593640
C -2.44512102.6761800 -0.0134280
H -3.58127200.2948210 0.0423520
C -1.42948903.8203310 -0.0376950
H -0.80087303.7820610 -0.9333370
H -1.96194904.7795180 -0.0331640
H -0.76953803.7915620 0.8356080
C -3.34712602.7915730 -1.2528970
H -4.12927502.0254720 -1.2641660
H -3.83671503.7737920 -1.2662060
H -2.76283302.6934740 -2.1759640
C -3.30038002.8048950 1.2573400
H -4.08739802.0450500 1.3033250
H -2.68352002.7089930 2.1591780
H -3.78261403.7905280 1.2816970
C -2.8411830-3.2247830-1.1850750
H -1.8035290-3.5664680-1.2483880
H -3.4957460-4.1050020-1.1526080
H -3.0749660-2.6640190-2.0990660
C -2.7323950-3.18819701.3176430
H -1.6927140-3.52936101.3006260
H -2.8863000-2.60001502.2313640
H -3.3871160-4.06740401.3679970
C -4.5234060-1.93133300.1235550
H -4.7416690-1.33027901.0143080
H -4.8207830-1.3571620-0.7620730
H -5.1603270-2.82383900.1655100
O 2.4255890 -1.0557490-0.1489990
C 3.6371530 -0.5547780-0.0538530
C 4.7642970 -1.4117680-0.1397760
C 3.9010990 0.8240780 0.1376050
C 6.0615780 -0.9176440-0.0404460
H 4.5894300 -2.4760810-0.2864820
C 5.2035740 1.3084680 0.2359910
H 3.0509980 1.5026180 0.2073600
C 6.3012790 0.4475860 0.1489490
H 6.8995730 -1.6095760-0.1116210
H 5.3625240 2.3757150 0.3834970
H 7.3161280 0.8293900 0.2264530

BOPh₁ (1)

Cu 0.9319280 0.2905440 -0.4858600
O 1.3894740 -1.5809620-0.3918790
C 2.5156480 -2.1338310-0.1512370
C 3.7141430 -1.46263500.1185800
C 2.4681230 -3.6755740-0.1718620
C 3.8985880 -0.05416800.1807410
O 2.9920320 0.7973150 -0.0054480
C 5.3192690 0.4669400 0.5022720
H 4.5885660 -2.07209400.3033940
C 5.3272020 1.9955170 0.5355210
H 4.6448340 2.3843100 1.2988610
H 6.3388250 2.3520220 0.7660220
H 5.0259040 2.4201750 -0.4278320
C 5.7678280 -0.06067201.8744970
H 5.8352820 -1.15341301.8945830
H 6.7589580 0.3413860 2.1207950
H 5.0722990 0.2507090 2.6634500
C 6.3019980 -0.0114080-0.5784070
H 6.3774170 -1.1033900-0.6128730
H 5.9967150 0.3388620 -1.5720370
H 7.3036710 0.3878250 -0.3732470
C 1.4721520 -4.12828700.9077600
H 0.4862720 -3.68322700.7417240
H 1.3679820 -5.22053900.8887460
H 1.8168020 -3.83920501.9086150
C 1.9522130 -4.1150560-1.5509600
O 0.9746180 -3.6712460-1.7613630
H 2.6457370 -3.8143690-2.3464750
H 1.8529100 -5.2073210-1.5843960
C 3.8152140 -4.35251500.0875370
H 4.5635860 -4.0823860-0.6669160
H 4.2169430 -4.10429301.0769760
H 3.6859130 -5.44120800.0483070
O -0.32688201.6602180 -0.8473950
C -0.25962002.9155790 -0.4478970
C -1.23280003.8458030 -0.8890400
C 0.7462960 3.4002070 0.4216120
H -1.19959205.1759790 -0.4799900
C -2.01346303.4940760 -1.5607850
C 0.7698170 4.7343470 0.8234000
H 1.5129360 2.7048500 0.7595140
C -0.20006105.6388530 0.3817120
H -1.96525305.8617360 -0.8397100

SECTION EXPERIMENTALE

H 1.5600600 5.0723260 1.4923130
 I -2.79047300.2191620 -0.2289970
 C -4.5672820-0.85191300.2248120
 C -4.6078120-2.23561900.0413580
 C -5.6870310-0.16912400.7041040
 C -5.7782030-2.93537400.3387000
 H -3.7368090-2.7682560-0.3299150
 C -6.8519530-0.87911300.9988540
 H -5.65679400.9071420 0.8481480
 C -6.9015930-2.26116600.8171930
 H -5.8068430-4.01257900.1944090
 H -7.7222580-0.34480901.3718500
 H -0.17705206.6783390 0.6992000
 H -7.8108670-2.80996101.0476270

B'_{OPh,I} (1)

Cu 0.2810990 0.0378300 0.0462740
 O -1.06956401.5783820 0.2809900
 C -2.33418001.5176870 0.2078490
 C -3.07479900.4142310 -0.2549420
 C -3.06512202.8000130 0.6704020
 C -2.5532910-0.8070700-0.7553120
 O -1.3321470-1.1079090-0.8143940
 C -3.5693730-1.8588360-1.2648090
 C 1.4826780 -1.14123901.2869060
 C 2.5889520 -0.36792501.7183640
 C 0.2275100 -1.00491101.9327140
 C 2.4327940 0.5309890 2.7585780
 H 3.5531110 -0.48660801.2340570
 C 0.1087660 -0.08547102.9994060
 H -0.5805090-1.70000301.7242820
 C 1.1923620 0.6721760 3.4070170
 H 3.2841040 1.1273940 3.0766310
 H -0.84904400.0043740 3.5053310
 H 1.0895700 1.3698270 4.2337920
 I 1.8931060 -2.89804100.1341580
 H -4.15219700.5124150 -0.2599840
 C -2.8351810-3.0818780-1.8161500
 H -2.2085840-3.5535450-1.0522010
 H -3.5666380-3.8211560-2.1659970
 H -2.1876010-2.8152460-2.6583900
 C -4.4678780-2.3044860-0.0999970
 H -5.0579560-1.47510500.3039870
 H -5.1660490-3.0799090-0.4413610
 H -3.8711980-2.72624600.7183890
 C -4.4364200-1.2604910-2.3834470
 H -3.8163200-0.9041110 -3.2151510
 H -5.1182760-2.0261610-2.7757960
 H -5.0443830-0.4202850-2.0323360
 C -4.59084002.7302260 0.5847420
 H -4.93801002.5703550 -0.4428910
 H -5.00237101.9339350 1.2163110
 H -5.01761803.6795430 0.9321780
 C -2.66594503.0683360 2.1292970
 H -1.57927503.1513640 2.2268170
 H -3.11975704.0043810 2.4790070
 H -3.00928402.2605550 2.7884180
 C -2.57473003.9601110 -0.2091090
 H -3.02021004.9046400 0.1285260
 H -1.48543504.0519070 -0.1600190
 H -2.86024903.8079500 -1.2578210
 O 1.4672260 0.5179070 -1.4979840
 C 2.2719590 1.5447520 -1.5329020
 C 2.2660570 2.5714790 -0.5486460
 C 3.2144740 1.6945860 -2.5886750
 C 3.1353570 3.6568120 -0.6202440
 H 1.5527200 2.4904660 0.2700230
 C 4.0780310 2.7846220 -2.6491160
 H 3.2448140 0.9267730 -3.3605020
 C 4.0537350 3.7820270 -1.6679770
 H 3.0939480 4.4205200 0.1558420
 H 4.7826100 2.8577830 -3.4768920
 H 4.7299820 4.6318180 -1.7191490

TS'_{1,OPh,I} (1)

Fréq. négative: -62,7 cm⁻¹

Cu -0.65314300.1417300 -0.3756080
 O 0.2855000 -0.53486301.4075160
 C 1.4668210 -0.98232001.4979850
 C 2.4068740 -1.02160200.4491100
 C 1.8504260 -1.51415402.8986920
 C 2.2208600 -0.5541480-0.8741660
 O 1.1699600 -0.0201570-1.3237810
 C 3.4041270 -0.7026010-1.8596840
 C -2.6567100-0.3018330-0.0082680
 C -2.7926080-0.49662401.3729630
 C -3.53975200.5314100 -0.7082150

C -3.77031700.2182380 2.0627140
 H -2.1196790-1.16606101.8977030
 C -4.51396301.2307600 -0.0004530
 H -3.45620800.6447410 -1.7843580
 C -4.63348601.0795430 1.3826820
 H -3.86005700.0906760 3.1389480
 H -5.18741501.8935980 -0.5386410
 H -5.40308201.6213290 1.9260070
 I -1.7868040-2.0488750-1.2273600
 H 3.3764340 -1.44594500.6726930
 C 3.0271700 -0.1359530-3.2293660
 H 2.7811080 0.9293200 -3.1690100
 H 3.8717110 -0.2541610-3.9197000
 H 2.1613880 -0.6547770-3.6539900
 C 4.6263400 0.0631200 -1.3292920
 H 4.9832860 -0.3375660-0.3747200
 H 5.4502810 -0.0060030-2.0513180
 H 4.3931570 1.1251430 -1.1849700
 C 3.7575500 -2.1896330-2.0207860
 H 4.0946600 -2.6377380-1.0801630
 H 2.8937310 -2.7632340-2.3790230
 H 4.5653710 -2.3023750-2.7553780
 C 1.6809430 -0.35853303.8965150
 H 0.6630330 0.0412940 3.8583010
 H 1.8807960 -0.70859004.9172620
 H 2.3798040 0.4587820 3.6769770
 C 0.8686140 -2.63986603.2561070
 H -0.1646780-2.28129403.2193590
 H 0.9645660 -3.48349502.5606820
 C 1.0714250 -3.01155604.2685470
 H 3.2778920 -2.05317503.0085770
 H 3.4492820 -2.90416802.3386990
 H 4.0263750 -1.28320902.7869340
 H 3.4566020 -2.40063104.0339360
 O -0.95896902.1248020 -0.5903310
 C -0.11919603.0702840 -0.2589050
 C -0.34662904.4123130 -0.6728010
 C 1.0419510 2.8449270 0.5295350
 C 0.5179580 5.4442840 -0.3193650
 H -1.22763704.6176170 -1.2792740
 C 1.8992300 3.8863030 0.8757970
 H 1.2483990 1.8289850 0.8582970
 C 1.6541970 5.1990880 0.4593870
 H 0.3020550 6.4571070 -0.6578900
 H 2.7773680 3.6681200 1.4831350
 H 2.3280240 6.0070610 0.7338370

E_{OPh,I} (1)

Cu -0.6353570-0.3458880-0.5785570
 O 0.2120980 0.5041970 1.2207900
 C 1.4302030 0.4224700 1.5447680
 C 2.4542550 -0.07437300.7103930
 C 1.7641750 0.9229690 2.9676310
 C 2.2914260 -0.5296430-0.6106830
 O 1.1932940 -0.6118640-1.2404030
 C 3.5480000 -0.9793730-1.3869500
 I -0.8980020-2.83851700.0812440
 C -2.4828820-0.1801030-0.1111380
 C -3.4712720-0.4431230-1.0525530
 C -2.78700900.3189940 1.1469070
 C -4.8038940-0.1844980-0.7238330
 H -3.2191190-0.8308600-2.0357480
 C -4.12746400.5768510 1.4636430
 H -1.99853400.5136430 1.8681860
 C -5.13483600.3252620 0.5342480
 H -5.5828820-0.3824060-1.4571850
 H -4.37495600.9727090 2.4466150
 H -6.17375300.5229300 0.7867490
 H 3.4618800 -0.08199801.1031600
 C 3.1765120 -1.4182320-2.8044080
 H 2.7145390 -0.6029320-3.3708560
 H 4.0828140 -1.7340030-3.3354500
 H 2.4746620 -2.2583290-2.7938660
 C 4.5533520 0.1792840 -1.4750170
 H 4.1134510 1.0458530 -1.9834440
 H 4.8970980 0.5042700 -0.4877240
 H 5.4327430 -0.1380740-2.0497860
 C 4.1913080 -2.1681750-0.6543960
 H 4.5423370 -1.89392400.3457860
 H 3.4807070 -2.9970320-0.5494900
 H 5.0540250 -2.5316180-1.2269520
 C 3.2430700 0.8194260 3.3443520
 H 3.6014380 -0.21646003.3213210
 H 3.8791690 1.4205930 2.6840050
 H 3.3829290 1.1936390 4.3661310
 C 0.9404100 0.0863270 3.9585550
 H 1.1098110 0.4429510 4.9822510
 H -0.12885800.1609620 3.7380580
 H 1.2264490 -0.97232203.9169680

SECTION EXPERIMENTALE

C 1.3289150 2.3930930 3.0600190
H 1.4917130 2.7695230 4.0776590
H 1.9065990 3.0212000 2.3702240
H 0.2681080 2.5003070 2.8149210
O -0.97502601.0638780 -1.8581670
C -0.61766702.3009140 -1.5415720
C 0.6844780 2.7768890 -1.8164850
C -1.54348003.2084290 -0.9772170
C 1.0341730 4.0989740 -1.5553040
H 1.4047260 2.0837500 -2.2437430
C -1.18348604.5275580 -0.7154400
H -2.54572102.8513730 -0.7525510
C 0.1062780 4.9854340 -1.0011830
H 2.0413280 4.4422650 -1.7848690
H -1.91636005.2074300 -0.2847660
H 0.3828060 6.0169120 -0.7971700

C_OPh (1)

Cu -0.28951400.0163560 -0.3983110
O 0.9841900 1.2804080 0.0781970
C 2.2464790 1.0597580 0.2329910
C 2.8790420 -0.16929200.0974140
C 3.0211790 2.3314070 0.6037000
C 2.2172680 -1.3757600-0.2208840
O 0.9717440 -1.4615990-0.4336070
C 3.0282480 -2.6733300-0.3204240
H 3.9469570 -0.20983200.2565870
C 2.1155080 -3.8515820-0.6630970
H 1.6090040 -3.7035600-1.6222680
H 2.7170900 -4.7653840-0.7309720
H 1.3482280 -4.00336100.1029940
C 4.0892470 -2.5183130-1.4230460
H 4.7996140 -1.7149170-1.2030090
H 4.6559570 -3.4527240-1.5135920
H 3.6243710 -2.3088630-2.3934490
C 3.7171600 -2.94380201.0277860
H 4.4259410 -2.15387701.2962920
H 2.9828460 -3.03484701.8366280
H 4.2731100 -3.88709300.9675050
C 2.8160090 3.3566850 -0.5237160
H 1.7546040 3.5788500 -0.6673780
H 3.3338640 4.2889610 -0.2695680
H 3.2258170 2.9892650 -1.4723390
C 2.4283880 2.8812390 1.9114700
H 1.3620520 3.0982780 1.8005870
H 2.5543560 2.1667750 2.7340370
H 2.9451080 3.8082810 2.1860470
C 4.5198360 2.0939380 0.7966540
H 4.7238960 1.3865700 1.6086410
H 5.0000430 1.7260260 -0.1172970
H 4.9982550 3.0441750 1.0603980
O -1.6446340-1.0812920-0.9339950
C -2.6476280-1.4526120-0.1341660
C -3.8998070-1.7259370-0.7163930
C -2.4957640-1.63907401.2521010
C -4.9548570-2.19104300.0638240
H -4.0193850-1.5750740-1.7863540
C -3.5632320-2.08699602.0263700
H -1.5324000-1.43037201.7143000
C -4.7986180-2.37130601.4402460
H -5.9118290-2.4045360-0.4073340
H -3.4253680-2.22039303.0970830
H -5.6277790-2.72453202.0473870
C -1.58182901.4079130 -0.4444260
C -2.03067801.8644730 -1.6736720
C -1.98186001.9664940 0.7593170
C -2.91382802.9499780 -1.6924130
H -1.72039401.3953270 -2.6033450
C -2.87570903.0434770 0.7225560
H -1.61615901.5944780 1.7129200
C -3.33714603.5342300 -0.4984700
H -3.27517203.3264130 -2.6465410
H -3.20193003.4965510 1.6557730
H -4.02965104.3716790 -0.5198200

TS₂O_{Ph} (1)Fréq. négative: -305,3 cm⁻¹

Cu -0.31644900.1122170 -0.4335000
O 1.0506650 1.3198060 0.0788750
C 2.2862010 1.0140270 0.2496390
C 2.8340160 -0.26194900.1001520
C 3.1574800 2.2122610 0.6574630
C 2.1243670 -1.4317530-0.2601340
O 0.8811600 -1.4677480-0.4993800
C 2.8965530 -2.7562010-0.3734170
C -1.82607901.3391940 -0.4735930
C -1.87145002.1788620 -1.5816440
C -2.39311801.6624240 0.7517090

C -2.44547503.4396650 -1.4170630
H -1.46943401.8683210 -2.5418940
C -2.96353902.9318790 0.8883760
H -2.38522400.9644140 1.5848840
C -2.98966803.8193200 -0.1871230
H -2.47524004.1215680 -2.2634040
H -3.39166203.2172840 1.8462050
H -3.44449004.7992820 -0.0729730
H 3.8951470 -0.37046000.2766300
C 1.9504660 -3.8935480-0.7618250
H 1.4730960 -3.7076470-1.7294290
H 2.5186290 -4.8285390-0.8344880
H 1.1589790 -4.0311400-0.0178300
C 3.9860260 -2.6212480-1.4501040
H 3.5498720 -2.3704970-2.4243660
H 4.7224990 -1.8513880-1.1979000
H 4.5182350 -3.5748220-1.5533310
C 3.5466040 -3.08618900.9805610
H 4.2784880 -2.33004401.2827280
H 2.7924800 -3.16648101.7725070
H 4.0678980 -4.04882600.9113030
C 3.0227150 3.2892540 -0.4311340
H 1.9778400 3.5842120 -0.5648890
H 3.6002150 4.1770000 -0.1465360
H 3.4071660 2.9295560 -1.3935080
C 2.6076160 2.7590880 1.9850840
H 1.5556910 3.0429950 1.8865080
H 2.6918360 2.0134180 2.7852300
H 3.1799850 3.6447900 2.2859760
C 4.6373410 1.8704500 0.8366030
H 4.7969130 1.1313090 1.6302260
H 5.0873520 1.4913610 -0.0883830
H 5.1823930 2.7786240 1.1199190
O -1.9982040-0.4871780-1.0170450
C -2.8131820-1.2081260-0.2070060
C -4.1672880-1.2932540-0.5591140
C -2.3461670-1.88549600.9259730
C -5.0346690-2.07206600.2020010
H -4.5176650-0.7534930-1.4348090
C -3.2253540-2.65424701.6872100
H -1.2944120-1.81939101.1971000
C -4.5703730-2.75371001.3294240
H -6.0814470-2.1411770-0.0836560
H -2.8533270-3.18033302.5628960
H -5.2518820-3.35506901.9249700

D_OPh (1)

Cu 0.1068480 -0.0322630-0.0010760
O -1.19761101.4597870 0.0005800
C -2.45553901.2505110 0.0011210
C -3.0728640-0.01320700.0006740
C -3.30918502.5345220 0.0021960
C -2.4532250-1.2849430-0.0009880
O -1.2024420-1.4998840-0.0021640
C -3.3641900-2.5304570-0.0014160
H -4.1543640-0.02080000.0014710
C -2.5218300-3.8074000-0.0055070
H -1.8772450-3.86797500.8775580
H -3.1858300-4.6802940-0.0053830
H -1.8814910-3.8650360-0.8918750
C -4.2481710-2.52482601.2567200
H -4.9187760-1.65979101.2867260
H -4.8679060-3.43017301.2766370
H -3.6379100-2.51362702.1678650
C -4.2539330-2.5207370-1.2554160
H -4.9254550-1.6562270-1.2792280
H -3.6478910-2.5056650-2.1693170
H -4.8730370-3.4264970-1.2758520
C -2.93748303.3428300 1.2553840
H -1.86517303.5594280 1.2770570
H -3.48430804.2938220 1.2627370
C -3.19826602.7960440 2.1702600
H -2.93881903.3438260 -1.2507740
H -1.86653903.5604820 -1.2733830
H -3.20053302.7977190 -2.1657900
H -3.48569904.2947960 -1.2568270
C -4.81954302.2920660 0.0028950
H -5.14940601.7427360 -0.8867580
H -5.14848501.7419180 0.8923850
H -5.33879203.2582060 0.0036040
O 2.1348330 0.0423260 -0.0008090
C 2.8014980 -1.18934100.0004970
C 3.0981000 -1.7930220-1.2152910
C 3.0997120 -1.78965701.2175610
C 3.7149720 -3.0436830-1.2066260
H 2.8448560 -1.2922750-2.1454490
C 3.7166320 -3.04031301.2115240
H 2.8477230 -1.28635002.1466770
C 4.0243280 -3.66684000.0031100

SECTION EXPERIMENTALE

H	3.9505680	-3.5311400	-2.1486590
H	3.9534840	-3.5251520	2.1545930
H	4.5029270	-4.6422270	0.0041370
C	2.8832220	1.2178080	-0.0011880
C	4.2742520	1.2132550	-0.0020110
C	2.1596840	2.4075250	-0.0007730
C	4.9476900	2.4364450	-0.0024390
H	4.8300260	0.2813920	-0.0023360
C	2.8485820	3.6173220	-0.0012020
H	1.0714660	2.3786450	-0.0001320
C	4.2445310	3.6390730	-0.0020510
H	6.0344650	2.4383280	-0.0030900
H	2.2864750	4.5474560	-0.0008830
H	4.7777410	4.5855160	-0.0023930

Données relatives au chapitre 3.

General: ^1H NMR spectroscopy was performed with a Bruker (250 MHz). Electrospray MS (ESI-MS) experiments were performed with an API-3000 spectrometer located at ENSCP-Paristech. Cyclic voltammetry was performed with a home-made potentiostat and a PAR Model 175 wave-form generator. The cyclic voltammograms were recorded with a Nicolet 3091 digital oscilloscope. Electrosyntheses were performed by using a PJT 35-2 potentiostat. DMF was distilled over CaH_2 and kept in the dark under argon. $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (99.9 %), FeCl_3 (99.9 %), 1,10-phenanthroline, dmeda, imidazole, pyrazole, sodium imidazolate and the aryl halides used in this work were commercial and used as received.

1. *Electrochimie et synthèses*

General Procedure for Cyclic Voltammetry: Cyclic voltammetry was performed in a three-electrode cell connected to a Schlenk line under argon at 22 °C at a scan rate of 0.2 Vs^{-1} . The working electrode was a steady gold disk ($d = 1$ mm), the counter-electrode a platinum wire of around 0.2 cm^2 apparent area. The reference was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge filled with a 0.3 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ solution of DMF (2 mL). A DMF solution (12.5 mL) containing 0.3 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ was poured into the electrochemical cell in all the experiments reported below.

Electrochemical Reduction of $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$:

$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (18 mg, 0.05 mmol, 4 mM) was added to the cell and CV performed immediately afterwards. The same CV was performed in the presence of PhI (5.6 μL , 0.05 mmol, 4 mM).

Electrochemical Reduction of $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ in the Presence of n Equivalents of phen: $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (18 mg, 0.05 mmol, 4 mM) was added to the cell followed by 1,10-phenanthroline (9 mg, 0.05 mmol, 4 mM). A series of CV experiments were then performed varying the inversion potential of the scan. Similar experiments were performed in the presence of phen (18 mg, 0.1 mmol, 27 mg, 0.15 mmol and 63 mg 0.35 mmol)

Electrochemical Reduction of $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ in the Presence of 1 and 2 Equivalents of phen: CV was performed at a scan rate of 0.2 Vs^{-1}

on a solution of $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (12.7 mg, 0.05 mmol, 4 mM). CV was performed after addition of 1,10-phenanthroline [9 mg, 0.05 mmol, 4 mM and 9 mg, 0.05 mmol, total 8 mM].

Oxidative Addition of $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ to Aryl Halides as Monitored by Cyclic Voltammetry: CV was performed on a solution containing FeCl_3 (8.1 mg, 0.05 mmol, 4 mM), dmeda (10.7 μL , 0.1 mmol) and PhBr [successively 5.3 μL (0.05 mmol), 10.5 μL (0.1 mmol) and 15.8 μL (0.15 mmol)], leading to the characterization of $[\text{PhFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmeda})_2]$ by its reduction peak R_4 . The same set of experiments was performed in the presence of 4-MeC₆H₄Br [6.1 μL (0.05 mmol), 12.3 μL (0.1 mmol) and 18.3 μL (0.15 mmol)] leading to the characterization of $[4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmeda})_2]$ by its reduction peak R_4 .

Electrochemical Reduction of FeCl_3 in the Presence of 2 Equivalents of dmeda and Imidazole:

CV was performed on a solution of FeCl_3 (8.1 mg, 0.05 mmol, 4 mM), dmeda (10.7 μL , 0.1 mmol) and imidazole (3.4 mg, 0.05 mmol). CV was then performed after further addition of imidazole (up to 4 equiv.). The final CV did not exhibit any reduction or oxidation peak.

General Procedure for Preparative Electrolyses: Preparative electrolyses were carried out at room temperature in a two-compartment air-tight three-electrode cell under argon. The two compartments were separated by a sintered glass disk (porosity 4). The cathode was a carbon cloth (ca. 4 cm^2 surface area) and the anode a sacrificial zinc rod. The reference was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge filled with DMF (2 mL) containing 0.3 M $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$. In all experiments, the cathodic and anodic compartments were filled with DMF (12.5 and 2 mL, respectively) containing $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.3 M).

Electrosynthesis of $[\text{Fe}^0(\text{Phen})_2]$: $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (18 mg, 0.05 mmol, 4 mM) was added to the cathodic compartment followed by phen (18 mg, 0.1 mmol). The electrolysis was conducted at the controlled potential of -1.6 V {reduction potential $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{phen})]/[\text{Fe}(\text{phen})_2]$ } and was stopped when the current was about 5% of its initial value corresponding to 3.5 F (theoretical: 3 F). A CV performed just afterwards did not exhibit any reduction peak but only the oxidation peak of acac⁻ released in the reduction to $[\text{Fe}(\text{phen})_2]$. The resulting solution was observed at a microscope (Zeiss) after centrifugation.

SECTION EXPERIMENTALE

Oxidative Addition of Electrogenerated $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$ to Aryl Halides

(Method 2): To a solution of $[\text{Fe}(\text{phen})_2]$ (0.05 mmol; electrogenerated after a bulk electrolysis as reported above) was added in separate experiments:

- 1) PhI (5.6 μL , 0.05 mmol). CV was performed immediately afterwards to characterize $[\text{PhFe}^{\text{II}}(\text{phen})_2]$ by its reduction peak R_4 . The instability of the complex did not allow any +ESI-MS characterization.
- 2) PhBr (5.3 μL , 0.05 mmol). CV was performed immediately afterwards to characterize $[\text{PhFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ by its reduction peak R_4 . The instability of the complex did not allow any +ESIMS characterization.
- 3) 4-MeC₆H₄Br (6.1 μL , 0.05 mmol). CV was performed immediately afterwards to characterize $[\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ by its reduction peak R_4 . (+)ESI-MS for $[\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$: $m/z = 581$ $[\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}(\text{phen})_2, \text{DMF}]^+$, 558, 560 $[\text{FeBr}(\text{phen})_2, 2\text{MeOH}]^+$ with the correct isotopic distribution establishes the cleavage of the Ar-Br bond.
- 4) 2-ThBr (5 μL , 0.05 mmol). CV was performed immediately afterwards to characterize $[\text{2-ThFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ by its reduction peak R_4 . +ESI-MS for $[\text{2-ThFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$: $m/z = 558, 560$ $[\text{FeBr}(\text{phen})_2, 2\text{MeOH}]^+$ with the correct isotopic distribution.
- 5) 4-MeOC₆H₄Br (6.2 μL , 0.05 mmol). CV was performed immediately afterwards to characterize $[\text{4-MeOC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ by its reduction peak R_4 . The instability of the complex under the conditions of the (+) ESI-MS did not allow any MS characterization.

Synthesis of $[\text{4-MeOC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ by Oxidative Addition of Electrogenerated $[\text{Fe}^0(\text{phen})_2]$

(Method 1): $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (18 mg, 0.05 mmol, 4 mM) was added to the cathodic compartment followed by phen (18 mg, 0.1 mmol) and 4-MeOC₆H₄Br (6.2 μL , 0.05 mmol). The electrolysis was conducted at the controlled potential of -1.6 V {reduction $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{phen})]/[\text{Fe}(\text{phen})_2]$ } and was stopped when the current was about 5% of its initial value corresponding to 3.5 F (theoretical: 3 F). CV was performed immediately afterwards to characterize $[\text{4-MeOC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ by its reduction peak R_4 .

Reaction of $[\text{4-MeOC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ with CO₂:

$[\text{4-MeOC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ was generated according to Method 1 from $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (180 mg, 0.5 mmol), phen (180 mg, 1 mmol) and 4-MeOC₆H₄Br (626 μL , 5 mmol) in the presence of bubbling CO₂. The electrolysis was conducted at the controlled potential of -1.6 V (reduction $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$) and was stopped when the current was about 5% of its initial value. The charge passed through the cell corresponded to 3.3 F (theoretical: 3 F). The catholyte was hydrolysed with aqueous HCl (1 M). After extraction with diethyl ether and evaporation of the solvent, the crude mixture was treated with an aqueous solution of NaOH (1 M) to solubilize the carboxylate salt. After extraction with diethyl ether, the basic aqueous solution was treated with aqueous HCl (0.1 M), extracted with diethyl ether and dried with MgSO₄. After evaporation of the solvent, the crude mixture was analysed by ¹H NMR using CHCl₂CHCl₂ as internal standard. 4-MeOC₆H₄CO₂H was formed in 70% yield versus Fe (comparison with an authentic sample).

Reaction of $[\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ with H⁺:

$[\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ was generated according to Method 1 from $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (180 mg, 0.5 mmol), phen (180 mg, 1 mmol) and 4-MeC₆H₄Br (615 μL , 5 mmol). The electrolysis was conducted at the controlled potential of -1.6 V (reduction $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$) and was stopped when the current was about 5% of its initial value. The charge passed through the cell corresponded to 3.3 F (theoretical: 3 F). The catholyte was hydrolysed with aqueous HCl (0.1 M), extracted with diethyl ether and dried with MgSO₄. After evaporation of the solvent, the crude mixture was analysed by ¹H NMR using CHCl₂CHCl₂ as the internal standard. Toluene was formed in 70% yield versus Fe (comparison with an authentic sample).

$[\text{Fe}(\text{acac})_3]/\text{phen}$ -Catalyzed Electrosynthesis of Anisole from 4-Bromoanisole

$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (18 mg, 0.05 mmol) was added to the cathodic compartment followed by phen (18 mg, 0.1 mmol) and 4-MeOC₆H₄Br (62.6 μL , 0.5 mmol). The electrolysis was conducted at the controlled reduction potential of $[\text{4-MeOPhFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{phen})_2]$ (-2.4 V) and was stopped after 2 h 30 min when the current was about 5% of its initial value. The charge passed through the cell corresponded to 2.4 F (theoretical: 2.3 F). The catholyte was hydrolysed with aqueous HCl (0.1 M), extracted with diethyl ether and dried with MgSO₄. After evaporation of the solvent, the crude mixture was analysed by ¹H NMR using CHCl₂CHCl₂ (0.5 mmol) as internal standard. Anisole was formed in 40% yield (comparison with an authentic sample). 4-Bromoanisole was recovered in 20% yield.

Synthesis of $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmeda})_2]$ (Ar = Ph, 4-Tol) by Oxidative Addition of Electrogenerated $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ to ArX (Method 1): FeCl₃ (8.1 mg, 0.05 mmol), dmeda (10.7 μL , 0.1 mmol) and PhBr (5.3 μL , 0.05 mmol) were added to the cell. The electrolysis was conducted at the controlled potential of -1.7 V

SECTION EXPERIMENTALE

{reduction $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dmeda})_2] / [\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$ } and was stopped when the current was about 5% of its initial value corresponding to 3.3 F (theoretical: 3 F). (+)ESIMS for $[\text{PhFeBr}(\text{dmeda})_2]$: $m/z = 436$ $[\text{PhFe}(\text{dmeda})_2, 4\text{MeOH}]^+$, 405 $[\text{PhFe}(\text{dmeda})_2, 3\text{MeOH}]^+$, 374 $[\text{PhFe}(\text{dmeda})_2, 2\text{MeOH}]^+$ with the correct isotopic distribution.

The same experiment was performed in the presence of 4-MeC₆H₄Br (6.1 μL , 0.05 mmol) leading to the characterization of $[\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmeda})_2]$. (-)ESI-MS for $[\text{4-TolFeBr}(\text{dmeda})_2]$: $m/z = 235$ $[\text{4-Tol-Fe}(\text{dmeda})_2]^-$.

Reaction of $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmeda})_2]$ (Ar = Ph, 4-Tol) with H⁺: $[\text{ArFe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{dmeda})_2]$ (Ar = Ph, 4-Tol) was generated according to Method 1 from FeCl₃ (81 mg, 0.5 mmol), dmeda (107 μL , 1 mmol) and PhBr (530 μL , 5 mmol). The electrolysis was conducted at the controlled potential of -1.7 V (reduction Fe^{II}/Fe⁰) and was stopped when the current was about 5% of its initial value. The catholyte was hydrolysed with aqueous HCl (0.1 M), extracted with diethyl ether and dried with MgSO₄. After evaporation of the solvent, the crude mixture was analysed by ¹H NMR using CHCl₂CHCl₂ as internal standard. Benzene was formed in 76% yield versus Fe. A similar reaction was performed with 4-TolBr (610 μL , 5 mmol). After similar work-up, toluene was formed in 80% yield versus Fe (comparison with authentic samples in both cases).

Tentative FeCl₃ (99.9 %)/2 dmeda-Catalysed C–N Couplings via Electrogenerated $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$: FeCl₃ (81 mg, 0.5 mmol), dmeda (107 μL , 1 mmol) and PhBr (526 μL , 5 mmol) were added to the cell. The electrolysis was conducted at the controlled potential of -1.7 V (reduction Fe^{II}/Fe⁰) and was stopped when the current was about 5% of its initial value. This electrolysis led to the formation of $[\text{PhFeBr}(\text{dmeda})_2]$ via $[\text{Fe}^0(\text{dmeda})_2]$. The catholyte was transferred to a Schlenk tube under argon containing imidazole (340 mg, 5 mmol) and K₃PO₄ (213 mg, 10 mmol). After 16 h at 130 °C, the solution was hydrolysed with neutral water, extracted with diethyl ether and dried with MgSO₄. After evaporation of the solvent, the crude mixture was analysed by ¹H NMR using CHCl₂CHCl₂ as internal standard. The starting PhBr was recovered in around 90% yield. Traces of the C–N cross-coupling product were neither detected in the ¹H NMR spectrum nor by MS.

Similar unsuccessful experiments were performed with ArX (4-MeC₆H₄Br, 4-MeOC₆H₄I) and imidazole and with ArX (PhBr, 4-MeC₆H₄Br, 4-MeOC₆H₄I) and pyrazole.

Synthesis and characterization of Fe(acac)₂(phen). Due to the high ability of commercial Fe(acac)₂ to oxidize, Fe(acac)₂(phen) was synthesized from 592 mg (3 mmol) of FeCl₂·4H₂O in 20 mL of degassed CH₂Cl₂. After addition of 631 mg (6 mmol) of Li(acac), the solution was stirred during 10 min. The pale green solution turned to pale brown attesting to the formation of Fe(acac)₂. 536 mg (3 mmol) of 1,10-phenanthroline was then added. The solution became crimson. After filtration, deep red crystals were collected and washed with degassed ethanol. 790 mg (1.82 mmol) of Fe(acac)₂(phen) were isolated (yield, 61 %). The reduction (R₂) and oxidation peak (O₂) of Fe(acac)₂(phen) (4 mM) in DMF containing *n*Bu₄NBF₄ (0.3 M) were similar when the same complex was generated *in situ* under the same experimental conditions. ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS) 9.19 (br. s, 1H, phen), 8.48 (br. s, 1H, phen), 8.29 (br. s, 1H, phen), 8.12 (br.s, 2H, phen), 7.82 (m, 2H, phen), 7.67 (br. s, 1H, phen), 3.73 (br. s, 2H, CH of acac), 2.17 (br. s, 12H, CH₃ of acac). +ESI MS for Fe(acac)₂(phen): $m/z = 434$ $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{phen})]^+$ with the correct isotopic distribution compared to the theoretical one.

Synthesis *in situ* and characterization of Fe(imidazolate)₃. In 10 mL of degassed DMF was introduced 40 mg (0.25 mmol) of FeCl₃, followed by 67 mg of (0.75 mol) of sodium imidazolate. The yellow solution of FeCl₃ turned to dark brown. The solution could not be analyzed by ¹H NMR due to paramagnetic iron(III). +ESI MS for Fe(imidazolate)₃: $m/z = 318$ $[\text{Fe}(\text{imidazolate})_3\text{AcO}, 2\text{H}^+]$ revealed in the presence of AcONH₄ with the correct isotopic distribution compared to the theoretical one.

SECTION EXPERIMENTALE

2. Modélisations DFT

Les matrices donnant les coordonnées des différents atomes ainsi que les fréquences de vibration négatives s'il y a lieu sont données pour chacune des structures présentées dans le manuscrit.

Toutes les structures correspondant à des minima d'énergie potentielle ont été caractérisées par un ensemble de fréquences strictement positives; tous les états de transition ont été caractérisés par la présence d'une seule fréquence négative. En outre, toutes les structures comportant des électrons célibataires ont été corrigées de la contamination de spin par l'algorithme de Löwdin: la contamination maximale de la fonction d'onde de spin par les fonctions d'onde des états supérieurs est inférieure à 2% au maximum.

Entre parenthèses sont précisées les multiplicités de spin des espèces modélisées.

Bases choisies:

Fonctionnelle choisie: PBE1

6-31+G(d) (C,H,O,N,Br,P)

SDD + pseudopotentiel SDD (Fe,Mg,Zn,Pd)

Modélisation PCM du solvant DMF sauf précision contraire

phen (1)

C	-9.7283716-4.8775585-0.1442904
C	-8.3484806-4.8775585-0.1442904
C	-7.6291446-3.6609145-0.1442904
C	-8.3267336-2.4290185-0.1422204
C	-10.4271806-3.6574515-0.1432984
C	-6.1940926-3.6693975-0.1459704
C	-7.5773016-1.1923315-0.1407494
C	-6.1624546-1.2406065-0.1425664
C	-5.4907646-2.5087825-0.1456584
C	-5.4167256-0.0398955-0.1408294
H	-4.3176906-0.0965515-0.1422474
C	-6.05534361.1832875 -0.1371484
C	-7.46035161.2380935 -0.1352264
H	-5.6845066-4.6451665-0.1477954
H	-10.2875926-5.8244735-0.1451444
H	-7.7894616-5.8254995-0.1449964
H	-11.5272756-3.6643745-0.1435754
H	-4.3899476-2.5092625-0.1472874
H	-5.47473562.1172505 -0.1356814
H	-7.96307662.2166175 -0.1322454
N	-9.7407186-2.4588825-0.1418114
N	-8.20521660.0749665 -0.1371434

PhBr (1)

C	-0.09923800.0000220 0.0000020
C	-0.7787460-1.21580500.0000030
C	-2.1739830-1.2065840-0.0000020
C	-2.8735670-0.0000080-0.0000020
C	-2.17402301.2065640 0.0000020
C	-0.77876001.2158090 0.0000010
H	-0.2324500-2.15396000.0000080
H	-2.7112280-2.1513780-0.0000070
H	-3.9600290-0.0000420-0.0000020
H	-2.71124502.1513700 -0.0000040
H	-0.23252602.1540010 0.0000030
Br	1.8033540 0.0000010 -0.0000010

Fe(phen)₂ (1)

C	-1.2096760-3.21469601.4802830
---	-------------------------------

C	-2.5334540-2.86187301.7898050
C	-3.0602910-1.70636901.2001100
C	-2.2281630-0.96989700.3242860
C	-0.4553690-2.44608100.6076960
C	-4.3953590-1.21049901.4121520
C	-2.69251300.2003300 -0.2917570
C	-4.01935400.6608290 -0.1079930
C	-4.8566560-0.08847700.7862720
C	-4.41152601.8003240 -0.8216900
H	-5.41945002.1936420 -0.7137650
C	-3.49165002.4148630 -1.6745850
C	-2.19114601.9136520 -1.7657450
H	-5.0464830-1.76269502.0864470
H	-0.7602920-4.10527401.9106590
H	-3.1346500-3.46504402.4646440
H	0.5645010 -2.72411100.3614230
H	-5.87528400.2533060 0.9554580
H	-3.76372503.2928760 -2.2518380
H	-1.44720902.4062220 -2.3880660
C	3.4923290 -2.4146570-1.6743720
C	2.1916480 -1.9138400-1.7654420
C	2.6925670 -0.2003990-0.2914970
C	4.0195360 -0.6604880-0.1077840
C	4.4120380 -1.7998690-0.8215310
C	2.2279700 0.9697670 0.3245270
C	0.4550100 2.4457400 0.6076350
H	-0.56490302.7235940 0.3613400
C	1.2092340 3.2146940 1.4800600
C	2.5329950 2.8620730 1.7896620
C	3.0600070 1.7065110 1.2001830
C	4.3951840 1.2109870 1.4122500
C	4.8567090 0.0890350 0.7864090
H	5.8754170 -0.25252600.9555500
H	5.0461920 1.7633870 2.0864860
H	3.7646270 -3.2925680-2.2516750
H	1.4478280 -2.4066610-2.3877030
H	5.4200960 -2.1928530-0.7136550
H	0.7597400 4.1053400 1.9101700
H	3.1341340 3.4654260 2.4643910
N	-0.9279440-1.3274880-0.0018140
N	0.9276860 1.3270630 -0.0014980
N	-1.77222800.8425110 -1.0837870
N	1.7724350 -0.8428560-1.0834550
Fe	-0.0000230-0.0002550-0.9588310

Fe(phen)₂ (3)

C	-2.5674730-3.21635301.1724940
C	-3.8366170-2.66557800.9666980
C	-3.9210060-1.35588200.4797170
C	-2.7112450-0.67216500.2090680
C	-1.4272650-2.48318300.8574180
C	-5.1494840-0.64859600.2401640
C	-2.71539300.6654550 -0.2136500
C	-3.92967701.3458110 -0.4733190
C	-5.15389200.6339480 -0.2238390
C	-3.85321502.6573820 -0.9562560
H	-4.75805503.2213870 -1.1673970
C	-2.58756703.2128150 -1.1700080
C	-1.44259002.4832130 -0.8636530
H	-6.0883140-1.16266100.4339030
H	-2.4526670-4.21968301.5715470
H	-4.7380300-3.23096301.1888230
H	-0.4405730-2.90844101.0139570
H	-6.09606401.1455550 -0.4079530
H	-2.47867004.2176750 -1.5668840
H	-0.45861102.9130120 -1.0257440
C	2.5825840 -3.2121890-1.1733240
C	1.4387530 -2.4820810-0.8637260
C	2.7147840 -0.6651120-0.2152860
C	3.9280850 -1.3475400-0.4752580
C	3.8495130 -2.6582100-0.9604590
C	2.7124500 0.6718880 0.2084020
C	1.4318150 2.4879790 0.8501240
H	0.4458930 2.9162790 1.0028900
C	2.5727220 3.2177920 1.1688890
C	3.8412300 2.6627010 0.9683420
C	3.9236230 1.3531210 0.4811720
C	5.1506490 0.6428990 0.2432090
C	5.1530610 -0.6384010-0.2238020
H	6.0943110 -1.1517170-0.4077670
H	6.0902280 1.1548600 0.4390750
H	2.4718710 -4.2165710-1.5708880
H	0.4538780 -2.9098860-1.0252990
H	4.7533910 -3.2229030-1.1737130
H	2.4593380 4.2219090 1.5663660
H	4.7436840 3.2254960 1.1928220
N	-1.4588550-1.23555300.3461700
N	1.4610690 1.2389240 0.3419270
N	-1.46680001.2355370 -0.3537780
N	1.4650890 -1.2338350-0.3540510

SECTION EXPERIMENTALE

Fe -0.00108500.0012640 -0.0047810

TS_{phen} (1)Fréq. imaginaire: -170,4 cm⁻¹

C -0.5404240-2.78643202.9898940
 C -1.8127450-3.30093902.6630600
 C -2.4937510-2.73540601.5880360
 C -1.8744240-1.66557700.8823660
 C -0.0051130-1.73583202.2651710
 C -3.7896650-3.15764601.1264270
 C -2.4906240-1.0659000-0.2094080
 C -3.7841390-1.4686360-0.6431330
 C -4.4035930-2.55467500.0684830
 C -4.3648300-0.7838970-1.7092680
 H -5.3500470-1.0633480-2.0745880
 C -3.65064000.2852590 -2.2832190
 C -2.39136500.6167180 -1.8052800
 H -4.2831670-3.97277601.6519400
 H 0.0349420 -3.20140903.8122870
 H -2.2519430-4.11909403.2284380
 H 0.9716270 -1.34196702.5236400
 H -5.3908420-2.8831180-0.2503680
 H -4.07047300.8623120 -3.1019640
 H -1.84500701.4425680 -2.2480350
 C 3.3469710 1.1131770 2.6026980
 C 2.0500800 1.0762490 2.0684070
 C 2.7346790 -0.32343400.3693600
 C 4.0687670 -0.35007200.8294900
 C 4.3608080 0.3919660 1.9891210
 C 2.3576490 -1.0005520-0.8118250
 C 0.6494310 -1.5123990-2.2814250
 H -0.3931350-1.3914750-2.5556990
 C 1.5095100 -2.3061900-3.0421590
 C 2.8515470 -2.4218930-2.6898470
 C 3.3035130 -1.7564570-1.5379810
 C 4.6523750 -1.7957470-1.0456570
 C 5.0209700 -1.12005400.0824150
 H 6.0505660 -1.15271600.4300700
 H 5.3865800 -2.3749410-1.6002420
 H 3.5374590 1.7027120 3.4937510
 H 1.2371420 1.6365670 2.5212700
 H 5.3726130 0.4038650 2.3863060
 H 1.1158090 -2.8165790-3.9155480
 H 3.5382110 -3.0195620-3.2832340
 N -0.6355850-1.13426601.2270140
 N 1.0536930 -0.8381430-1.1955830
 N -1.7706190-0.0370190-0.8013960
 N 1.7383810 0.3593560 0.9942910
 Fe 0.0021730 0.1950830 0.0126730
 C -0.41815503.3061480 -0.1430240
 C -0.01608003.3201030 1.2056780
 C -1.75851703.5529100 -0.4811510
 C -0.98192603.1482050 2.1869650
 H 1.0065730 3.5794750 1.4669960
 C -2.71776303.4008410 0.5233570
 H -2.02697903.9611700 -1.4536530
 C -2.33737103.0487890 1.8240560
 H -0.70059703.1965010 3.2380330
 H -3.76258503.6133760 0.3034300
 H -3.09365302.8958030 2.5894480
 Br 0.5630940 2.1145490 -1.3871910

cis-[PhFe(phen)₂Br] (1)

C -0.3832470-2.97642602.8206160
 C -1.6364650-3.51946702.4694430
 C -2.3623710-2.90008101.4554520
 C -1.8031290-1.74935500.8304200
 C 0.0916000 -1.84651702.1743330
 C -3.6486760-3.33824000.9831580
 C -2.4686360-1.0834690-0.1925310
 C -3.7522350-1.5064370-0.6368380
 C -4.3091980-2.6752920-0.0088290
 C -4.3829670-0.7633330-1.6332010
 H -5.3625740-1.0551700-2.0038600
 C -3.72312400.3761580 -2.1338970
 C -2.46931200.7207810 -1.6522850
 H -4.0961660-4.21591501.4453020
 H 0.2231180 -3.42791603.6002600
 H -2.0297980-4.39918302.9729350
 H 1.0519350 -1.42595502.4517010
 H -5.2875480-3.0196090-0.3382560
 H -4.17894900.9937480 -2.9022860
 H -1.96070001.5916590 -2.0506470
 C 3.4441410 0.9712450 2.6335370
 C 2.1406590 1.0129560 2.1306190
 C 2.7238130 -0.31782800.3353420
 C 4.0683470 -0.41968600.7690830

C 4.4190120 0.2409510 1.9544430
 C 2.3071030 -0.9099560-0.8718920
 C 0.5686420 -1.2576320-2.3651610
 H -0.4729910-1.0875160-2.6171430
 C 1.3941240 -2.0080570-3.1993730
 C 2.7359760 -2.2056870-2.8601270
 C 3.2155140 -1.6503980-1.6677540
 C 4.5692660 -1.7729520-1.1990570
 C 4.9781460 -1.1829530-0.0396930
 H 6.0102950 -1.27586300.2897550
 H 5.2730960 -2.3429320-1.8010720
 H 3.6759820 1.5024910 3.5510230
 H 1.3709150 1.5800720 2.6464140
 H 5.4395900 0.1905290 2.3254980
 H 0.9805980 -2.4233770-4.1130140
 H 3.3986820 -2.7785710-3.5034980
 N -0.5813180-1.19865401.1964840
 N 0.9967840 -0.6935900-1.2255080
 N -1.80606500.0222930 -0.7067730
 N 1.7626950 0.3682410 1.0266020
 Fe -0.01107900.2521400 0.0634700
 C 0.2935081 1.8985437 -0.8964682
 C 0.1651654 3.1228106 -0.2398327
 C 0.6420440 1.8645078 -2.2466210
 C 0.3846679 4.3127455 -0.9334430
 H -0.11037823.1493305 0.8244108
 C 0.8626114 3.0546831 -2.9403375
 H 0.7434153 0.8996759 -2.7642622
 C 0.7338543 4.2787090 -2.2840454
 H 0.2829121 5.2777847 -0.4161021
 H 1.1378066 3.0275252 -4.0047642
 H 0.9069319 5.2170579 -2.8307096
 Br -0.90708191.4311628 1.8233234

dmeda (1)

C 0.5323090 0.4006050 0.6025490
 H 1.0434980 1.1616100 1.2244290
 H 0.3365190 -0.45137801.2679660
 C -0.78032501.0175570 0.1347540
 C -0.55808001.8793610 -0.5085110
 H -1.28926101.4143850 1.0349980
 N -1.63881200.1137200 -0.6176890
 H -2.38791000.6606220 -1.0316170
 N 1.3733600 -0.0641120-0.4872160
 H 1.4872890 0.6906050 -1.1602390
 C 2.6822050 -0.4940090-0.0265870
 H 3.3027730 -0.7752900-0.8836070
 H 3.2221370 0.2751110 0.5562210
 H 2.5721530 -1.37802800.6130680
 C -2.2233630-0.94218700.1923500
 H -2.7034780-0.57159601.1172480
 H -2.9765150-1.4761450-0.3955760
 H -1.4559140-1.66830100.4815540

Fe(dmeda)₂ (1)

Fe 0.0181530 -0.0026150-0.1950930
 N 1.5859520 1.3680150 -0.2599010
 N 1.6285190 -1.2833570-0.2825850
 N -1.3984410-1.4781130-0.1476610
 N -1.65528401.2514320 -0.2091880
 C 2.6969060 0.7843240 0.5055400
 H 3.6232230 1.3666660 0.3750470
 H 2.4259910 0.8233410 1.5666970
 C 2.9141130 -0.65162700.0586470
 H 3.3907140 -1.21838600.8651670
 H 3.5949310 -0.6866790-0.8055900
 C -2.88482100.4393570 -0.1581030
 H -3.71782400.9354310 -0.6778410
 H -3.17827000.3452060 0.8938760
 C -2.6164030-0.9234780-0.7570710
 H -2.4164290-0.8230290-1.8304840
 H -3.4853710-1.5865790-0.6201040
 C -1.81085902.4221870 0.6624370
 H -1.79937002.0995400 1.7084600
 H -0.99057303.1209420 0.5073620
 H -2.75837102.9478350 0.4708590
 C 1.5041580 2.8125800 -0.0462870
 H 0.7621670 3.2381410 -0.7276020
 H 1.2049400 3.0207340 0.9853550
 H 2.4704270 3.3051980 -0.2319080
 C 1.6469850 -2.7197040-0.0096310
 H 1.6309120 -2.89989801.0701440
 H 0.7712320 -3.1987170-0.4570290
 H 2.5421950 -3.2036170-0.4280610
 H 1.4495060 -1.1503520-1.3071660
 H 1.7616840 1.2208610 -1.2640430
 H -1.53905301.5749710 -1.1744540
 H -1.0748340-2.2255970-0.7616160

SECTION EXPERIMENTALE

C -1.6445480-2.05487501.1812040
 H -1.9415240-1.27041401.8817710
 H -2.4346850-2.82009301.1545060
 H -0.7220080-2.50593201.5540020

Fe(dmeda)₂ (3)

Fe -0.0124450-0.0463080-0.2877220
 N 1.8321080 0.8033460 -1.0629560
 N 1.4608600 -1.41523500.6788020
 N -1.8516500-0.8251920-1.1588900
 N -1.47915801.2408340 0.7476980
 C 2.9683400 0.2600120 -0.3155060
 H 3.9159250 0.3810060 -0.8646160
 H 3.0642850 0.8260120 0.6197240
 C 2.7291900 -1.2151040-0.0346620
 H 3.5824690 -1.63437000.5221300
 H 2.6538090 -1.7494100-0.9913920
 C -2.80836700.6521120 0.5434450
 H -3.61359901.3751250 0.7492100
 H -2.9210440-0.17264101.2575410
 C -2.91873500.1383780 -0.8842030
 H -2.79604900.9784810 -1.5824140
 H -3.9184880-0.2904370-1.0546220
 C -1.25194801.6392030 2.1374970
 H -1.23067700.7464810 2.7697750
 H -0.28234502.1386130 2.2160400
 H -2.03350402.3168180 2.5155320
 C 1.9378930 2.2411490 -1.2979550
 H 1.1151210 2.5543670 -1.9499460
 H 1.8500730 2.7748610 -0.3463540
 H 2.8915550 2.5230360 -1.7714740
 C 1.5858510 -1.22495202.1264310
 H 1.8007220 -0.17579602.3486380
 H 0.6378270 -1.48245502.6059270
 H 2.3873070 -1.84320502.5607640
 H 1.1491370 -2.36891500.5096170
 H 1.7883180 0.3294560 -1.9774860
 H -1.42610302.0822850 0.1717090
 H -1.6027740-0.8065480-2.1565760
 C -2.1841920-2.1982150-0.7834030
 H -2.2570420-2.29086900.3044070
 H -3.1352440-2.5328850-1.2262340
 H -1.3794270-2.8567610-1.1315770

TS_{dmeda} (1)Fréq. imaginaire: -513 cm⁻¹

Fe -0.46119800.0263510 -0.0543380
 N -0.12758801.6747850 -1.2513990
 N -0.63056601.4516280 1.4569590
 N -0.5495940-1.63299701.1827450
 N -2.4760740-0.4705720-0.4839470
 C -0.52960802.8781770 -0.5119680
 H -0.09687303.7895510 -0.9515130
 H -1.62093702.9691260 -0.5764320
 C -0.07695402.7111720 0.9205370
 H -0.37611603.5734350 1.5335450
 C -2.8707770-1.55166300.4358990
 H -3.7085710-2.13929500.0305560
 H -3.2228320-1.09015901.3657900
 C -1.6776300-2.44799500.7010660
 H -1.3693350-2.9325220-0.2319500
 H -1.9452730-3.23927101.4161020
 C -3.58617500.4652630 -0.6910040
 H -3.86018800.9296540 0.2584340
 H -3.28684001.2491510 -1.3891810
 H -4.4743200-0.0438410-1.0930470
 C -0.55356901.7438940 -2.6516380
 H -0.18742400.8676160 -3.1899090
 H -1.64586601.7544940 -2.7060020
 H -0.17561102.6512810 -3.1446610
 C -1.91621801.7015870 2.1203300
 H -2.57459302.2524630 1.4447570
 H -2.40372300.7614850 2.3817330
 H -1.78604602.3008800 3.0319670
 H 0.0366370 1.1197740 2.1533280
 H 0.9027060 1.6468080 -1.2370430
 H -2.2923590-0.9067420-1.3890680
 H 0.3274270 -2.10080600.9447960
 C -0.5402790-1.50018202.6438510
 H -1.4291530-0.96911902.9903420
 H -0.5189130-2.48409703.1330730
 H 0.3531760 -0.94461702.9401930
 C 2.2395130 -0.6382900-0.4659780
 C 2.5661940 -1.34850900.7490600
 C 2.8398930 0.6517120 -0.7181700
 C 2.8673110 -0.56448601.8439680
 H 2.7253310 -2.43461900.7801360
 C 3.1487320 1.3962730 0.4066190

H 3.2048050 0.9614010 -1.7064590
 C 2.9437340 0.8577380 1.7136560
 H 3.1656570 -1.03577102.7880840
 H 3.6544560 2.3628850 0.2950680
 H 3.2221580 1.4552460 2.5809900
 Br 0.7920570 -1.3406660-1.6371400
 H 1.0135080 2.6257540 0.9511710

cis-[PhFe(dmeda)₂Br] (1)

Fe 0.2648050 0.1404150 -0.0133770
 N -0.06281400.3295540 2.0496790
 N 0.1479460 2.2112920 0.0069710
 N 0.6474290 -0.1297030-2.0611550
 N 2.4589900 -0.04276200.0826520
 C 0.0687930 1.7502080 2.3984950
 H -0.43272401.9826050 3.3496410
 H 1.1336970 1.9736900 2.5315050
 C -0.52110502.5733830 1.2747110
 H -0.42334203.6477170 1.4838270
 H -1.58569002.3430500 1.1707530
 C 2.9696160 -0.0186240-1.2950790
 H 3.9588900 -0.4970240-1.3685260
 H 3.1016710 1.0295150 -1.5888140
 C 1.9935710 -0.7177140-2.2151690
 H 1.9304600 -1.7742980-1.9442170
 H 2.3386290 -0.6519280-3.2565050
 C 3.4171810 0.6101620 0.9794370
 H 3.6125640 1.6295700 0.6379410
 H 3.0215840 0.6569560 1.9952250
 H 4.3778460 0.0755230 1.0035220
 C 0.5592550 -0.53308303.0593790
 H 0.3621340 -1.57625202.8071920
 H 1.6412920 -0.38147003.0709140
 H 0.1705880 -0.31501504.0644070
 C 1.3183050 3.0720230 -0.2118410
 H 1.9839720 3.0166940 0.6509800
 H 1.8702990 2.7491380 -1.0955360
 H 1.0190950 4.1201520 -0.3463210
 H -0.51334302.4118380 -0.7400470
 H -1.06069900.1153890 2.0564210
 H 2.4010710 -1.02559300.3608560
 H -0.0347550-0.8607380-2.2562700
 C 0.4415570 0.9430040 -3.0414970
 H 1.1449980 1.7594160 -2.8603660
 H 0.5991710 0.5817300 -4.0672170
 H -0.57386201.3309740 -2.9666540
 C -1.74175500.0764470 -0.2529910
 C -2.5406270-0.82300900.5004290
 C -2.51073900.9178450 -1.0930560
 C -3.9361300-0.88037500.4345450
 H -2.0451500-1.54034801.1567000
 C -3.90722500.8792800 -1.1865920
 H -2.02304401.6638490 -1.7242040
 C -4.6376940-0.0251280-0.4170080
 H -4.4776510-1.60069001.0476490
 H -4.42233701.5617540 -1.8622180
 H -5.7233000-0.0634060-0.4798430
 Br 0.3881180 -2.55825000.1533540

PhMgBr•2 THF (1) (pas de modélisation PCM du THF mais microsolvatation)

C -4.4152590-0.37868201.1740580
 C -3.0255390-0.29427901.3104070
 C -2.1507910-0.17042500.2099740
 C -2.7825360-0.1351700-1.0514750
 C -4.1696840-0.2179260-1.2137890
 C -4.9945860-0.3400900-0.0948970
 H -5.0470860-0.47274802.0563930
 H -2.6162270-0.32681602.3221300
 H -2.1784590-0.0385410-1.9575030
 H -4.6080670-0.1857470-2.2105350
 H -6.0747970-0.4039640-0.2103660
 Mg -0.0253160-0.02533800.4422570
 Br 1.3662590 0.3184360 2.5433360
 C 0.5117980 -2.1559450-1.7607040
 C 2.1383100 -2.2882620-0.0286220
 C 1.2330910 -3.4893830-1.8578540
 H 0.7642650 -1.4907330-2.5948220
 H -0.5752070-2.2379910-1.6795170
 C 2.5664350 -3.1842110-1.1765460
 H 1.8034010 -2.86601800.8400500
 H 2.8916640 -1.56590000.2919960
 H 0.6871590 -4.2625520-1.3052580
 H 1.3421330 -3.8200980-2.8945290
 H 3.0854870 -4.0800550-0.8245340
 H 3.2335120 -2.6443960-1.8589370
 C 1.9941840 1.7046870 -1.2375100

SECTION EXPERIMENTALE

C	-0.15317302	7.018560	-1.0191400
C	2.1010250	3.1922310	-1.5365640
H	2.1723630	1.0902140	-2.1269280
H	2.6475480	1.3700460	-0.4269520
C	0.6779130	3.5423070	-1.9700680
H	-0.27790703	1.923410	-0.0461830
H	-1.13214202	4.075470	-1.4032420
H	2.3719080	3.7470470	-0.6311530
H	2.8509490	3.4015300	-2.3045740
H	0.4506360	4.6083330	-1.8814620
H	0.5023530	3.2352910	-3.0077280
O	0.6208020	1.4929370	-0.8272400
O	1.0047140	-1.5452180	-0.5419840

PhZnBr·2 THF (1) (pas de modélisation PCM du THF mais microsolvation)

C	3.3735550	1.3197480	0.0001510
C	1.9838160	1.1820300	-0.0003160
C	1.3726700	-0.0839830	-0.0004260
C	2.2111140	-1.2109400	-0.0000630
C	3.6020190	-1.0803450	0.0004050
C	4.1864840	0.1865060	0.0005350
H	3.8199150	2.3119310	0.0002430
H	1.3733500	2.0837260	-0.0005870
H	1.7836740	-2.2120160	-0.0001320
H	4.2302020	-1.9686550	0.0006970
H	5.2690500	0.2900540	0.0009370
Zn	-0.5635700	-0.1907440	-0.0004820
Br	-2.85562900	0.0954050	0.0003310

cis-[PhPd(PMe₃)₂Br] (1)

Pd	-0.1512190	-0.0412020	-0.0459890
P	-2.5636230	-0.1119340	-0.0231570
P	0.1347650	2.2155460	0.0116960
C	-3.66215001	3.513010	-0.2183460
H	-4.70252601	0.0500170	-0.0501310
H	-3.41412502	1.425450	0.4946420
H	-3.58363201	7.528130	-1.2331300
C	-3.1716330	-0.81521501	5.575760
H	-4.2590100	-0.94939301	5.292160
H	-2.6891820	-1.78072001	7.336060
H	-2.9162510	-0.14156202	3.819940
C	-3.2765440	-1.2280440	-1.2912560
H	-2.8107420	-2.2134790	-1.2117020
H	-4.3600740	-1.3183590	-1.1540130
H	-3.0754320	-0.8252410	-2.2892200
C	-0.54137402	9.572620	1.5436530
H	-0.44567604	0.483630	1.5116100
H	-1.59311502	6.922040	1.6757490
H	0.0189210	2.5749480	2.4025890
C	1.8240820	2.9132580	-0.0345040
H	2.3190070	2.6307830	-0.9676110
H	1.7657130	4.0056650	0.0316860
H	2.4173030	2.5269430	0.7981070
C	-0.67092303	1.346940	-1.3514010
H	-1.74498202	9.433970	-1.3733590
H	-0.50250404	2.103600	-1.2271270
H	-0.24050602	8.147040	-2.3053790
C	1.8724050	-0.1786250	-0.0247130
C	2.5785400	-0.28637601	1.813510
C	2.6009050	-0.2527850	-1.2198530
C	3.9647030	-0.46868401	1.948530
H	2.0473370	-0.23240602	1.305740
C	3.9870830	-0.4375570	-1.2121600
H	2.0880520	-0.1691060	-2.1770830
C	4.6764420	-0.5447350	-0.0034240
H	4.4882750	-0.55194002	1.457440
H	4.5282750	-0.4966140	-2.1549500
H	5.7547780	-0.68632100	0.047970
Br	-0.1940050	-2.58724200	0.0245760

N-phénylimidazole (1)

C	2.4941520	1.1778040	-0.2816470
C	3.1960390	0.0041100	-0.0059220
C	2.4964830	-1.16830200	2.795110
C	1.1033280	-1.17080700	2.991010
C	0.4089460	0.0055640	0.0102430
C	1.1011560	1.1819030	-0.2837020
H	3.0306450	2.0948070	-0.5096550
H	4.2824900	0.0037450	-0.0117550
H	3.0346010	-2.08526200	5.037670
H	0.5591120	-2.07569500	5.543320
H	0.5540800	2.0884200	-0.5267130
N	-1.00920800	0.040860	0.0120070
C	-1.8206780	-0.9757790	-0.4813820

C	-1.83690800	9.961350	0.4933800
H	-1.4231500	-1.8661460	-0.9502880
C	-3.11335700	5.529130	0.2679840
H	-1.44672301	8.851110	0.9667850
H	-4.04229801	0.483890	0.5180450
N	-3.0941800	-0.6776030	-0.3448510

cis-[PhFe(dmeda)₂(imidazolate)] (1)

Fe	0.3001080	-0.15644900	0.0088620
N	0.3959160	-0.3245910	-2.0763270
N	0.5338260	-2.2989090	-0.1093760
N	0.2877500	0.0176330	2.0877220
N	2.4643610	0.2491680	0.3198070
C	1.0670070	-1.5886660	-2.4067600
H	0.9427910	-1.8479470	-3.4694520
H	2.1374310	-1.4526010	-2.2293130
C	0.5292650	-2.7019320	-1.5367660
H	1.1288260	-3.6088400	-1.6852740
H	-0.4887180	-2.9562690	-1.8413240
C	2.7246530	0.0402840	1.7523660
H	3.6554450	0.5377420	2.0684550
H	2.8662480	-1.03295701	9.118410
C	1.5689380	0.5566790	2.5834080
H	1.5281590	1.6477080	2.5250240
H	1.7254820	0.3019890	3.6401160
C	3.6307530	-0.1784710	-0.4602250
H	3.7534810	-1.2626030	-0.4009210
H	3.5076940	0.1002300	-1.5082160
H	4.5559380	0.2870490	-0.0896210
C	0.9262280	0.7626040	-2.9079300
H	0.3387330	1.6674790	-2.7506380
H	1.9602490	0.9725600	-2.6243010
C	0.9056120	0.4958850	-3.9743540
H	1.5733810	-3.0510960	6.057650
H	2.5523860	-2.82517700	1.786020
H	1.5875720	-2.78361601	6.615040
H	1.4097110	-4.1347990	5.262480
H	-0.3642790	-2.5704200	2.865110
H	-0.5929710	-0.4247750	-2.3081170
H	2.3807130	1.2523240	0.1644850
H	-0.39441600	7.684710	2.1448830
C	-0.2182290	-1.07188102	9.316130
H	0.5250890	-1.86774103	0.0071690
H	-0.4371940	-0.72102103	9.9496770
H	-1.1309460	-1.47703002	4.888000
C	-1.7198250	-0.39252200	0.433920
C	-2.53605300	3.990970	0.8952800
C	-2.4777000	-1.3323520	-0.6966520
C	-3.91818200	2.579620	1.0267960
H	-2.08445701	2.073120	1.4742890
C	-3.8674360	-1.4930180	-0.5985610
H	-1.9852500	-1.9867010	-1.4149340
C	-4.6047540	-0.70141600	2.773520
H	-4.46519600	9.081860	1.7094330
H	-4.3679700	-2.2416110	-1.2124820
H	-5.6827400	-0.81792500	3.682210
N	0.0438800	1.9051690	-0.1237690
C	0.8002230	2.9940270	0.2490380
C	-0.95299802	4.620350	-0.8450760
C	0.2197890	4.1367350	-0.2687280
H	1.6870250	2.9274200	0.8676950
H	-1.73597201	8.601370	-1.2881410
H	0.5428290	5.1673110	-0.1655690
N	-0.90208703	7.928850	-0.9704250

SECTION EXPERIMENTALE

Données relatives au chapitre 4

1. Electrochimie

General Procedure for Cyclic Voltammetry (CV). Cyclic voltammetry was performed in a three-electrode cell connected to a Schlenk line under argon at room temperature. The working electrode was a steady gold disk ($d = 0,5$ mm), the counter electrode a platinum wire of *ca.* 0.2 cm² apparent area. The reference was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge filled with a 0.3 M *n*Bu₄NBF₄ solution of 2 mL of THF preliminary distilled on Na/benzophenone and degassed. 12 mL of THF containing 0.3 M *n*Bu₄NBF₄ were poured into the electrochemical cell in all experiments reported below.

Réduction de Fe(acac)₃ en présence de quantités croissantes de PhMgBr:

Dans une cellule de voltammétrie cyclique préparée comme décrit au paragraphe ci-dessus, sont ajoutés sous argon $23,3$ mg ($0,067$ mmol) de Fe(acac)₃ ($5,5$ mmol.L⁻¹). Un balayage en réduction est d'abord effectué suivi d'un balayage retour en oxydation (schéma 4.43.a). Puis, toujours sous argon, 1 équivalent d'une solution 1 M de PhMgBr dans le THF est ajouté (67 μL). Un balayage en réduction est effectué suivi d'un balayage retour en oxydation (4.43.b). 6 équivalents de PhMgBr sont alors ajoutés; un balayage en réduction est effectué et délivre le seul pic R₁ (schéma 4.43.c) puis le pic O₂ au balayage retour. Lorsqu'un balayage en oxydation est effectué, le pic O₂ est observé à l'aller, puis les pics R₁ et R₂ sont observés au balayage retour (schéma 4.43.c). Même protocole pour les schémas 4.43.d (15 équivalents de PhMgBr par rapport au fer) et 4.43.e (ajout de 30 équivalents de PhI par rapport au fer).

Caractérisation pas à pas du complexe PhFe^{II}(acac)₂⁻:

Dans une cellule de voltammétrie cyclique préparée comme décrit ci-dessus sont ajoutés 6 mg de FeCl₂ anhydre ($0,047$ mmol). La solution est légèrement brune-brique. Un balayage est effectué en oxydation et délivre un pic de réduction à $+0,021$ V, attribué à FeCl₂. Deux équivalents du sel Li(acac) sont alors ajoutés ($10,1$ mg; $0,094$ mmol). Un balayage est effectué en oxydation et fait apparaître un pic d'oxydation au potentiel $+0,787$ V, attribué au complexe Fe(acac)₂. La solution est alors rouge-orangé. Un équivalent ($0,047$ mmol; 47 μL) d'une solution de PhMgBr dans le THF (1 M) est ajoutée, et l'on observe le pic de réduction R₂ du complexe PhFe^{II}(acac)₂⁻, au potentiel $+0,243$ V.

2. Réactions de réduction effectuées

Réduction du complexe Fe(acac)₃ en complexe PhFe^{II}(acac)₂⁻

10 mL de THF fraîchement distillé (Na/benzophénone) sont placés dans un ballon monocol et dégazés, à température ambiante, sous agitation magnétique. Une fois la solution dégazée, sont ajoutés $0,18$ mmol (67 mg) de Fe(acac)₃. Après 10 minutes d'agitation, toujours sous argon, sont ajoutés 6 équivalents de PhMgBr en solution à 1 M dans le THF ($1,1$ mmol soit $1,1$ mL). La solution initialement rouge devient noire. Après 10 minutes d'agitation, la solution est hydrolysée (20 mL d'eau distillée) et extraite à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont collectées et séchées sur MgSO₄, et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le biphényle est alors obtenu (49% par rapport au fer); le rendement est calculé sur le brut par dosage en RMN ¹H grâce à (CHCl₂)₂ comme étalon interne.

Réduction du complexe Fe(acac)₃ en complexe PhFe^I(acac)⁻

10 mL de THF fraîchement distillé (Na/benzophénone) sont placés dans un ballon monocol et dégazés, à température ambiante, sous agitation magnétique. Une fois la solution dégazée, sont ajoutés $0,18$ mmol (67 mg) de Fe(acac)₃. Après 10 minutes d'agitation, toujours sous argon, sont ajoutés 20 équivalents de PhMgBr en solution à 1 M dans le THF ($3,6$ mmol; $3,6$ mL). La solution initialement rouge devient noire. Après 10 minutes d'agitation, la solution est hydrolysée (20 mL d'eau distillée) et extraite à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont collectées et séchées sur MgSO₄, et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le biphényle est alors obtenu (167% par rapport au fer); le rendement est calculé sur le brut par dosage en RMN ¹H grâce à (CHCl₂)₂ comme étalon interne.

Réduction des halogénures *p*-Tol-Br et *p*-Tol-I par un excès de PhMgBr en présence de Fe(acac)₃

10 mL de THF fraîchement distillé (Na/benzophénone) sont introduits dans un ballon monocol sous bullage d'argon (10 minutes) puis maintenus sous courant d'argon et sous agitation magnétique. $1,82$ mmol de l'halogénure aromatique étudié sont alors introduits, la solution est agitée pendant 5 minutes. $0,09$ mmol (32 mg) de Fe(acac)₃ sont introduits, la solution est de nouveau agitée 5 minutes. $4,2$ mL ($4,2$ mmol) d'une solution de PhMgBr dans le THF (1 M) sont introduits goutte à goutte. La solution vire alors d'une teinte

SECTION EXPERIMENTALE

rouge brique à une couleur noir intense. La solution est agitée pendant 10 minutes. Elle est ensuite neutralisée (ajout de 20 mL d'eau distillée) puis extraite à l'éther diéthylique avant d'être séchée sur MgSO_4 anhydre. Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut réactionnel est analysé par RMN ^1H sans purification; les rendements donnés sont calculés par rapport à un étalon interne (CHCl_2)₂.

3. Réactions de couplage effectuées

Couplage entre PhMgBr et la 2-chloropyridine catalysé par $\text{Fe}(\text{acac})_3$

10 mL de THF fraîchement distillé (Na/benzophénone) sont introduits dans un ballon monocol sous bullage d'argon (10 minutes) puis maintenus sous courant d'argon et sous agitation magnétique. 0,67 mmol de 2-chloropyridine (63 μL) sont alors introduits, la solution est agitée pendant 5 minutes. 0,03 mmol (11 mg) de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ sont introduits, la solution est de nouveau agitée 5 minutes. 3 mL (3 mmol) d'une solution de PhMgBr dans le THF (1M) sont introduits goutte à goutte. La solution vire alors d'une teinte rouge brique à une couleur noir intense. La solution est agitée pendant 10 minutes. Elle est ensuite neutralisée (ajout de 20 mL d'eau distillée) puis extraite à l'éther diéthylique avant d'être séchée sur MgSO_4 anhydre. Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Le brut réactionnel est analysé par RMN ^1H sans purification; les rendements donnés sont calculés par rapport à un étalon interne (CHCl_2)₂.

4. Spectroscopie RPE

Toutes les expériences RPE ont été réalisées en «mode perpendiculaire», c'est à dire que le champ radiofréquence tournant est imposé orthogonalement au champ magnétique statique.

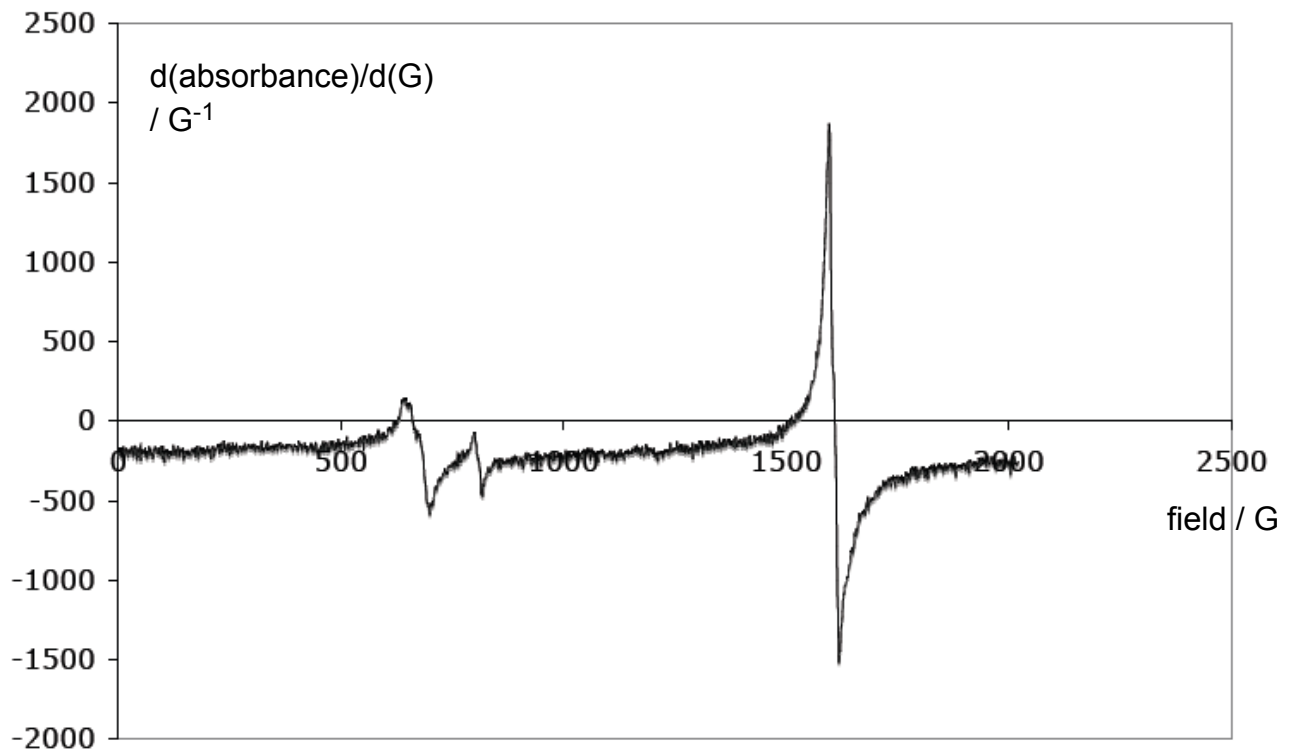
Préparation des solutions analysées:

5 mg de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0,014 mmol) sont introduits à température ambiante, sous courant d'argon et sous agitation, dans 5 mL de THF fraîchement distillé. 5 mL d'une solution de PhMgBr (1 M dans le THF) sont alors ajoutés goutte à goutte sous courant d'argon. L'agitation est maintenue pendant 5 minutes. 100 μL de cette solution sont prélevés sous argon, et injectées dans un tube d'analyse RPE maintenu sous argon lui aussi. Le tube est immédiatement gelé dans l'azote liquide.

L'analyse RPE s'est faite avec un appareil Bruker Eleksys E500 (bande X); l'onde électromagnétique utilisée est de fréquence 9,644759 GHz. Une étude systématique en saturation par variation de la puissance de l'onde utilisée (0,125 mW à 0,5 mW) a permis d'attribuer sans ambiguïté de savoir quelles résonances étaient associées aux mêmes entités paramagnétiques.

Résonances minoritaires obtenues par analyse RPE d'une solution contenant $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1,4 mmol.L⁻¹) et PhMgBr (0,5 mmol.L⁻¹) dans le THF, à 19 K (fréquence de l'onde électromagnétique utilisée: 9,644759 GHz; puissance: 0,5 mW).

SECTION EXPERIMENTALE



Les trois résonances observées (687,7 G; 815,8 G et 1607,0 G) correspondent à l'espèce $\text{Fe}(\text{acac})_3$ résiduelle (par comparaison avec un échantillon authentique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans le THF dans les mêmes conditions d'acquisition).

SECTION EXPERIMENTALE

5. Modélisations DFT

Les matrices donnant les coordonnées des différents atomes ainsi que les fréquences de vibration négatives s'il y a lieu sont données pour chacune des structures présentées dans le manuscrit.

Toutes les structures correspondant à des minima d'énergie potentielle ont été caractérisées par un ensemble de fréquences strictement positives; tous les états de transition ont été caractérisés par la présence d'une seule fréquence négative. En outre, toutes les structures comportant des électrons célibataires ont été corrigées de la contamination de spin par l'algorithme de Löwdin: la contamination maximale de la fonction d'onde de spin par les fonctions d'onde des états supérieurs est inférieure à 2% au maximum.

Entre parenthèses sont précisées les multiplicités de spin des espèces modélisées.

Bases choisies:

Fonctionnelle choisie: PBE1

6-31+G(d) (C,H,O,Br)

SDD + pseudopotential SDD (Fe, Mg) Modélisation PCM du solvant THF sauf précision contraire

PhMgBr·2THF (1)

C	-4.4152590-0.37868201.1740580
C	-3.0255390-0.29427901.3104070
C	-2.1507910-0.17042500.2099740
C	-2.7825360-0.1351700-1.0514750
C	-4.1696840-0.2179260-1.2137890
C	-4.9945860-0.3400900-0.0948970
H	-5.0470860-0.47274802.0563930
H	-2.6162270-0.32681602.3221300
H	-2.1784590-0.0385410-1.9575030
H	-4.6080670-0.1857470-2.2105350
H	-6.0747970-0.4039640-0.2103660
Mg	-0.0253160-0.02533800.4422570
Br	1.3662590 0.3184360 2.5433360
C	0.5117980 -2.1559450-1.7607040
C	2.1383100 -2.2882620-0.0286220
C	1.2330910 -3.4893830-1.8578540
H	0.7642650 -1.4907330-2.5948220
H	-0.5752070-2.2379910-1.6795170
C	2.5664350 -3.1842110-1.1765460
H	1.8034010 -2.86601800.8400500
H	2.8916640 -1.56590000.2919960
H	0.6871590 -4.2625520-1.3052580
H	1.3421330 -3.8200980-2.8945290
H	3.0854870 -4.0800550-0.8245340
H	3.2335120 -2.6443960-1.8589370
C	1.9941840 1.7046870 -1.2375100
C	-0.15317302.7018560 -1.0191400
C	2.1010250 3.1922310 -1.5365640
H	2.1723630 1.0902140 -2.1269280
H	2.6475480 1.3700460 -0.4269520
C	0.6779130 3.5423070 -1.9700680
H	-0.27790703.1923410 -0.0461830
H	-1.13214202.4075470 -1.4032420
H	2.3719080 3.7470470 -0.6311530
H	2.8509490 3.4015300 -2.3045740
H	0.4506360 4.6083330 -1.8814620
H	0.5023530 3.2352910 -3.0077280
O	0.6208020 1.4929370 -0.8272400
O	1.0047140 -1.5452180-0.5419840

PhFe(acac)₂⁻ (1)

Fe	0.0000810 -0.57127000.0000500
O	1.3301610 -0.82153801.4067960
O	-1.3395300-0.74125601.4077470
O	-1.3299780-0.8217880-1.4066760
O	1.3396500 -0.7413570-1.4076970
C	2.5872860 -0.9022290-1.2445850
C	2.5763190 -0.99890801.2423630
C	3.4096180 -0.9802270-2.5091380
H	2.9995420 -1.7528540-3.1698340
H	3.3423090 -0.0276010-3.0487490
H	4.4630790 -1.1991990-2.3132090
C	3.3807840 -1.21365102.5027500
H	3.2843040 -0.33809403.1558930
H	2.9792560 -2.07227703.0542490
H	4.4412930 -1.38739502.2994100
C	3.2364610 -1.0175170-0.0002660
H	4.3119030 -1.1677770-0.50012490
C	-2.5761160-0.9993280-1.2422710
C	-2.5871440-0.90233801.2446530
C	-3.3804990-1.2144050-2.5026530
H	-3.2849790-0.3384930-3.1554690
H	-2.9781660-2.0724080-3.0545240
H	-4.4408180-1.3892480-2.2992600
C	-3.4094810-0.98027002.5092060
H	-2.9993680-1.75283303.1699510
H	-3.3422230-0.02760303.0487530
H	-4.4629270-1.19931902.3132870
C	-3.2362930-1.01784600.0003420
H	-4.3117080-1.16830400.0013260
C	-0.00004401.3429980 -0.0000610
C	-1.19093602.1016950 -0.0520180
C	1.1906120 2.1020770 0.0518260
C	-1.19973603.5000060 -0.0534680
H	-2.14889501.5817750 -0.0932700
C	1.1989620 3.5003870 0.0531310
H	2.1487380 1.5824760 0.0931150
C	-0.00050004.2149870 -0.0002090
H	-2.14844904.0363620 -0.0958230
H	2.1474990 4.0370560 0.0954250
H	-0.00067905.3036650 -0.0002670

PhFePh(acac)₂⁻ (1)

Fe	-0.00981900.0002570 0.0001290
O	-0.0452680-1.41831301.4017360
O	0.0202410 1.3723650 1.4674170
O	-0.04644701.4183660 -1.4016920
O	0.0216040 -1.3723000-1.4670160
C	0.0521110 -2.6212020-1.2998830
C	-0.0426010-2.66257901.2006860
C	0.0993480 -3.4578640-2.5636580
H	-0.7977010-3.2651090-3.1657400
H	0.9637690 -3.1646010-3.1708120
H	0.1600260 -4.5312110-2.3575400
C	-0.0914160-3.53160702.4418390
H	0.7884810 -3.33047603.0665400
H	-0.9739070-3.27327303.0395670
H	-0.1214630-4.60101002.2103330
C	0.0216200 -3.2963090-0.0590010
H	0.0357570 -4.3829790-0.0759520
C	-0.04471102.6626220 -1.2005280
C	0.0499050 2.6212800 1.3001790
C	-0.09415903.5316890 -2.4416150
H	0.7859270 3.3312950 -3.0662880
H	-0.97641603.2727110 -3.0394160
H	-0.12504104.6010500 -2.2100350
C	0.0966530 3.4580500 2.5638850
H	-0.80017303.2646760 3.1660940
H	0.9613730 3.1654750 3.1709450
H	0.1565270 4.5314330 2.3576980
C	0.0189390 3.2963290 0.0592340
H	0.0322980 4.3830130 0.0762070
C	2.0736880 0.0008950 0.0001350
C	2.8632010 1.1015060 -0.4231560
C	2.8635560 -1.09955300.4231610
C	4.2637740 1.1188070 -0.4278760
H	2.3581280 2.0046140 -0.7673480
C	4.2641270 -1.11663500.4273460
H	2.3587390 -2.00277500.7674620
C	4.9855470 0.0011390 -0.0004270
H	4.7968730 2.0095790 -0.7675810
H	4.7974940 -2.00734000.7668040
H	6.0751470 0.0012110 -0.0006680
C	-2.0725000-0.0006800-0.0000060
C	-2.8585510-1.1706190-0.1638840
C	-2.85949701.1686120 0.1636580
C	-4.2590810-1.1875510-0.1664520
H	-2.3501450-2.1273660-0.2944380
C	-4.26000701.1844200 0.1658120
H	-2.35188502.1257590 0.2943420

SECTION EXPERIMENTALE

C -4.9802520-0.0018380-0.0004050
 H -4.7930820-2.1312990-0.2983230
 H -4.79479302.1277460 0.2975370
 H -6.0698750-0.0022410-0.0005540

MgBr⁺•3THF (1)

C 4.2112780 -0.3977070-0.9515620
 C 3.5586360 -0.9854060-2.2010050
 C 2.1213930 -0.5098610-2.0716650
 C 3.1292050 -0.59784300.0888360
 H 5.1396750 -0.9037160-0.6746590
 H 4.4230150 0.6688860 -1.0889820
 H 3.6064500 -2.0798740-2.1802180
 H 4.0168440 -0.6384620-3.1307640
 H 1.9720510 0.4822700 -2.5118730
 H 1.3893950 -1.2090730-2.4842090
 H 3.1357720 0.1232070 0.9090030
 H 3.1209010 -1.61527500.4930530
 O 1.8823760 -0.3907540-0.6417330
 Mg 0.0733540 -0.23567400.2768020
 Br 0.0152010 -1.39882402.4707810
 C -2.3694980-1.9657000-0.4685550
 C -2.0898230-0.1328200-1.9758220
 C -3.3566700-2.0986830-1.6148470
 H -2.8599310-1.74582200.4840920
 H -1.7054930-2.8239370-0.3450990
 C -3.5083000-0.6561810-2.0942790
 H -1.4761810-0.4020810-2.8426250
 H -2.01924100.9419480 -1.7952110
 H -2.9434030-2.7270620-2.4113630
 H -4.3005160-2.5398250-1.2839280
 H -3.8864980-0.5825250-3.1173930
 H -4.1803060-0.0955540-1.4347320
 C -1.34952802.4212390 0.9748750
 C 0.5905080 2.7925320 -0.3707890
 C -1.33057703.8664400 0.5177500
 H -1.12721202.3209810 2.0420190
 H -2.27394801.8851000 0.7441200
 C 0.1563000 4.1038630 0.2563380
 H 0.4195890 2.7749790 -1.4530880
 H 1.6271980 2.5197090 -0.1577590
 H -1.91267803.9899200 -0.4019210
 H -1.74220204.5346460 1.2787220
 H 0.3477430 4.9520990 -0.4063740
 H 0.6897080 4.2735510 1.1981940
 O -1.5446570-0.8124470-0.8106320
 O -0.26904101.7836510 0.2319110

Ph⁺ (2)

C -0.00016501.3225260 -0.0000010
 C -1.21359100.6313580 0.0000410
 C -1.2265900-0.7714620-0.0001270
 C 0.0001900 -1.39604300.0000060
 C 1.2267920 -0.77119300.0000450
 C 1.2134170 0.6316450 -0.0000710
 H -0.00034802.4093930 0.0000060
 H -2.15426801.1775980 0.0002350
 H -2.1631950-1.32326500.0001870
 H 2.1635210 -1.32276300.0002020
 H 2.1539710 1.1780490 0.0000120

acacMgBr•2THF (1)

C 0.0060390 3.3023300 2.5884480
 H -0.86376503.0268740 3.1961750
 H -0.00758404.3805170 2.4117920
 H 0.8980470 3.0461670 3.1721790
 C -0.00210202.4973620 1.3142390
 C -0.01828803.1831310 0.0825540
 H -0.02628704.2671430 0.1257040
 C -0.02447502.5967060 -1.1997250
 C -0.04516403.5000540 -2.4062140
 H -0.93643303.2811790 -3.0060550
 H -0.04272704.5609630 -2.1449810
 H 0.8256030 3.2830470 -3.0357550
 O 0.0074640 1.2337100 1.4562900
 O -0.01486701.3486820 -1.4416630
 Mg 0.0010290 -0.0868440-0.0459560
 Br 0.0097870 -2.66798700.0554960
 C -2.8903900-0.41084201.1432140
 C -2.8960070-0.4341010-1.2248250
 C -4.1244170-1.15670700.6581970
 H -3.14354800.5329490 1.6392500
 H -2.2537620-1.00653801.8038470
 C -4.3281380-0.5755980-0.7403020
 H -2.5086770-1.3811060-1.6224960
 H -2.74158300.3599740 -1.9596030
 H -3.9208540-2.23173000.5969620

H -4.9820650-1.00530201.3200670
 H -4.9229420-1.2207410-1.3933660
 H -4.81487800.4054350 -0.6858530
 C 2.8974990 -0.43266101.1110110
 C 2.8990330 -0.3918950-1.2561620
 C 4.3343950 -0.53706700.6326650
 H 2.5245030 -1.39311601.4890990
 H 2.7216850 0.3462740 1.8568030
 C 4.1501660 -1.1104640-0.7717660
 H 3.1302970 0.5552500 -1.7562530
 H 2.2766940 -1.0044290-1.9153530
 H 4.7992400 0.4551040 0.5895240
 H 4.9405610 -1.17500301.2823790
 H 5.0059890 -0.9321620-1.4292660
 O 3.9741200 -2.1907630-0.7198500
 O -2.1373760-0.0897790-0.0480130
 O 2.1403490 -0.0825900-0.0658440

PhFe(acac)⁻•THF (2)

Fe 0.3190320 -0.0910850-0.0103250
 O 1.0260620 -1.81605000.0546200
 O 1.9944700 0.7986350 -0.0911950
 C 3.1854050 0.2134680 -0.1102200
 C 2.3235800 -2.11523600.0414460
 C 4.3531680 1.1533280 -0.2037060
 H 4.3005650 1.7706670 -1.1155780
 H 4.3719210 1.8584950 0.6432430
 H 5.3095960 0.6169930 -0.2156660
 C 2.6076670 -3.58875500.1100310
 H 2.1882750 -4.03596401.0254640
 H 2.1439590 -4.1251740-0.7333640
 H 3.6838560 -3.79781000.0934300
 C 3.3554410 -1.1743290-0.0435050
 H 4.3764360 -1.5555810-0.0574390
 C -1.4954100-0.9182800-0.0095410
 C -2.1491830-1.31260901.1782660
 C -2.1987320-1.2170240-1.1980480
 C -3.3997070-1.94065301.1901380
 H -1.6675870-1.12835002.1407850
 C -3.4462480-1.8497390-1.2096150
 H -1.7576160-0.9518910-2.1618190
 C -4.0605440-2.2139560-0.0092400
 H -3.8581070-2.22273102.1382370
 H -3.9408790-2.0612370-2.1578880
 H -5.0316140-2.7059290-0.0089510
 C 0.2883720 2.9823940 0.4182350
 C -1.86086402.1561440 -0.0792570
 C -0.69593504.1532400 0.3858380
 H 1.1118360 3.0771270 -0.2894640
 H 0.7074390 2.8063220 1.4132690
 C -1.84939303.6216310 -0.4651200
 H -2.34886301.9959090 0.8921930
 H -2.31067101.4873170 -0.8122500
 H -1.05016204.3893600 1.3958520
 H -0.23892605.0568700 -0.0290640
 H -2.80311304.1162790 -0.2566060
 H -1.62941503.7287820 -1.5339620
 O -0.47021401.8112910 0.0270530

PhPh (1)

C -2.8538910-1.1359430-0.4013430
 C -1.4606780-1.1351910-0.4015700
 C -0.74077800.0000130 0.0000030
 C -1.46068801.1351950 0.4015700
 C -2.85391201.1359320 0.4013380
 C -3.5572240-0.0000050-0.0000020
 H -3.3911830-2.0243350-0.7241540
 H -0.9244000-2.0188320-0.7393520
 H -0.92443902.0188520 0.7393560
 H -3.39119802.0243280 0.7241480
 H -4.6441940-0.0000210-0.0000080
 C 0.7407780 0.0000120 0.0000010
 C 1.4606870 1.1351940 -0.4015690
 C 1.4606790 -1.13519100.4015730
 C 2.8539120 1.1359330 -0.4013390
 H 0.9244350 2.0188510 -0.7393530
 C 2.8538920 -1.13594300.4013400
 H 0.9244020 -2.01883200.7393580
 C 3.5572240 -0.0000040-0.0000020
 H 3.3911960 2.0243300 -0.7241500
 H 3.3911860 -2.02433300.7241500
 H 4.6441930 -0.00002300.0000010

SECTION EXPERIMENTALE

Données relatives au chapitre 5.

1. Electrochimie

General Procedure for Cyclic Voltammetry (CV). Cyclic voltammetry was performed in a three-electrode cell connected to a Schlenk line under argon at room temperature. The working electrode was a steady gold disk ($d = 1$ mm), the counter electrode a platinum wire of *ca.* 0.2 cm² apparent area. The reference was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge filled with a 0.3 M *n*Bu₄NBF₄ solution of 2 mL of acetonitrile preliminary dried on alumina and degassed. 12 mL of acetonitrile containing 0.3 M *n*Bu₄NBF₄ were poured into the electrochemical cell in all experiments reported below.

Electrochemical reduction of FeCl₂(dppe)₂. 44.3 mg (0.048 mmol, 4 mM) of FeCl₂(dppe)₂ were added to the cell and the CV performed just after at the scan rate of 0.5 Vs⁻¹. 2 mg (0.048 mmol) of NaBH₄ was then added and the CV performed at the scan rate of 0.5 Vs⁻¹ first towards reduction potentials. The reduction peak of FeCl₂(dppe)₂ ($E_{pR1} = -1.47$ V vs SCE) disappeared and the reduction peak of HFeCl(dppe)₂ ($E_{pR2} = -1.99$ V vs SCE) was observed.

Electrochemical reduction of HFeCl(dppe)₂. 42.6 mg (0.048 mmol, 4 mM) of HFeCl(dppe)₂ were added to the cell and the CV performed just after at various scan rate, from 0.2 to 5 Vs⁻¹. It exhibits a reduction peak at $E_{pR2} = -2.05$ V vs SCE partly reversible at the scan rate of 5 Vs⁻¹.

Electrochemical reduction of HFeCl(dppe)₂ in the presence of the iodo derivative 1a. 42.6 mg (0.048 mmol, 4 mM) of HFeCl(dppe)₂ were added to the cell and the CV was performed just after at the scan rate of 5 Vs⁻¹ first towards reduction potentials. 13 mg (0.048 mmol) of 1a was then added. The ensuing CV exhibited a higher reduction peak current for the reduction of HFeCl(dppe)₂ at R₂ while the oxidation peak of [HFeCl(dppe)₂]⁻ on the reverse scan was no longer detected. Successive amounts of 1a were then added by fraction of 13 mg (0.048 mmol) up to a total amount of 4 equiv. CV was performed after each adducts and revealed a catalytic reduction current for HFeCl(dppe)₂.

Electrochemical reduction of HFeCl(dppe)₂ in the presence of NaBH₄. 42.6 mg (0.048 mmol, 4 mM) of HFeCl(dppe)₂ were added to the cell and the CV was performed just after at the scan rate of 0.5 Vs⁻¹. 1 mg (0.024 mmol) of NaBH₄ was then added and the CV performed just after at the scan rate of 0.5 Vs⁻¹.

Procedure for the electrosynthesis of 2a from 1a catalyzed by FeCl₂(dppe)₂. The reaction was carried out at room temperature in a two-compartment air-tight three-electrode cell under argon. The two compartments were separated by a sintered glass disk. The cathode was a carbon cloth (*ca.* 4 cm² surface area); the anode a sacrificial zinc rod. The reference was a saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge filled with 2 mL of acetonitrile containing 0.3 M *n*Bu₄NBF₄. In all experiments, the cathodic and anodic compartments were respectively filled with 12 mL and 2 mL of acetonitrile containing *n*Bu₄NBF₄ (0.3 M). 107 mg (0.4 mmol) of 1a were introduced into the cell followed by 37 mg (0.04 mmol) of FeCl₂(dppe)₂. The electrolysis was conducted at the controlled reduction potential of -2 V, corresponding to the reduction of HFeCl(dppe)₂, until the reduction current dropped to almost zero. 85 Cb (> 2F) were passed through the cell. After work-up (the same procedure was used as that for the same reaction performed in the presence of NaBH₄, *vide supra*), the cyclized product 2a was isolated in 50 % yield.

2. Données spectrales

Spectre RMN du produit cyclisé 2a (7-methyl-2,9-dioxabicyclo[4.3.0]nonane)

Cis-syn 2a:

¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.92 (d, $J = 6.9$, 3H), 1.36–1.66 (m, 4H), 1.83–1.96 (m, 1H), 2.33–2.50 (m, 1H), 3.53–3.60 (m, 2H), 3.70 (td, $J = 10.1, 3.5$, 1H), 3.89 (t, $J = 8.0$, 1H), 5.22 (d, $J = 3.8$, 1H);

¹³C NMR

(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 11.7, 19.5, 23.3, 35.2, 37.9, 61.2, 71.8, 102.3.

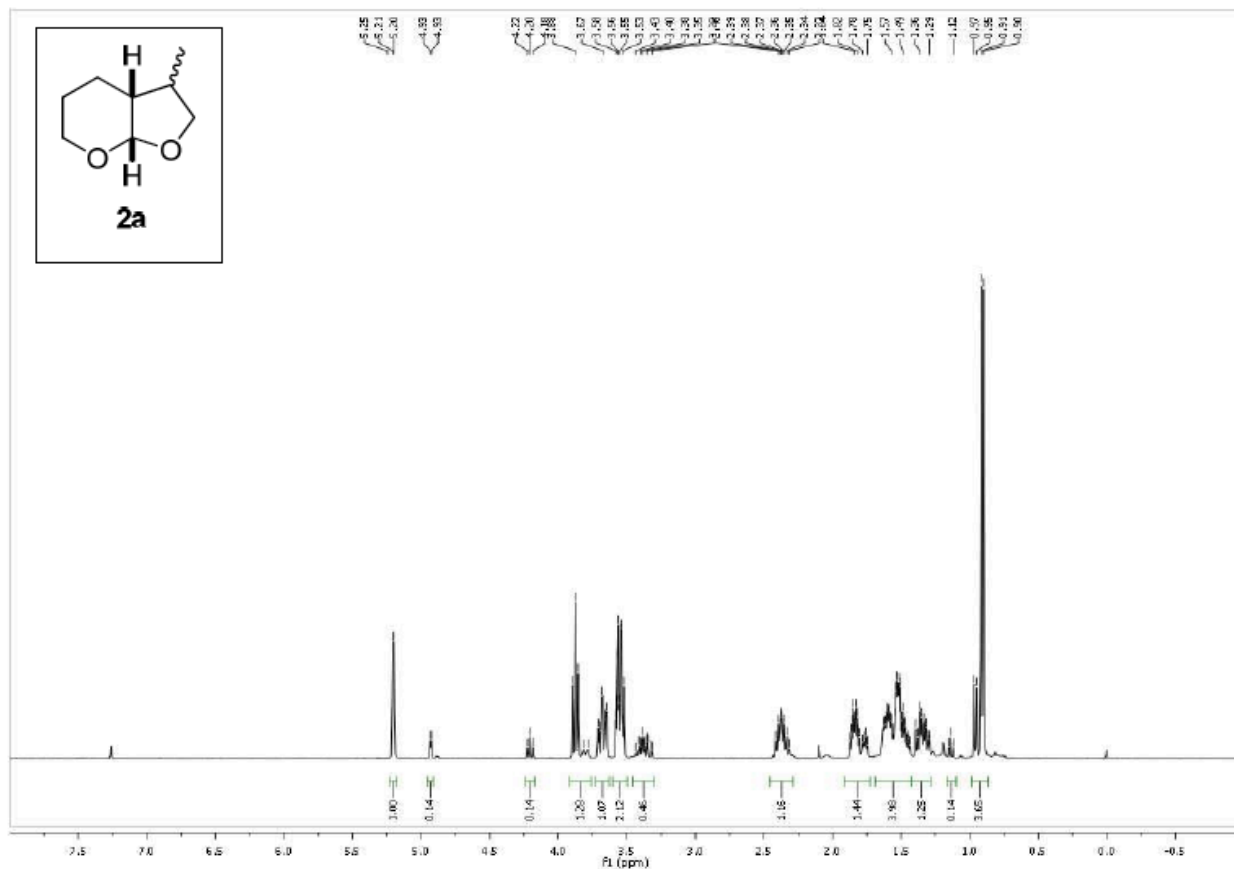
Cis-anti 2a:

SECTION EXPERIMENTALE

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 0.97 (d, $J = 6.6$, 3H), 1.25 – 1.66 (m, 4H), 1.74-1.83 (m, 1H), 2.30-2.48 (m, 1H), 3.33 – 3.43 (m, 2H), 3.82 (m, 1H), 4.22 (t, $J = 8.2$, 1H), 4.95 (d, $J = 3.6$, 1H);

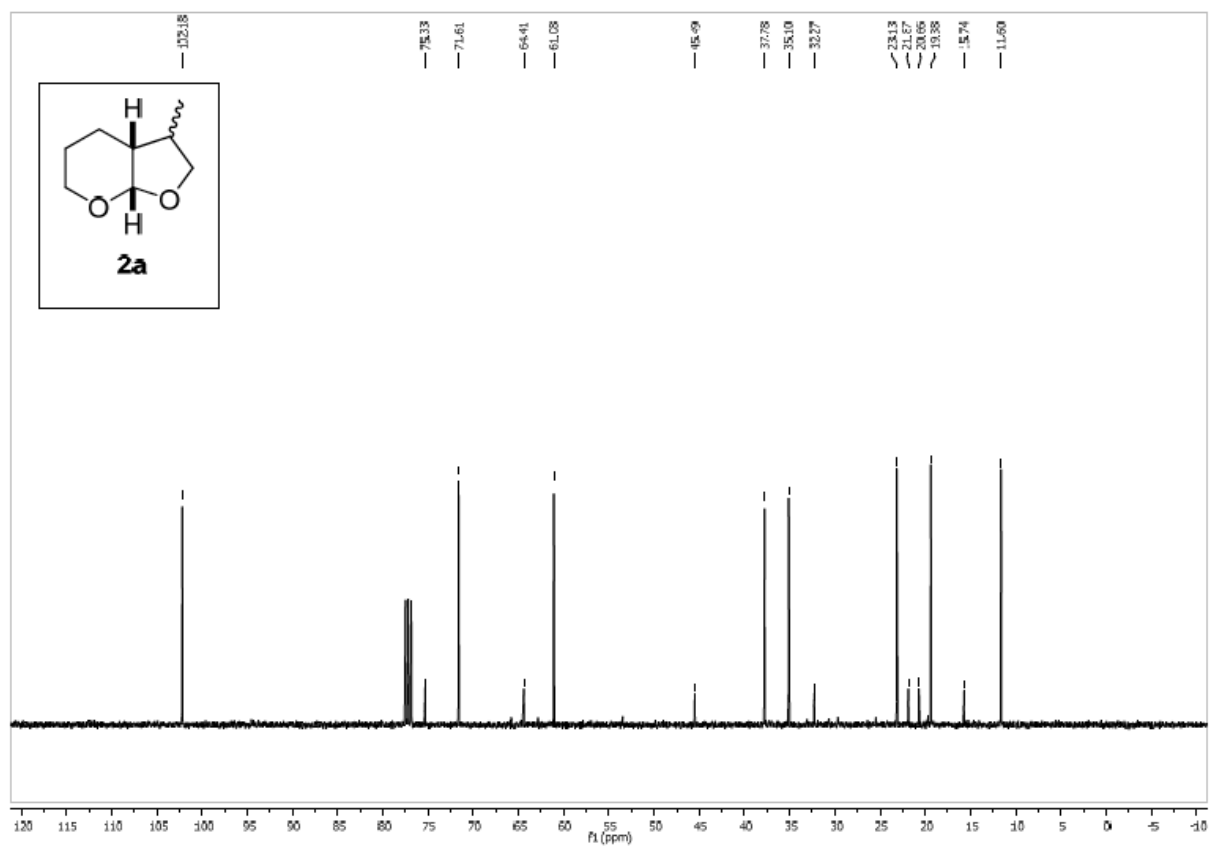
^{13}C NMR

(100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 15.9, 20.8, 22.0, 32.4, 45.6, 64.6, 75.5, 102.3.



^1H NMR (produit 2a)

SECTION EXPERIMENTALE



^{13}C NMR (produit 2a)

Articles publiés

Articles publiés au moment de la rédaction du manuscrit:

1. G. Franc, Q. Cacciuttolo, G. Lefèvre, C. Adamo, I. Ciofini, A. Jutand, *ChemCatChem*, **2011**, 3, 305-309

Mechanistic Insights into C-N Coupling Catalyzed by 1,3-Diketonate Ligated Copper: Unprecedented Activation of Aryl Iodide

2. G. Lefèvre, M. Taillefer, C. Adamo, I. Ciofini, A. Jutand, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 20-21, 3763-3780

First evidence of the oxidative addition of $Fe^0(N,N)_2$ to aryl halides. This precondition is not a guarantee of efficient iron-catalyzed C-N cross-couplings

3. G. Lefèvre, G. Franc, C. Adamo, A. Jutand, I. Ciofini, *Organometallics*, **2012**, 31, 914-920
The Influence of the Formation of Halogen Bond ArX--N on the Mechanism of Diketonate ligated Copper-Catalyzed Amination of Aromatic Halides

4. A. Ekomié, G. Lefèvre, E. Lacôte, M. Malacria, C. Ollivier, L. Fensterbank, A. Jutand, **submitted to *Angew. Chem. Int. Ed.* - ACCEPTED (May 2012), on line**
Iron-Catalyzed Reductive Radical Cyclization of Organic Halides in the Presence of $NaBH_4$: Evidence of an Active Hydrido Iron(I) Catalyst

Articles soumis au moment de la rédaction du manuscrit:

5. G. Lefèvre, A. Tlili, M. Taillefer, C. Adamo, I. Ciofini, A. Jutand, **submitted to *Chem. Eur. J.***
Discriminating Role of Bases in Diketonate Copper (I)-Catalyzed C-O Couplings: Phenol versus Diarylether

6. G. Lefèvre, G. Franc, A. Tlili, M. Mansour, A. Ouali, R. Giacobazzi, C. Adamo, M. Taillefer, Ciofini, A. Jutand, **submitted to *Organometallics* (review)**
Recent Insights into the Mechanism of Copper-Catalyzed C-N and C-O bond formation

ETUDE MÉCANISTIQUE DE RÉACTIONS DE COUPLAGE CATALYSÉES PAR DES COMPLEXES DU CUIVRE ET DU FER

RÉSUMÉ:

L'utilisation de complexes du cuivre et du fer comme catalyseurs de réactions de couplage est d'un grand intérêt en synthèse organique du fait de leur faible coût et de leur basse toxicité. Dans cette thèse sont étudiés dans un premier temps les mécanismes de formations de liaisons C-N et C-O catalysés par des complexes du cuivre. Ensuite, le rôle réel du fer dans la catalyse de la formation de liaisons C-N est étudié. Deux exemples de formation de liaisons C-C ferrocatalysées sont enfin étudiés: un couplage de Kochi entre un halogénure aromatique et un réactif de Grignard, ainsi qu'une réaction de cyclisation radicalaire. La voltammétrie cyclique, les modélisations théoriques par calculs DFT ainsi que les spectroscopies de RMN et de RPE ont été utilisés comme outils d'investigation.

MOTS-CLEFS:

CATALYSE • COUPLAGE CROISE • CUIVRE • FER • VOLTAMMETRIE CYCLIQUE •
MODELISATIONS DFT

ABSTRACT:

The use of copper and iron complexes as cross-coupling catalysts is now a challenge in today organic synthesis, due to their low cost and low toxicity. This work, in a first part, deals with mechanistic insights into C-N and C-O cross-couplings catalyzed by copper complexes. In a second part, the true role of iron in C-N cross-couplings processes is investigated. In a third part, two examples of iron-catalyzed C-C bond formations are investigated: a Kochi-type coupling between an aryl halide and a Grignard reagent, and a radical carbocyclization. Cyclic voltammetry, theoretical DFT calculations, NMR and EPR spectroscopies have been used as investigation tools.

KEYWORDS:

CATALYSIS • CROSS-COUPLING • COPPER • IRON • CYCLIC VOLTAMMETRY • DFT
CALCULATIONS