



HAL
open science

Synthèse et étude de complexes di- et tri- nucléaires du fer inspirés du site actif des hydrogénases [FeFe]

Laëtitia Beaume

► **To cite this version:**

Laëtitia Beaume. Synthèse et étude de complexes di- et tri- nucléaires du fer inspirés du site actif des hydrogénases [FeFe]. Autre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2015. Français. NNT : 2015BRES0010 . tel-02009518

HAL Id: tel-02009518

<https://theses.hal.science/tel-02009518v1>

Submitted on 6 Feb 2019

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.

The logo of the University of Brittany Occidental (UBO) consists of the letters 'UBO' in a stylized, white, sans-serif font.

université de bretagne
occidentale



THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Chimie fine

École Doctorale SICMA

présentée par

Laëtitia Beaume

Préparée au CEMCA, UMR-CNRS 6521

Synthèse et étude de complexes di- et tri- nucléaires de fer inspirés du site actif des hydrogénases [FeFe]

Thèse soutenue le 27 février 2015

devant le jury composé de :

Françoise LE GUEN

Professeur, Université de Rennes 1, IUT de Lannion / Rapporteur

Alan LE GOFF

Chargé de recherche, Université de Grenoble / Rapporteur

Paul-Alain JAFFRES

Professeur, Université de Bretagne Occidentale / Examineur

Philippe SCHOLLHAMMER

Professeur, Université de Bretagne Occidentale / Directeur de thèse

THESE DE DOCTORAT

Présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

En vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Spécialité : Chimie fine

Par

Laëtitia BEAUME

Synthèse et étude de complexes di- et tri-
nucléaires de fer inspirés du site actif des
hydrogénases [FeFe]

Soutenue le 27 février 2015 devant la commission d'examen composée de :

Mme Françoise LE GUEN, Professeur des Universités, Université de Rennes 1, IUT de Lannion, Rapporteur

M Alan LE GOFF, Dr HDR, Chargé de recherche, Université de Grenoble, Rapporteur

M Paul-Alain JAFFRES, Professeur des Universités, Université de Bretagne Occidentale, Brest, Examineur

M Philippe SCHOLLHAMMER, Professeur des Universités, Université de Bretagne Occidentale, Brest, Directeur de thèse

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'UMR-CNRS 6521 « Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique » à l'Université de Bretagne Occidentale et financés par la Région Bretagne.

Je tiens à remercier très chaleureusement le Pr. Philippe Schollhammer pour m'avoir accueillie dans son équipe ainsi que pour avoir encadré ce travail et pour ses conseils avisés.

Je remercie également le Pr. Françoise Le Guen et le Dr Alan Le Goff pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteur. Merci aussi au Pr Paul-Alain Jaffrès d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également le Dr Martin Clémancey et le Dr Geneviève Blondin, de l'Institut de Recherches en Technologies et Sciences pour le Vivant de Grenoble, pour la réalisation des expériences en spectroscopie Mössbauer, ainsi que le Dr Claudio Greco, de l'Université de Milan (Italie), pour les calculs DFT.

Tous mes remerciements aussi au Dr François Michaud du service Diffraction des Rayons X et Nelly Kervarec (merci pour ta bonne humeur !) du service RMN pour l'aide apportée dans leurs domaines respectifs.

Je souhaite également remercier les permanents et les non-permanents de l'UMR-CNRS 6521 que j'ai pu croiser pendant ces (nombreuses) années passées à l'université et qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre. Au sein de l'équipe CHEMS, je pense en particulier à Christine, Jean et Cathy pour leur aide précieuse en électrochimie, et à Jean-François et Kévin. Je souhaite remercier tout particulièrement M. Pétillon pour les discussions tant scientifiques que culturelles (an amzer a dremen, hag an amzer ne dremeno biken...), Solène (bonne chance pour la suite) et à Sabrina (j'ai envie de te dire : blou blou blou !).

Un merci aussi aux « jeunes » pour les moments passés au laboratoire et en dehors, et ceux qui sont devenus des amis : Sélim, Sondés, Ferdinand, Maxime, Christophe, Mohamed, Aurore, Vincent, Rana, Karine (ma chère voisine de bureau !), Kévin-Jacques, Charlotte, Florent, Camille, Wilfried, Mélissa (merci pour le super coaching lors de la dernière ligne droite !). Je pense également aux doctorants fréquentés avec l'association Dakodoc.

Un grand merci aussi aux amis qui étaient là avant la thèse (et qui sont restés !) et qui ont été d'un grand soutien : David, Claire, Céline ; et « mes gueux » : Gaël, Gaëtan, Maïwenn, Tatiana et Tiphaine.

Enfin, je ne peux finir ces remerciements sans penser à mes deux familles. À família Afonso, obrigada Maria e Manuel d'avoir été là, un peu par la force des choses ; « a minha casa é tua casa », je n'irais pas jusque là mais on est bien chez vous ! Obrigada também meus « novos irmãos » Yohann e Mélissa, votre présence m'a fait du bien (e viva o Porto !). À Damien, meu querido, tout simplement, merci d'avoir été là et merci d'être là, e obrigada pelo apoio continuo, amo-te... Un immense merci à mes grands-parents ainsi qu'à mon cher parrain, Carole, Tony et Lucy pour leur soutien et leur présence tout au long de ce parcours universitaire (et qui voit Molène...). À ma sœur adorée, merci beaucoup de ton soutien, de ta présence, pour la remotivation, et félicitations pour ton Master ! Pour finir, merci pour tout à mes parents, je vous dédie ce travail.

Abréviations

adt	azadithiolate
bdt	benzène-1,2-dithiolate
Bn	benzyle
BPS	bathophénanthrolinedisulfonate
d	doublet (RMN)
DAPTA	3,7-diacétyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane
DMF	N,N-diméthylformamide
dmpdt	2,2-diméthyl-1,3-propanedithiolate
dmpe	1,2- bis(diméthylphosphino)éthane
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
dppm	1,2-bis(diphénylphosphino)méthane
dppv	<i>cis</i> -1,2- bis(diphénylphosphino)éthylène
DRX	diffraction par rayons X
edt	éthanedithiolate
HOMO	orbitale moléculaire la plus haute occupée
l_{Me}	1,3-diméthylimidazol-2-ylidène
iPr	isopropyle
IR	infrarouge
kDa	kilodalton
LUMO	orbitale moléculaire la plus basse vacante
m	multiplet (RMN)
ν_{CO}	fréquence de vibration des ligands CO en cm ⁻¹ (IR)
NHE	électrode normale à hydrogène
Ph	phényle
phen	1,10-phénanthroline
pd_t	propanedithiolate
P^{Ph}₂N^{Ph}₂	1,3,5,7-tétraphényl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane
PTA	1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane
qt	quintuplet (RMN)
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	singulet (RMN)
SHE	électrode standard à hydrogène
t	triplet (RMN)
TA	température ambiante
THF	tétrahydrofurane
TON	nombre de turnover
UV	ultraviolet

Sommaire

Introduction générale	13
Chapitre 1 : Hydrogénases et modèles des hydrogénases [Fe-Fe]	19
1. Introduction	21
2. Les différentes classes d'hydrogénases	21
2.1. Les hydrogénases [Fe] ou Hmd.....	22
2.2. Les hydrogénases [NiFe]	24
2.3. Les hydrogénases [FeFe]	25
3. Différents modèles des sites actifs des hydrogénases [FeFe]	28
3.1. Complexes hexacarbonylés dinucléaires du fer [Fe ₂ (CO) ₆ (μ-dithiolate)]	29
3.2. Complexes substitués [Fe ₂ (CO) _{6-x} L _x (μ-dithiolate)]	34
3.2.1. Complexes isocyanure	35
3.2.2. Complexes substitués avec des phosphines et des diphosphines	35
3.2.3. Complexes substitués avec des ligands carbéniques N-hétérocycliques (NHC)	41
4. Conclusion	42
5. Bibliographie.....	43
Chapitre 2 : Etude électrochimique de complexes phénanthroline	
[Fe₂(CO)₄(κ²-phen^R)(μ-dithiolate)]	49
1. Introduction	51
2. Complexes difer hydrosolubles.....	52
3. Synthèse des complexes [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -phen ^R)(μ-dithiolate)] (1-3)	55
4. Etude électrochimique des complexes [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -phen)(μ-pdt)] (1) et [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -phen)(μ-{SCH ₂ }) ₂ NiPr)] (2) en l'absence d'acide	57
4.1. Etude électrochimique de la réduction des complexes 1-2 sous atmosphère inerte.....	58
4.2. Etude électrochimique de la réduction des complexes 1-2 sous atmosphère CO	66
4.3. Etude électrochimique de l'oxydation des complexes 1-2	70
5. Réactivité des complexes 1-3 en présence de protons.....	74
6. Etude électrochimique des complexes [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -phen)(μ-pdt)] (1) et [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -phen)(μ-(μ-SCH ₂) ₂ NiPr))] (2) en présence d'acide	76
7. Etude électrochimique en milieu aqueux du complexe [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -BPS)(μ-pdt)] (3).....	83
8. Conclusion	85
9. Partie expérimentale.....	86
10. Bibliographie.....	89
Chapitre 3 : Synthèse et étude de complexes trinuécléaires du fer	

[Fe₃(CO)₅(κ²-dppe)(μ-dithiolate)₂]	93
1. Introduction	95
2. Synthèse et caractérisation des complexes trinucéaires	
[Fe ₃ (CO) ₅ (κ ² -dppe)(μ-pdt)(μ-xdt)] (x =p (4), x=a (5)).....	97
2.1 Synthèse des précurseurs [Fe(CO) ₂ (κ ² -dppe)(κ ² -pdt)] et [Fe ₂ (CO) ₆ (μ-xdt)].....	98
2.2. Réactions des complexes [Fe ₂ (CO) ₆ (μ-xdt)] avec [Fe(CO) ₂ (κ ² -dppe)(κ ² -pdt)] et caractérisation des complexes 4 et 5	101
3. Etude électrochimique du dérivé [Fe ₃ (CO) ₅ (κ ² -dppe)(μ-pdt) ₂] (4).....	114
4. Protonation du complexe [Fe ₃ (CO) ₅ (κ ² -dppe)(μ-pdt) ₂] (4) et étude de son comportement électrochimique en milieu acide.....	117
4.1. Etude du complexe [Fe ₃ (CO) ₅ (κ ² -dppe)(μ-pdt) ₂] (4) en présence d'acide.....	117
4.2. Etude électrochimique du dérivé [Fe ₃ (CO) ₅ (κ ² -dppe)(μ-pdt) ₂] (4) en présence d'acide	120
5. Tentative de synthèse d'un complexe trinucéaire hétérométallique {NiFe ₂ }	123
6. Conclusion	124
7. Partie expérimentale.....	125
8. Bibliographie.....	130

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation d'un complexe dinucéaire du fer azadithiolate comportant une diphosphine (PPhCH₂NRCH₂)₂	133
1. Introduction	135
2. Synthèse et caractérisation du complexe [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -P ^{Ph} ₂ N ^{Ph} ₂)(μ-{SCH ₂ }) ₂ NiPr)] (6).....	136
3. Etude préliminaire de la réactivité du complexe [Fe ₂ (CO) ₄ (κ ² -P ^{Ph} ₂ N ^{Ph} ₂)(μ-{SCH ₂ }) ₂ NiPr)] (6)	142
4. Conclusion	143
5. Partie expérimentale.....	143
6. Bibliographie.....	145

Conclusion générale	147
----------------------------------	-----

Annexes	151
----------------------	-----

1. Méthodes et matériels	153
2. Données cristallographiques	156

Introduction générale

Depuis le XIX^{ème} siècle et sa révolution industrielle, la consommation d'énergie au niveau mondial n'a cessé d'augmenter. Entre 1990 et 2008, elle s'est accrue de 40 % et approchait les dix millions de tonnes d'équivalent pétrole en 2012. Cette consommation d'énergie, toujours en augmentation, a permis le développement de nos sociétés mais n'est pas sans conséquence. Non seulement elle s'accompagne, entre autres, d'émissions de dioxyde de carbone, engendrées par la combustion de matières fossiles, telles que le charbon ou le pétrole, mais en plus elle entraîne la raréfaction d'année en année des réserves d'énergies fossiles, leur consommation étant plus rapide que leur vitesse de création naturelle.

C'est en réponse au premier choc pétrolier de 1973 que les premières réflexions pour diversifier les sources d'énergie ont été menées et actuellement, le développement de nouvelles énergies, dites durables, est un enjeu majeur. Ces énergies alternatives se doivent d'être capables de se substituer aux énergies fossiles, tout en ayant un impact nul ou du moins amoindri sur l'environnement. Plusieurs options existent déjà pour suppléer les combustibles fossiles et diversifier les modes de production d'énergie, comme l'énergie solaire, l'énergie éolienne, etc. En tant que vecteur d'énergie, le dihydrogène est une énergie prometteuse : il est inépuisable et son utilisation n'émet que de l'eau. De plus, sa combustion libère plus d'énergie thermique que celle de nombreux combustibles, tels le butane ou l'essence.¹

Cependant, plusieurs inconvénients sont assignés au dihydrogène, liés à son transport et à son stockage² mais aussi à sa production, car produire du dihydrogène exige beaucoup d'énergie. En effet, aujourd'hui, les principales voies pour la production de H₂ sont le vaporeformage ou l'oxydation d'hydrocarbures et la décomposition de l'eau par électrolyse, mais ces méthodes ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue écologique et économique. D'une part, utiliser des hydrocarbures n'est pas conciliable avec la notion de développement durable, un des produits formés au cours du vaporeformage est le dioxyde de carbone. D'autre part, les cellules qui permettent de produire du H₂ par électrolyse de l'eau, tout comme celles permettant de consommer ce dihydrogène dans des piles à combustibles sont constituées d'électrodes en platine, un métal rare sur Terre et donc coûteux, ce qui exclut une utilisation massive au niveau mondial.

Depuis de nombreuses années, il y a dans la littérature beaucoup de complexes organométalliques qui ont été décrits comme capables de catalyser la réduction de protons en dihydrogène. Mais pour un bon nombre d'entre eux, ces complexes sont à base de métaux nobles, tels que le rhodium,³ le ruthénium⁴ ou le palladium.⁵

Par ailleurs, il existe dans la Nature des métalloenzymes, les hydrogénases, capables de catalyser à la fois la production et l'oxydation du dihydrogène selon l'équation suivante :



Ces hydrogénases sont intéressantes car la résolution de leurs structures a révélé que leurs sites actifs sont constitués de fer et de nickel, des métaux abondants sur Terre.⁶ Cependant, il est difficile d'obtenir ces enzymes en grande quantité pour les utiliser dans des dispositifs applicatifs, de plus elles sont instables en dehors de leurs milieux naturels. Ces problèmes (prix des métaux nobles, instabilité des enzymes hors de leurs milieux) ont conduit à considérer la conception de catalyseurs moléculaires à partir de métaux comme le cobalt, le nickel ou encore le fer.⁷

Depuis la détermination de la structure du site actif des hydrogénases [FeFe], appelé le cluster H,⁸ la chimie de complexes dinucléaires du fer, modèles de ce site, a été fortement développée dans le but de comprendre son fonctionnement et d'élaborer des complexes ayant une efficacité pour la réduction catalytique des protons en dihydrogène semblable à celle des enzymes hydrogénases.⁷

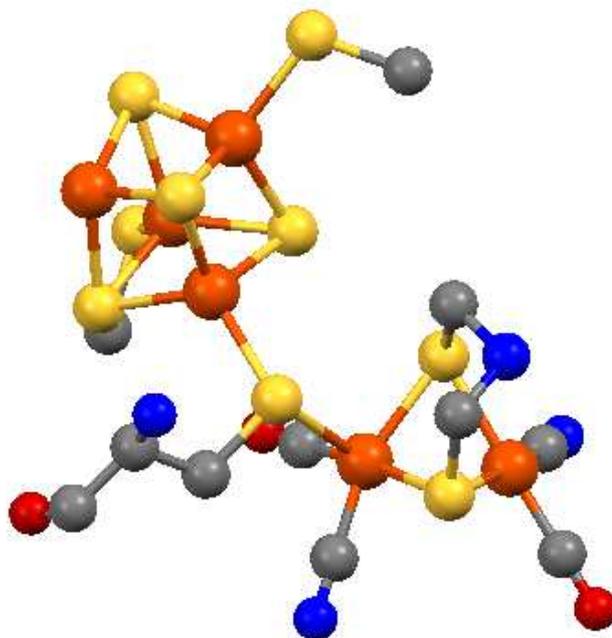


Figure 1. Cluster H de l'hydrogénase [FeFe] isolée de *Desulfovibrio desulfuricans*.⁸

Les travaux décrits dans ce mémoire de thèse ont eu pour objectif de poursuivre les travaux entrepris dans le laboratoire⁹ concernant l'utilisation de ligands chélatants dans des complexes dinucléaires du fer inspirés par le site actif de l'hydrogénase [FeFe] et sont une contribution au développement et à la description de la chimie de tels dérivés.

Le premier chapitre, bibliographique, présente, de façon non exhaustive, les principaux types d'hydrogénases et de complexes dinucléaires du fer qui ont été étudiés au cours de ces quinze dernières années en vue de mimer le cluster H. Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont présentés en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude de complexes difer comportant un ligand phénanthroline qui s'inscrit dans la continuité de travaux développés au cours de la thèse du Dr P.-Y. Orain.¹⁰ En particulier, la possibilité d'obtenir des dérivés hydrosolubles a été explorée. Le deuxième chapitre concerne la synthèse et l'étude spectroscopique de complexes trinucéaires du fer, parfois obtenus comme produits secondaires lors de synthèses de dérivés du fer, et pour lesquels nous avons développé des préparations plus systématiques. Le dernier chapitre présente les résultats préliminaires d'une étude au cours de laquelle nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un complexe dinucléaire du fer combinant un pont azadithiolate et une diphosphine fonctionnalisée avec des groupements amine.

Bibliographie

- (1) Guibet, J.-C.; Faure, E.; Lévy, R. H. *Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement*, Technip Eds., **1997**, 830 p.
- (2) *Clefs*, **2005**, 50-51.
- (3) MacQueen, D. B.; Petersen, J. D. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2313–2320.
- (4) Justice, A. K.; Linck, R. C.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13214–13215.
- (5) Rau, S.; Schäfer, B.; Gleich, D.; Anders, E.; Rudolph, M.; Friedrich, M.; Görls, H.; Henry, W.; Vos, J. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6215–6218.
- (6) Tard, C.; Pickett, C. *J. Chem. Rev.* **2009**, 109, 2245–2274.
- (7) Weigand, W.; Schollhammer, P. *Bioinspired Catalysis, Metal-Sulfur Complexes.*, Wiley-VCH (Eds), Weinheim, **2015**, 417 p.
- (8) Nicolet, Y. ; Piras, C. ; Legrand, P. ; Hatchikian, C. E. ; Fontecilla-Camps, J. C. *Structure* **1999**, 7, 13–23.
- (9) (a) Capon, J.F. ; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y. ; Schollhammer, P. ; Talarmin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4671-4681; (b) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1476-1494.
- (10) Orain, P.-Y., Thèse de Doctorat, **2009**, Université de Bretagne Occidentale

Chapitre 1

Hydrogénases et modèles des hydrogénases [Fe-Fe]

1. Introduction

Les hydrogénases sont des métalloenzymes capables de produire et de consommer de façon catalytique le dihydrogène. Ces enzymes, connues depuis les années 1930,¹ possèdent des sites actifs de nature organométallique et sont classées en fonction de leurs contenus métalliques. L'intérêt pour les hydrogénases s'est accru ces quinze dernières années, depuis que leurs structures ont été déterminées, en raison de l'apport que pourrait avoir la compréhension de leur fonctionnement ainsi que la possibilité de développer des électrocatalyseurs bioinspirés par leurs sites actifs, dans le contexte actuel de transition énergétique et du développement d'une « économie de l'hydrogène ». L'objectif de ce chapitre est de proposer un rapide aperçu des différentes classes d'hydrogénases et des principaux types de molécules qui ont été conçues pour modéliser le site actif des hydrogénases [FeFe].

2. Les différentes classes d'hydrogénases

Les hydrogénases sont réparties en trois classes, selon la nature des métaux se trouvant sur leurs sites actifs.² Il y a, d'une part, les hydrogénases [NiFe] et les hydrogénases [FeFe], deux classes qui regroupent la majorité des hydrogénases connues ; ces enzymes possèdent des clusters composés de fer et de soufre et sont capables de catalyser la réduction des protons en dihydrogène et de façon réversible selon la réaction suivante :



D'autre part, il existe une troisième classe d'hydrogénases, les hydrogénases sans cluster FeS longtemps appelées les hydrogénases sans métal, actuellement nommées les hydrogénases [Fe] (ou Hmd) après la mise en évidence d'un site actif comportant un centre métallique. Cette classe d'enzyme ne catalyse pas la conversion réversible de H^+ en H_2 .³

Que ce soit dans les hydrogénases [NiFe] ou les hydrogénases [FeFe], il faut noter la présence de clusters [4Fe4S], qui ne font pas partie à proprement parler du site actif mais par lesquels transitent les électrons nécessaires pour la production de dihydrogène ainsi que la présence de canaux qui permettent aux différents substrats (dihydrogène, protons) de circuler, à travers l'environnement protéique, du milieu biologique vers le site actif.⁴⁻⁶

Les deux principales classes d'hydrogénases diffèrent l'une de l'autre par rapport à leurs modes de fonctionnement : les hydrogénases [NiFe] sont plutôt impliquées dans la consommation de dihydrogène alors que les hydrogénases [FeFe] le sont dans sa production. De plus, les hydrogénases [NiFe] sont moins sensibles à l'oxygène et au monoxyde de carbone que les hydrogénases [FeFe], mais elles sont moins efficaces en catalyse (tableau 1).^{7,8}

	Hydrogénases [NiFe]	Hydrogénases [FeFe]
Production de H₂	700	6000-9000
consommation de H₂	700	28000

Tableau 1 : Activités catalytiques des hydrogénases [NiFe] et [FeFe] exprimées en molécules de H₂ par seconde par molécule de catalyseurs à 30°C.⁸

2.1. Les hydrogénases [Fe] ou Hmd

Les hydrogénases Hmd (H₂-forming methylenetetrahydromethanopterin dehydrogenase) se différencient des autres classes d'hydrogénases par leurs modes de fonctionnement. Elles ne produisent pas de dihydrogène mais catalysent en sa présence la réduction réversible de la N⁵,N¹⁰-méthényltétrahydréméthanoptérine (méthényl-H₄MPT⁺) en N⁵,N¹⁰-méthylènetétrahydréméthanoptérine (méthylène-H₄MPT) (Schéma 1), qui est une étape intermédiaire dans la réaction de réduction du dioxyde de carbone en méthane ; cette réduction se fait au faible potentiel $E^{0'} = 0,390 \text{ V}$.⁹

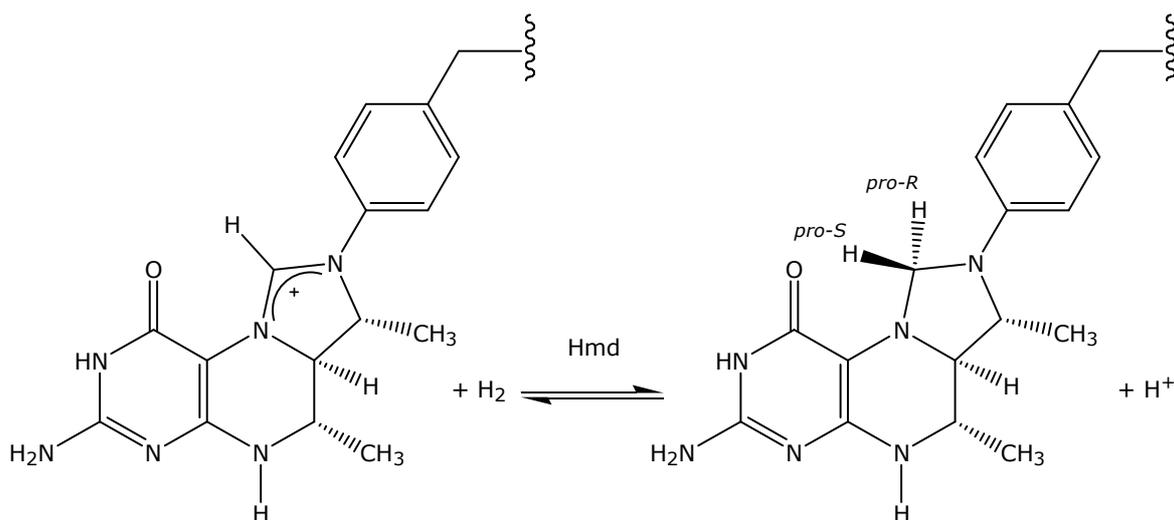


Schéma 1 : Réduction par le dihydrogène de méthényl-H₄MPT⁺ en méthylène-H₄MPT

Ces enzymes ne sont présentes que dans quelques archéobactéries méthanogènes (*Methanobacterium thermoautotrophicum* ou *Methanothermobacter marburgensis*), qui couplent l'oxydation de H₂ avec la réduction de CO₂ afin d'obtenir l'énergie nécessaire à leur croissance. Récemment, la présence d'un cofacteur métallique a été mise en évidence.^{10,11} Il est constitué d'un atome de fer, dans l'état d'oxydation +II, qui est dans un environnement octaédrique, lié à deux ligands carbonyle, un atome de soufre d'une cystéine, l'atome d'azote d'un résidu pyridinol et un groupement carboxylate. Un sixième ligand, qui n'a pas encore été identifié définitivement, serait une molécule d'eau dont la labilité permettrait potentiellement de libérer un site de coordination (Schéma 2).^{12,13}

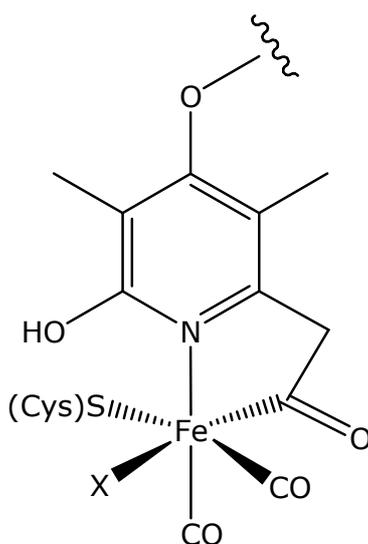


Schéma 2 : Site actif de l'hydrogénase [Fe]

2.2. Les hydrogénases [NiFe]

Le premier article, dans lequel l'existence d'une hydrogénase contenant un atome de nickel au sein de son squelette est mentionnée, a été publié en 1981.¹⁴ Depuis, plusieurs de ces hydrogénases ont été étudiées par cristallographie, et les structures (Figure 1) de ces enzymes, présentes entre autres dans le périplasma de certaines bactéries sulfato-réductrices, ont été publiées et ont montré la présence d'un atome de fer en plus de l'atome de nickel dans le site actif.¹⁵⁻¹⁸

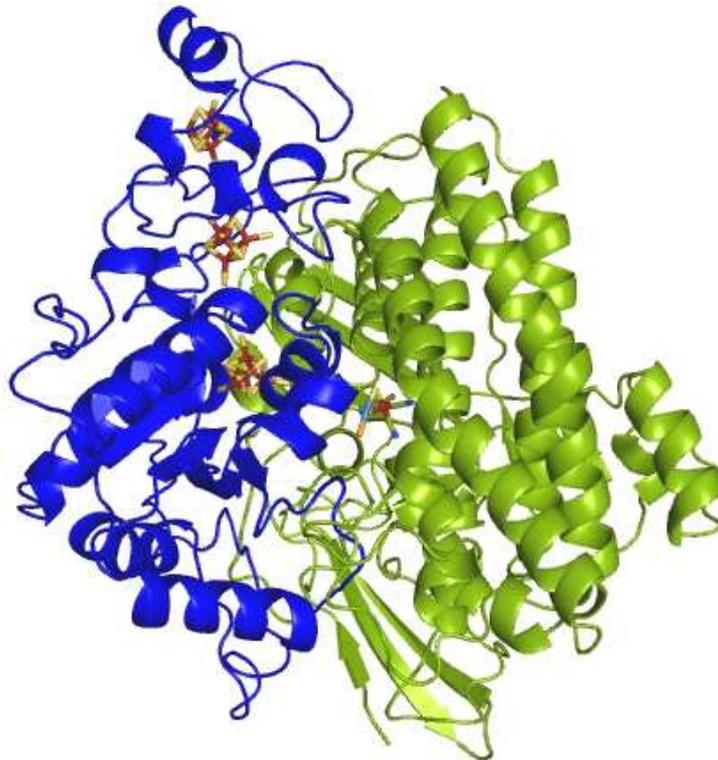


Figure 1 : Structure de l'hydrogénase [NiFe]

Ces enzymes sont essentiellement engagées dans la consommation du dihydrogène, elles oxydent le dihydrogène en protons et en électrons.¹⁹ Leur site actif (Schéma 3), enfoui à l'intérieur de la protéine dans une poche hydrophobe, peut-être décrit comme un système hétéro-bimétallique dans lequel un atome de nickel est lié à quatre groupements cystéine dont deux d'entre eux pontent, par l'intermédiaire d'un atome de soufre, les atomes de fer et de nickel. La sphère de coordination du fer est complétée par un groupement carbonyle et

deux ligands cyanure.^{8,20,21} La nature du troisième ligand pontant semble varier selon l'état redox de l'enzyme (oxo, hydrure).^{22,23}

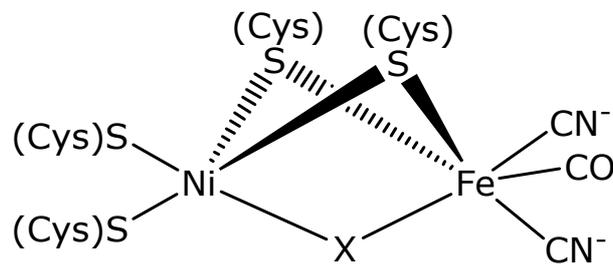


Schéma 3 : Site actif des hydrogénases [NiFe] avec X = OH⁻, OOH⁻, H⁻ selon l'état d'oxydation de l'enzyme

2.3. Les hydrogénases [FeFe]

Contrairement aux hydrogénases [NiFe], les hydrogénases [FeFe] sont plus impliquées dans la production de dihydrogène que dans sa consommation.⁷ Pour ces hydrogénases, des structures ont été décrites à partir de plusieurs bactéries dont par exemple la bactérie sulfato-réductrice *Desulfovibrio vulgaris* et la bactérie fermentaire *Clostridium pasteurianum*. L'hydrogénase extraite de *Desulfovibrio vulgaris* est composée de deux sous-unités de masses respectives 46 kDa et 10 kDa, contrairement à l'hydrogénase issue de *Clostridium pasteurianum* qui, elle, n'est constituée que d'une sous-unité, de masse 60 kDa. Ces deux enzymes ont des similitudes structurales : trois clusters [4Fe4S] sont présents au sein de chaque structure, dont l'un est lié de façon covalente, via un atome de soufre d'une cystéine, à l'un des atomes de fer d'une sous-unité bimétallique comprenant deux atomes de fer (Figure 2).³

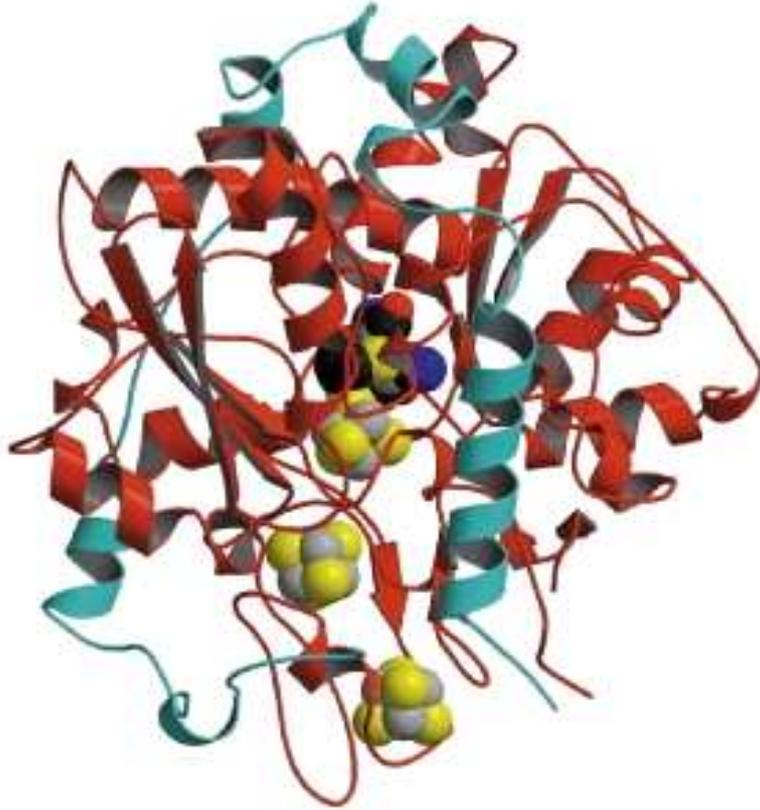


Figure 2 : Structure de l'hydrogénase [FeFe] de *Desulfovibrio desulfuricans*

Les deux atomes de fer sont pontés par un ligand dithiolate et leur sphère de coordination est complétée par la présence de deux ligands cyanure et de trois ligands carbonyle, dont l'un occupe une position pontée (Schéma 4).²⁴⁻²⁷

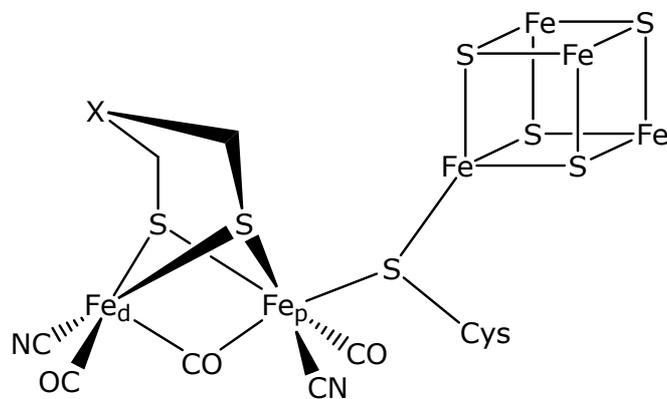


Schéma 4 : Vue schématique du Cluster H des hydrogénases [FeFe] (avec X = CH₂, NH, O)

La nature exacte de l'atome (ou groupement) X du pont dithiolate (Schéma 4) n'a pas été décrite avec certitude. Cependant la présence d'une fonction amine est privilégiée pour des raisons mécanistiques^{25,28} et sur la base d'analyses spectroscopiques.²⁹ Des travaux récents, concernant la reconstitution d'enzymes artificielles à l'aide de complexes, inspirés du cluster H, possédant différents ponts dithiolate se distinguant par la nature du groupement central du pont dithiolate (X = CH₂, NH₂ ou O) ont révélé que seul le système obtenu avec la fonction amine était actif vis-à-vis de la réduction des protons en H₂, confortant ainsi fortement l'hypothèse d'un pont dithiolate fonctionnalisé par un groupement NH₂.³⁰

Par ailleurs, une des caractéristiques importantes de ce site actif est la conformation particulière qu'adopte l'atome de fer distal (Fe_d) induisant la présence d'un site de coordination libre.

Différentes hypothèses concernant le fonctionnement de ce site actif ont été proposées.³¹

Le mécanisme qui semble actuellement le plus pertinent (Schéma 5), au vu des résultats obtenus ces dernières années, met en jeu un site actif possédant une fonction amine jouant le rôle de base relais (favorisant le couplage entre un proton et un hydrure mais permettant également la rupture hétérolytique de H₂) et impliquant les deux états redox catalytiquement actifs : H_{ox} (Fe^IFe^{II}) et H_{red} (Fe^IFe^I).

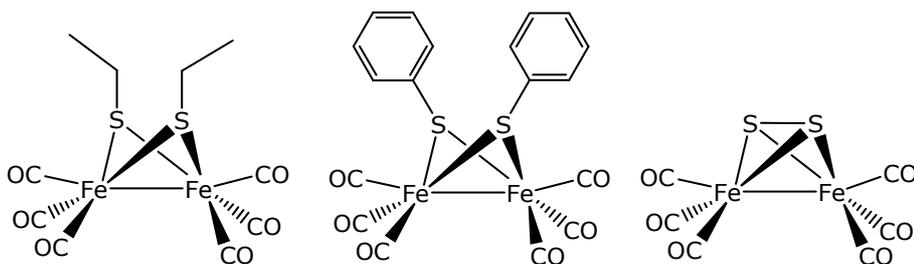


Schéma 6 : Premiers complexes hexacarbonylés dinucléaires du fer connus.

3.1. Complexes hexacarbonylés dinucléaires du fer $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dithiolate})]$

La synthèse de complexes hexacarbonylés dinucléaires du fer peut-être réalisée selon deux voies de synthèse décrites dans la littérature et illustrée avec le pont propanedithiolate (pdt) dans le schéma 7.^{45,46} La première voie (Schéma 7, voie (1)) est réalisée à partir d'un précurseur dinucléaire hexacarbonylé à pont disulfure dont la réduction par $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ permet d'obtenir un dianion qui peut ensuite être alkylé par action d'halogénure d'alkyle.⁴⁵ La seconde (Schéma 7, voie (2)) met en œuvre une réaction d'addition oxydante du propanedithiol avec le cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.⁴⁶

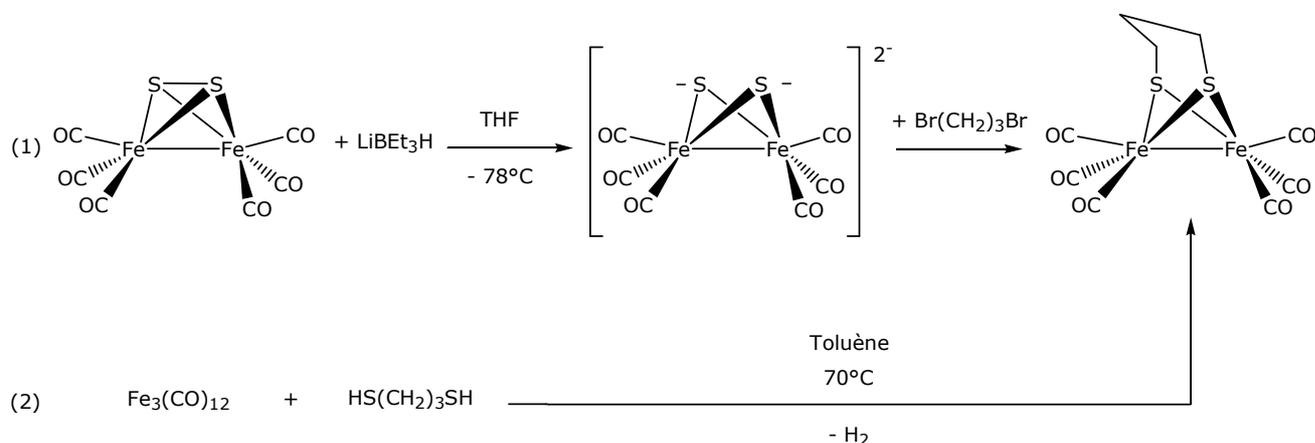


Schéma 7 : Voies de synthèse du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$

La structure du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ a été comparée à celle du site actif de l'enzyme (Figure 3). La correspondance entre les deux structures est notable. Elles diffèrent par la distance fer-fer qui est légèrement plus petite pour le complexe synthétisé que pour

l'enzyme (différence de 0,1 Å), ainsi qu'une légère déviation de la chaîne alkylée située entre les deux atomes de soufre du pont dithiolate.⁴⁷

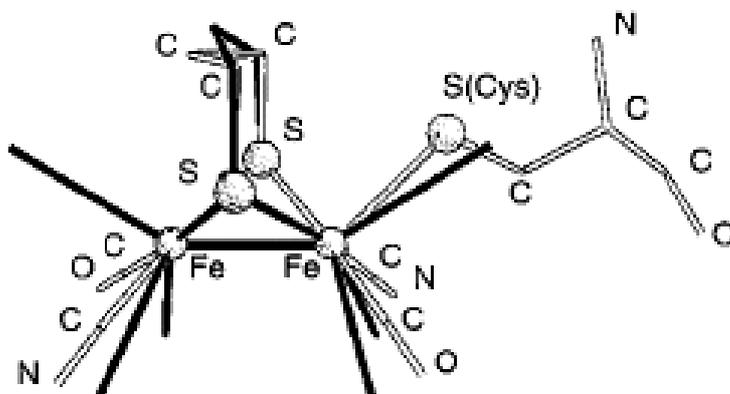


Figure 3 : Superposition des structures du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ et du site difer de l'enzyme *Desulfovibrio desulfuricans*.⁴⁷

Deux processus dynamiques sont observés dans ce type de complexes. Un premier phénomène est associé à la non-rigidité du métallacycle FeS_2C_3 qui peut adopter une conformation chaise ou bateau (Schéma 8) et conduit à deux orientations possibles du pont propanedithiol.

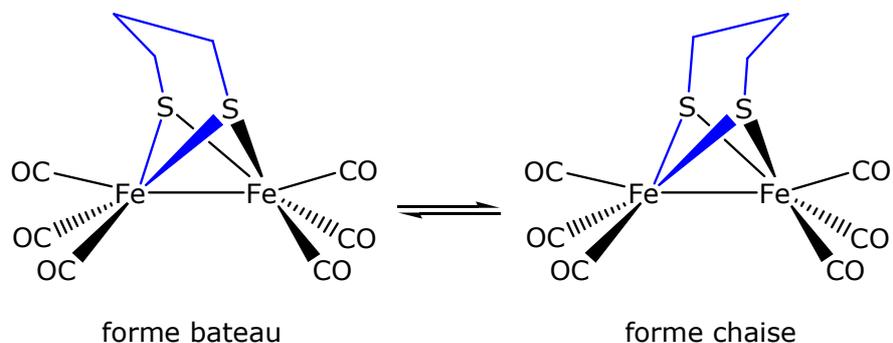


Schéma 8 : Conformations bateau et chaise pour le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$

Le second phénomène dynamique concerne les ligands carbonyle portés par un même atome de fer qui peuvent échanger leurs positions respectives, basale (en bleu sur le schéma 9) et apicale (en rouge sur le schéma 9).⁴⁸

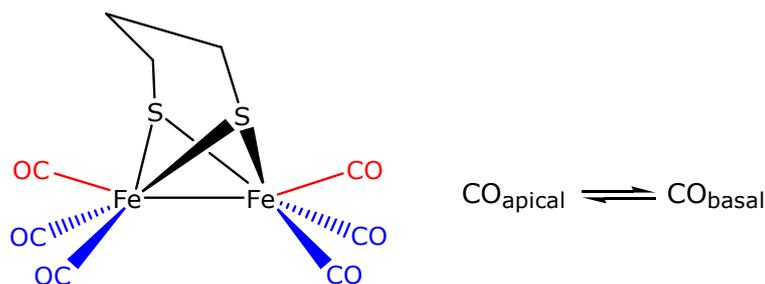


Schéma 9 : Positions basale et apicale des ligands carbonyle

Le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-ptd})]$, bien que structuralement proche du site actif des hydrogénases $[\text{FeFe}]$, est peu efficace pour la catalyse de réduction de protons. A la suite de ces premiers travaux concernant des complexes à pont propane dithiolate, d'autres composés hexacarbonylés ont été synthétisés avec différents ponts dithiolate fonctionnalisés (azadithiolate, oxadithiolate, thiadithiolate).

Plusieurs voies de synthèse ont été développées afin d'obtenir des complexes difer carbonylés avec un hétéroatome en tête de pont. Les complexes azadithiolate peuvent être obtenus selon deux voies : soit en réduisant le précurseur $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2)]$ à l'aide de LiBEt_3H et en faisant réagir le produit résultant avec une chloroamine de formule générale $\text{RN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (voie (1), Schéma 10),⁴⁹ soit par condensation de formaldéhyde avec une amine suivie de l'ajout du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SH})_2]$ (voie (2), Schéma 10).⁵⁰⁻⁵¹

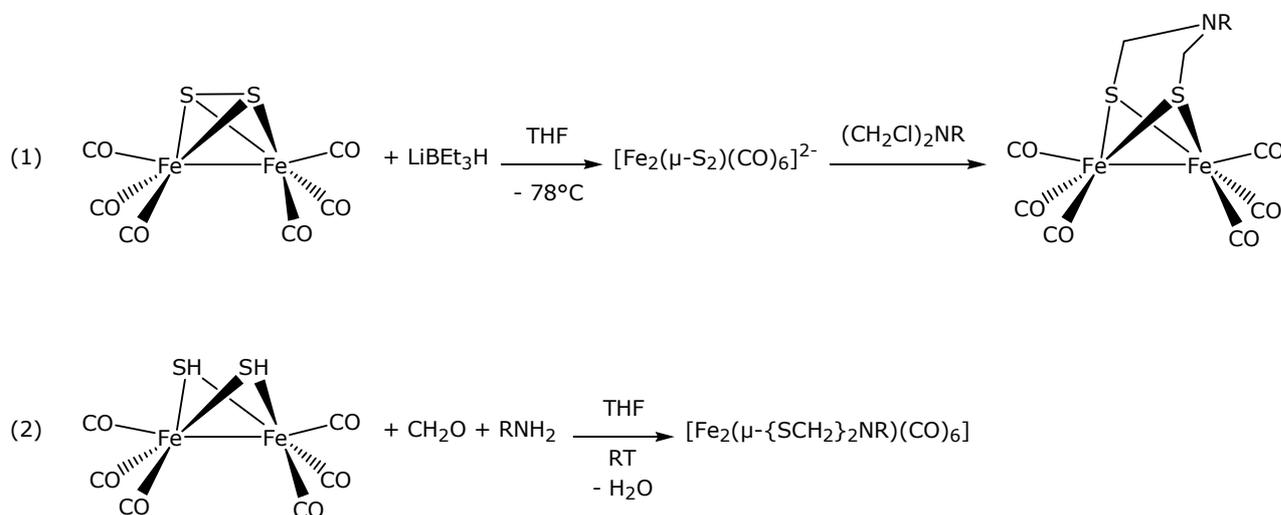
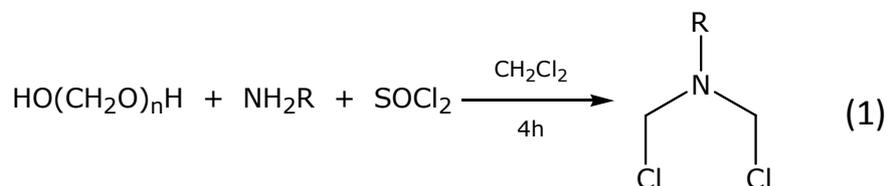


Schéma 10 : Voies de synthèse des complexes azadithiolate $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-adt})]$

La chloroamine N,N-di(chlorométhyl)-2-amine est synthétisée, selon l'équation (1) ci-dessous, par réaction d'une amine primaire avec du paraformaldéhyde, suivi d'un ajout de chlorure de thionyle.^{50b}



En suivant la voie (1) décrite pour les dérivés azadithiolate, il est également possible de synthétiser des complexes oxadithiolate, en remplaçant la chloroamine par un bis(chloroalkyle)éther.⁵² Il est aussi possible de synthétiser ces dérivés à partir du précurseur $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SH})_2]$, selon la voie (2) présentée ci-dessous (Schéma 11).

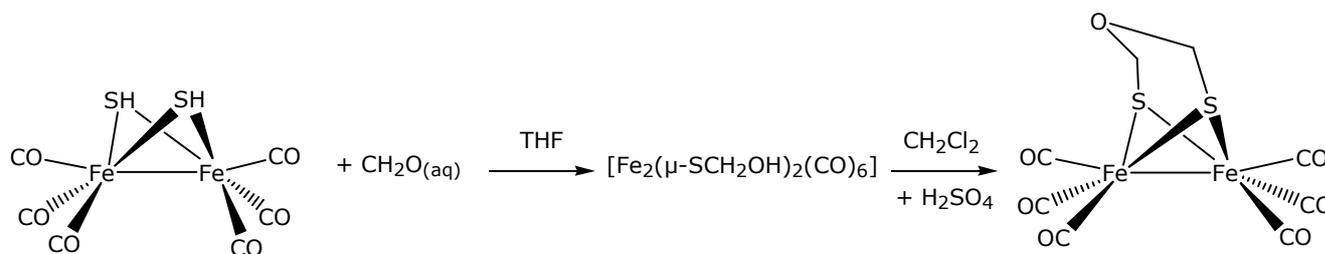


Schéma 11 : Voie de synthèse du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}(\text{SCH}_2)_2\text{O})]$

L'introduction d'un atome de soufre en tête de pont est également réalisable par addition oxydante de 1,2,4-trithiolane sur les précurseurs $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ou bien $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (Schéma 12).^{53,54}

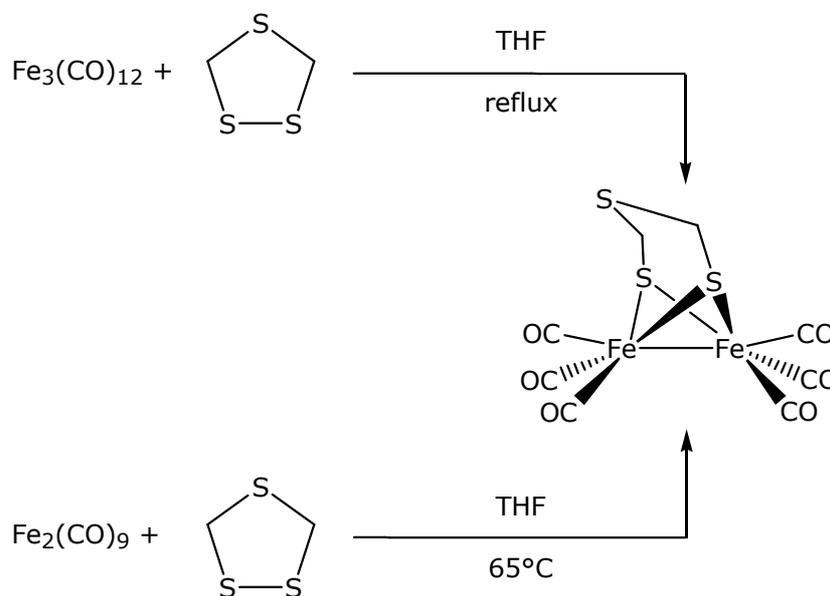


Schéma 12 : Voies de synthèse de complexes thiadithiolate

Les ponts thiolate peuvent également être fonctionnalisés en vue de greffer un groupement photosensible (Schéma 13)^{55,56} ou bien de greffer les systèmes difer sur une surface pour, par exemple, obtenir une électrode modifiée (Schéma 14).⁵⁷

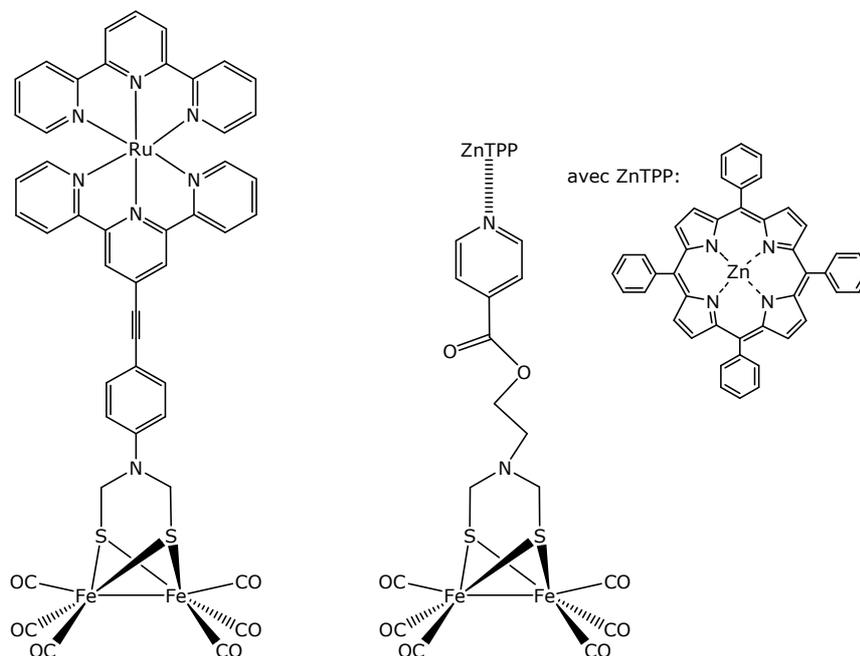


Schéma 13 : Exemples de complexes difer avec un groupement photosensible^{55,56}

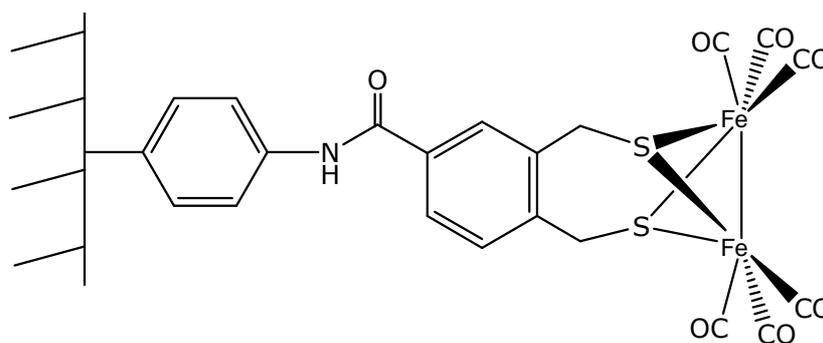


Schéma 14 : Exemple d'un complexe difer greffé sur une électrode de carbone vitreux⁵⁷

D'une façon générale, les études de la protonation de ces espèces hexacarbonylées, de formule générale $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{R})]$, ont révélé qu'il fallait les réduire préalablement pour pouvoir les protoner et induire un processus catalytique, ou bien utiliser des acides particulièrement forts.⁵⁸ Par ailleurs, la plupart de ces dérivés se sont révélés peu actifs en catalyse de réduction des protons.^{53,59-61} Pour ces raisons de nombreuses études

concernant des dérivés dans lesquels un ou plusieurs groupements carbonyle sont substitués par de meilleurs ligands σ -donneurs, ont été développées afin d'augmenter la basicité du site difer même si cela rend le système plus difficile à réduire.

On peut noter, par ailleurs, que l'unique complexe modélisant l'ensemble du cluster H a été décrit par Pickett *et al.* (Schéma 15).⁶²

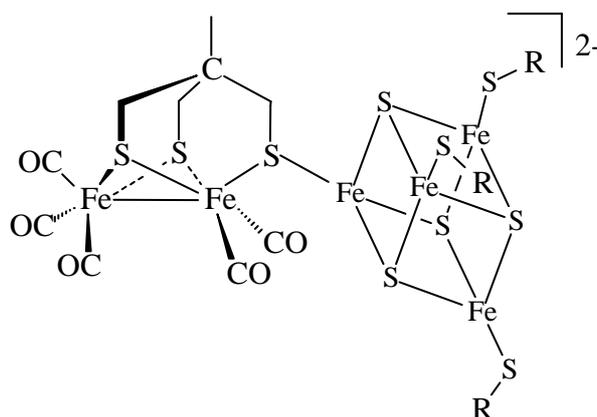


Schéma 15 : Représentation du complexe $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_3\{\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{S})_3)\}]^{2-}$, modèle du cluster H ⁶²

3.2. Complexes substitués $[\text{Fe}_2(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x(\mu\text{-dithiolate})]$

La synthèse de dérivés monosubstitués $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\mu\text{-S}_2\text{R})]$ et symétriquement disubstitués $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{L}_2(\mu\text{-S}_2\text{R})]$ est généralement facile à réaliser à partir des précurseurs hexacarbonylés $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{R})]$ en présence de ligands meilleurs σ -donneurs.

Cette réactivité a permis d'obtenir les premiers modèles structuraux dicyanés du site actif par réaction de cyanures avec le dérivé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ (Schéma 16).⁶³

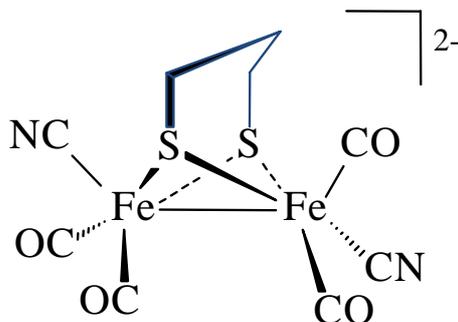


Schéma 16 : Complexe anionique dicyané

Comme cela a été indiqué précédemment, substituer un ou plusieurs ligands carbonyle par des ligands meilleurs donneurs d'électrons permet d'augmenter la basicité du site métallique. Cependant, même si le complexe dianionique $[\text{Fe}_2(\text{CN})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-pdt})]^{2-}$ se protone en présence d'acide et génère du dihydrogène, il se polymérise rapidement en un dérivé non actif en catalyse. Le caractère réducteur de ce complexe est probablement dû à la densité électronique présente sur le site difer suite à l'introduction de ligands cyanure à la place de groupements carbonyle.^{64,65} A la suite de ce résultat, de nombreuses études ont été faites en utilisant une grande variété de ligands.

3.2.1. Complexes isocyanure

Les ligands isocyanure sont isoélectroniques des groupements carbonyle et ils sont généralement considérés comme de meilleurs donneurs. Ils peuvent-être considérés également comme des substitués de remplacement des groupements cyanure du site actif.

La réaction des dérivés $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-edt})]$ et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ en présence d'un excès d'isocyanure de méthyle et d'un oxydant (ferricinium) conduit aux complexes originaux comportant sept ligands isocyanure, $[\text{Fe}_2(\text{CNMe})_7(\mu\text{-edt})]^{2+}$ et $[\text{Fe}_2(\text{CNMe})_7(\mu\text{-pdt})]^{2+}$ (Schéma 17).⁶⁶ En présence de 2 équivalents de *t*-BuNC, la substitution de deux ligands carbonyle dans le dérivé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ permet l'obtention de l'espèce disubstituée $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\textit{t}\text{-BuNC})_2(\mu\text{-pdt})]$ (Schéma 17). Les ligands isocyanure rendent le site difer plus basique que le précurseur hexacarbonylé et permettent sa protonation.⁶⁷

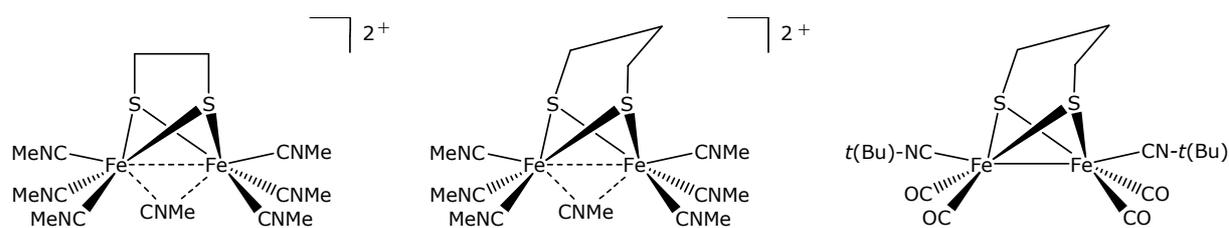


Schéma 17 : Complexes difer à ligands isocyanure

3.2.2. Complexes substitués avec des phosphines et des diphosphines

De nombreuses études portant sur la substitution des ligands carbonyle par des phosphines mono- et bi-dentates ont été réalisées. Les qualités électroniques de ces ligands

peuvent permettre d'induire et d'orienter, en milieu acide, la protonation sur le site difer. Leur utilisation a été choisie en vue d'éviter l'utilisation de cyanure. Dans les années 1970, les travaux de De Beer et Haines ont démontré que les complexes de type $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2]$ réagissent en présence de phosphines pour conduire à des dérivés mono- ou di-substitués dans lesquels les phosphines coordonnées peuvent adopter les positions basale ou apicale selon leurs qualités stériques et électroniques.^{68,69}

De nombreux complexes dinucléaires du fer mono- et di-substitués par des phosphines (Schéma 18) ont depuis été obtenus et leurs comportements en milieu acide ont été examinés.⁷⁰⁻⁷⁶

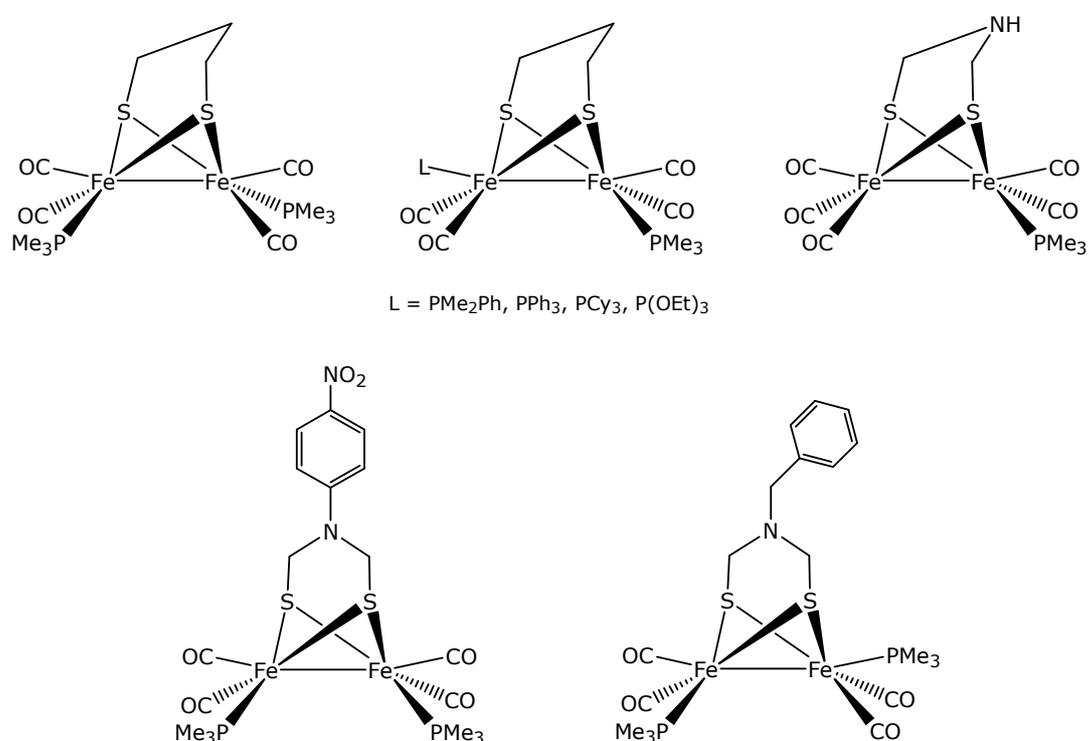


Schéma 18 : Exemples de complexes dinucléaires du fer mono- et di-substitués par des phosphines

Des complexes tétrasubstitués peuvent également être obtenus par photolyse en présence de PMe_3 (Schéma 19).⁷⁷ L'étude de leur protonation a révélé des processus de protonation complexes pouvant impliquer les atomes de soufre du pont dithiolate et a permis d'isoler des espèces cationiques, avec un hydruure terminal, stables alors que ce sont généralement les espèces hydruro pontées, thermodynamiquement stables, qui sont observées.

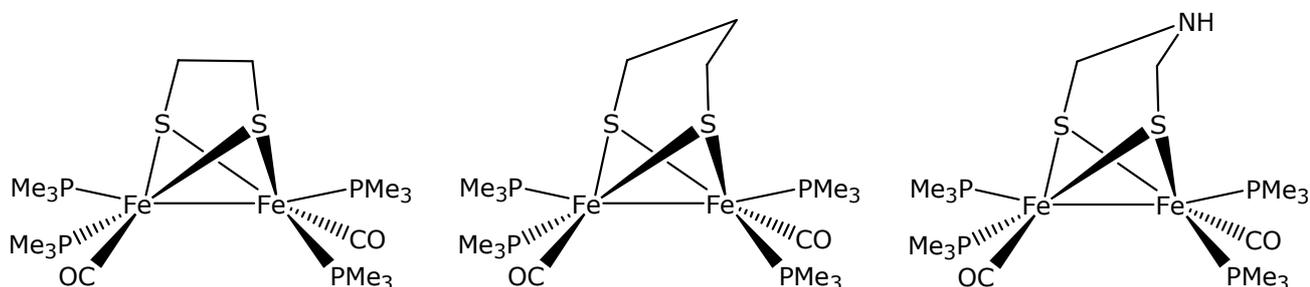


Schéma 19 : Complexes dinucléaires du fer tétrasubstitués par des phosphines

L'utilisation de diphosphines a été envisagée principalement pour bénéficier de leur effet chélate et obtenir des espèces dissymétriquement substituées sur un seul centre métallique qui ne sont pas accessibles en utilisant des ligands monodentates. En effet, des études théoriques ont montré qu'une telle substitution dissymétrique de deux groupements carbonyle par de meilleurs ligands σ -donneurs sur un même centre métallique pouvait stabiliser un état de transition dans lequel un des atomes de fer présenterait une conformation inversée stabilisée par la présence d'un groupement CO en position semi-pontée, comme cela est observé dans le site actif (Schéma 20).⁷⁸

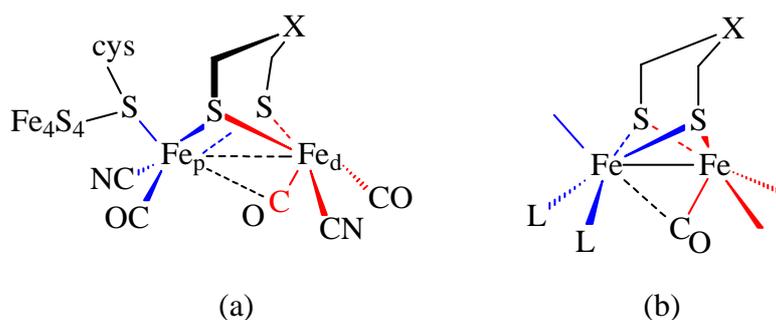


Schéma 20 : Vues du cluster H (a) et de la conformation inversée recherchée (b)

Cette conformation est proposée comme étant une des caractéristiques clés du cluster H, permettant de libérer un site de coordination pour l'activation ou la formation de H_2 entre le fer distal (Fe_d) et la fonction amine du pont dithiolate (Schéma 5, p 17).

Si les analyses structurales de complexes à valence mixte Fe(I)Fe(II), modèles du site actif dans son état H_{ox} , ont révélé que ces dérivés adoptaient, dans cet état redox, cette géométrie inversée,⁷⁹⁻⁸¹ jusqu'à très récemment,⁸² aucun exemple de dérivés neutres, du type $[Fe(CO)_{6-x}L_x(\mu-S_2R)]$, dans lequel les deux atomes de fer ont un état d'oxydation I, et qui peuvent-être considérés comme des modèles de la forme H_{red} du cluster H, n'a été décrit. Ces systèmes adoptent une conformation éclipsée.⁸³

Les diphosphines peuvent se coordiner de différentes façons : en mode monodentate ou chélatée sur un seul atome de fer, pontée entre les deux centres métalliques d'une seule entité bimétallique ou de deux entités bimétalliques (dimère de dimères). Comme cela a été précisé précédemment, le mode chélatant est donc le plus intéressant pour la modélisation du cluster H car il induit une dissymétrie qui peut permettre de stabiliser une conformation inversée comme celle observée dans le cluster H.

La réaction du complexe $[Fe_2(CO)_6(\mu-pdt)]$ avec la bis(diphénylphosphino)méthane (dppm), conduit à la formation des isomères disubstitués ponté $[Fe_2(CO)_6(\mu-dppm)(\mu-pdt)]$ (17) (Schéma 21) et chélaté $[Fe_2(CO)_6(\kappa^2-dppm)(\mu-pdt)]$.⁸⁴⁻⁸⁵ En présence de dppe (bis(diphénylphosphino)éthane) ou de dppp (bis(diphénylphosphino)propane) les complexes chélatés $[Fe_2(CO)_6(\kappa^2-diphosphine)(\mu-pdt)]$ (Schéma 21) sont observés, en solution, sous forme de deux isomères relatifs à la position de la diphosphine, basal-apical et dibasal.⁸⁶⁻⁸⁷ L'étude de la protonation du complexe $[Fe_2(CO)_6(\kappa^2-dppe)(\mu-pdt)]$ par RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P à basse température a permis de mettre en évidence la formation d'un intermédiaire cinétique dans lequel un hydrure se trouve en position terminale, alors que dans les mêmes conditions réactionnelles, la protonation d'espèces symétriquement disubstituées par des phosphines monodentates conduit à la formation de dérivés hydruro-pontés stables.⁸⁶ Bien que ces études aient révélé que la dissymétrie des complexes pouvait-être effectivement une des clés pour stabiliser un état de transition avec une conformation inversée, permettant ensuite d'induire la formation privilégiée d'une espèce hydrure terminal, modèle d'un des intermédiaires clés dans le fonctionnement du cluster H, l'instabilité à température ambiante de ces espèces n'a pas permis dans ces cas leur étude. En effet, à température ambiante, la plupart des complexes présentant un hydrure terminal s'isomérisent dans leur forme hydruro-pontée.

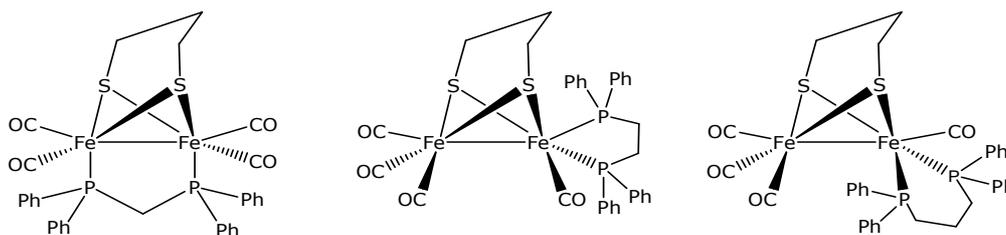


Schéma 21 : Complexes dinucléaires possédant une diphosphine en pont ou chélatée.

La protonation du complexe tétrasubstitué $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppv})_2(\mu\text{-pdt})]$ ($\text{dppv} = \text{cis-1,2-bis(diphénylphosphino)éthylène, cis-Ph}_2\text{PCH=CHPh}_2$) par HBF_4 conduit à la formation d'un hydrure terminal observable à température ambiante ($t_{1/2} \sim 10 \text{ min}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$).⁸⁸ La stabilisation de cette espèce est associée au ralentissement du processus d'isomérisation de l'espèce hydrure terminale en sa forme hydrure pontée en raison de la gêne stérique existant entre le pont propanedithiolate et les ligands diphosphine. La protonation de l'analogue à pont azadithiolate $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppv})_2(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NH})]$ a permis une avancée majeure dans le domaine de la modélisation structurale et fonctionnelle du site actif des hydrogénases $[\text{FeFe}]$. En effet, la protonation de ce dérivé (de géométrie éclipsée) conduit à une espèce dicationique doublement protonée, analogue d'un des intermédiaires-clés du processus biologique. Elle présente en effet dans une conformation inversée, une interaction $\text{H}\cdots\text{H}^+$ entre l'hydrure terminal et le proton du groupement ammonium du pont dithiolate (Figure 4).⁸⁹ Par ailleurs, les performances de ce complexe en tant que catalyseur de la réduction des protons ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) sont importantes ($k = 58\,000 \text{ s}^{-1}$), plus de 1000 fois supérieures à celles de complexes difère dithiolate classiques formant des hydrures pontés.^{83a,90,91}

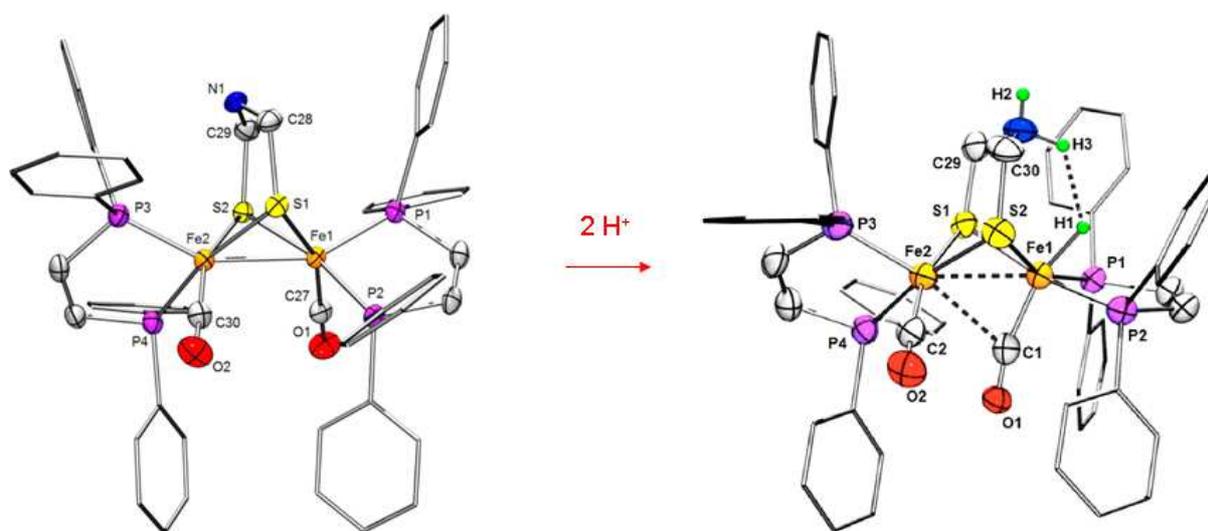


Figure 4. Structure du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppv})_2(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NH})]$ et du dication résultant de sa double protonation, $[(\text{H})\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppv})_2(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NH}_2)]^{2+}$.⁸⁹

Différentes voies susceptibles de favoriser une forme Fe(I)Fe(I) inversée, à l'image de H_{red} , continuent d'être explorées. L'encombrement du pont dithiolate conduit à des formes plus ou moins déformées du motif difère, mais pas à une inversion pyramidale au sens

habituel du terme.^{80,92} Les seuls exemples de systèmes Fe(I)Fe(I) présentant une véritable forme inversée, à l'état solide, décrits à ce jour sont les dérivés $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-dmpe})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NBn})]$ (Bn = CH_2Ph ; dmpe = diphénylphosphinométhane, $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$), synthétisé au laboratoire (Schéma 22)^{82a} et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppv})\{\mu\text{-}(\text{SCH}_2)_2\text{C}(\text{Et})_2\}]$.^{82b} Des études théoriques indiquent que la stabilisation de ces géométries résultent de la combinaison de trois facteurs : une interaction agostique, un pont dithiolate encombré et la dissymétrie de la molécule.

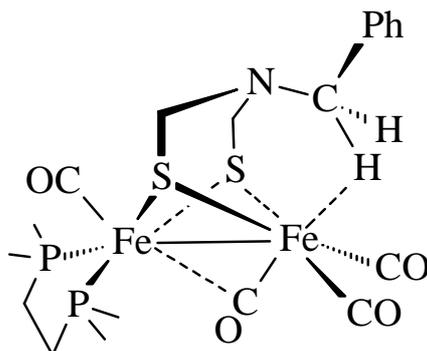


Schéma 22 : Structure du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-dmpe})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NBn})]$ à l'état solide

L'utilisation de diphosphines fonctionnalisées par un groupement amine est également un moyen d'introduire une base relais dans la seconde sphère de coordination des complexes dithiolate étudiés.⁹³ En s'inspirant de travaux de DuBois *et al.* concernant des complexes de fer et de nickel coordonnés par des diphosphines possédant des fonctions amines,⁹⁴ différents complexes difer possédant des diphosphines de formule générale $\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\}_2\text{NR}$ ont été synthétisés (Schéma 23). L'étude de ces complexes a permis de mettre en évidence le rôle effectif de base relais de la fonction amine, positionnée à proximité du site difer et permettant ainsi, comme dans le processus biologique, de capter un proton dans le milieu et de favoriser son transfert sur le centre bimétallique selon un processus de tautomérisation, puis selon la nature du groupement R porté par l'amine de se protoner à nouveau.^{95,96} A la différence du processus impliquant le cluster H, le proton est transféré en position pontée.⁹⁷ Ces études ont également été étendues à des complexes de formule générale $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)(\mu\text{-pdt})]$ (R = Ph) (Schéma 23) dans lesquels une diphosphine cyclique $\{\text{PhPCH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\}_2$ (R = Ph, Bn) est introduite.⁹⁸

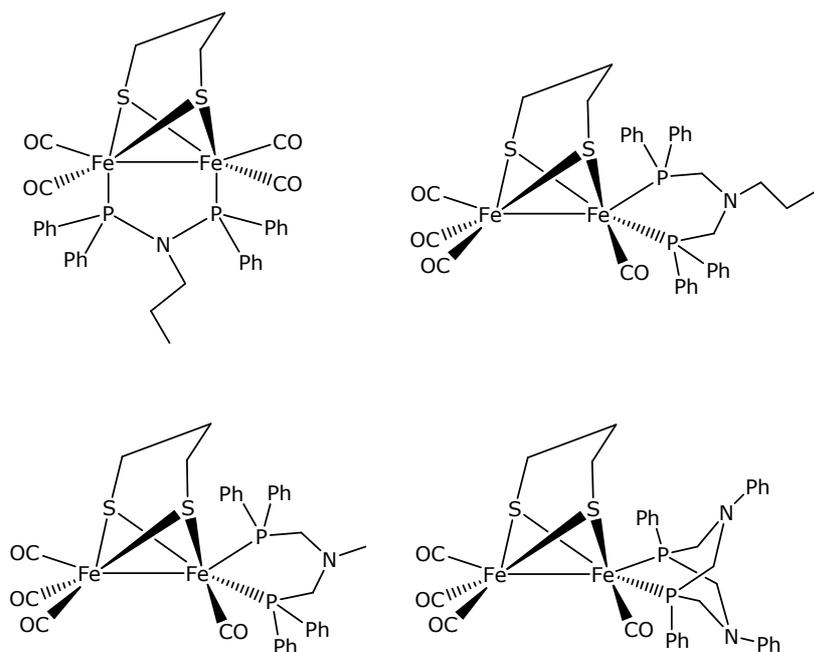


Schéma 23 : Exemples de complexes difer avec des diphosphines fonctionnalisées par des amines

3.2.3. Complexes substitués avec des ligands carbéniques N-hétérocycliques (NHC)

L'utilisation de ligands carbéniques N-hétérocycliques⁹⁹ en remplacement des phosphines a également été développée dans la chimie des systèmes dinucléaires inspirés du cluster H. Comme dans le cas des phosphines, des espèces mono- et di-substituées sont obtenues (Schéma 24). Les études concernant la protonation de ces dérivés ont révélé, de façon similaire aux complexes substitués par des phosphines, la formation d'espèces hydruro-pontés mais ils ont tendance à se décomposer en milieu acide.¹⁰⁰

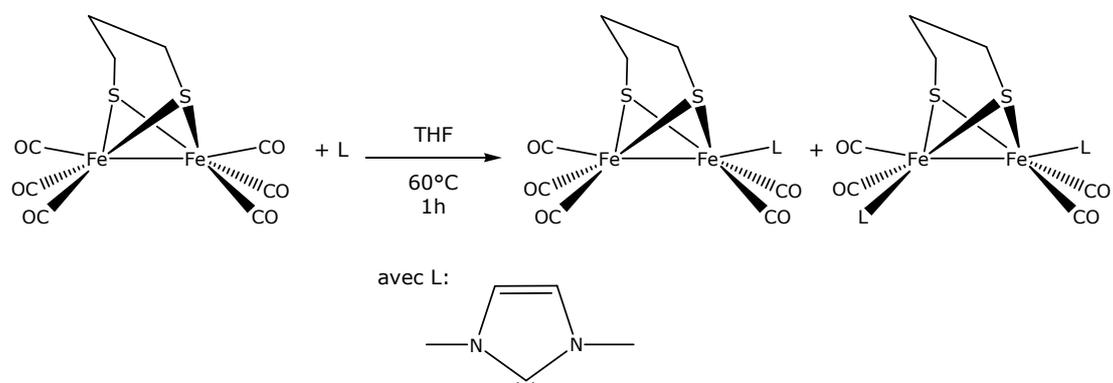


Schéma 2: Synthèse des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\mu\text{-pdt})]$ et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{L}_2(\mu\text{-pdt})]$

(L = 1,3-diméthylimidazol-2-ylidène)

4. Conclusion

Depuis la parution dans les revues scientifiques de la structure des hydrogénases [FeFe] à la fin des années 90, des centaines de complexes organométalliques, modèles de ces enzymes, ont été synthétisés et leur réactivité étudiée. Une grande diversité de ligands (isocyanure, phosphine, carbène N-hétérocyclique, etc...) a été utilisée en vue de reproduire les caractéristiques clés et le fonctionnement du site actif des hydrogénases [FeFe]. Si la compréhension du cluster-H semble être connue dans ses grandes lignes, il n'en demeure pas moins que, d'une façon générale, l'efficacité des complexes diféris, modèles du site actif, en tant qu'électrocatalyseur de la réduction des protons est modeste et qu'il est encore difficile de reproduire certaines des caractéristiques importantes de ce site actif, comme par exemple sa conformation inversée. Ceci reste un des objectifs des travaux développés actuellement ainsi que de combiner dans une même molécule bio-inspirée les fonctionnalités redox et basiques du site actif.

5. Bibliographie

- (1) Stephenson, M.; Stickland, L. H. *Biochem. J.* **1931**, *25*, 205–214.
- (2) Fontecilla-Camps, J. C.; Volbeda, A.; Cavazza, C.; Nicolet, Y. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4273–4303.
- (3) Thauer, R. K.; Klein, A. R.; Hartmann, G. C. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3031–3042.
- (4) Montet, Y.; Amara, P.; Volbeda, A.; Vernede, X.; Hatchikian, E. C.; Field, M. J.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 523–526.
- (5) Beinert, H.; Holm, R. H.; Münck, E. *Science* **1997**, *277*, 653–659.
- (6) Nicolet, Y.; Piras, C.; Legrand, P.; Hatchikian, C. E.; Fontecilla-Camps, J. C. *Structure* **1999**, *7*, 13–23.
- (7) Adams, M. W. W. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Bioenerg.* **1990**, *1020*, 115–145.
- (8) Frey, M. *ChemBioChem* **2002**, *3*, 153–160.
- (9) Zirngibl, C.; Hedderich, R.; Thauer, R. K. *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112–116.
- (10) Shima, S.; Lyon, E. J.; Sordel-Klippert, M.; Kauß, M.; Kahnt, J.; Thauer, R. K.; Steinbach, K.; Xie, X.; Verdier, L.; Griesinger, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2547–2551.
- (11) Pilak, O.; Mamat, B.; Vogt, S.; Hagemeyer, C. H.; Thauer, R. K.; Shima, S.; Vonrhein, C.; Warkentin, E.; Ermler, U. *J. Mol. Biol.* **2006**, *358*, 798–809.
- (12) Shima, S.; Pilak, O.; Vogt, S.; Schick, M.; Stagni, M. S.; Meyer-Klaucke, W.; Warkentin, E.; Thauer, R. K.; Ermler, U. *Science* **2008**, *321*, 572–575.
- (13) Hiromoto, T.; Ataka, K.; Pilak, O.; Vogt, S.; Stagni, M. S.; Meyer-Klaucke, W.; Warkentin, E.; Thauer, R. K.; Shima, S.; Ermler, U. *FEBS Lett.* **2009**, *583*, 585–590.
- (14) Graf, E.-G.; Thauer, R. K. *FEBS Lett.* **1981**, *136*, 165–169.
- (15) Albracht, S. P. J. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Bioenerg.* **1994**, *1188*, 167–204.
- (16) Volbeda, A.; Charon, M.-H.; Piras, C.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. *Nature* **1995**, *373*, 580–587.
- (17) Volbeda, A.; Garcin, E.; Piras, C.; de Lacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989–12996.
- (18) Garcin, E.; Vernede, X.; Hatchikian, E.; Volbeda, A.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. *Structure* **1999**, *7*, 557–566.
- (19) Vignais, P. *FEMS Microbiol. Rev.* **2001**, *25*, 455–501.
- (20) Happe, R. P.; Roseboom, W.; Pierik, A. J.; Albracht, S. P. J.; Bagley, K. A. *Nature* **1997**, *385*, 126.
- (21) Volbeda, A.; Fontecilla-Camps, J. C. *Dalton Trans.* **2003**, 4030–4038.
- (22) Fontecilla-Camps, J. C. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 91–98.
- (23) Pandelia, M.-E.; Ogata, H.; Currell, L. J.; Flores, M.; Lubitz, W. *J. Biol. Inorg. Chem.*

2009, 14, 1227–1241.

(24) Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Lemon, B. J.; Seefeldt, L. C. *Science* **1998**, 282, 1853–1858.

(25) Nicolet, Y.; de Lacey, A. L.; Vernède, X.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Fontecilla-Camps, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1596–1601.

(26) Nicolet, Y.; Lemon, B. J.; Fontecilla-Camps, J. C.; Peters, J. W. *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 138–143.

(27) Nicolet, Y.; Cavazza, C.; Fontecilla-Camps, J. C. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 91, 1–8.

(28) Lemon, B. J.; Peters, J. W. *Biochemistry (Mosc.)* **1999**, 38, 12969–12973.

(29) Silakov, A.; Wenk, B.; Reijerse, E.; Lubitz, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 6592–6599.

(30) Berggren, G.; Adamska, A.; Lambertz, C.; Simmons, T. R.; Esselborn, J.; Atta, M.; Gambarelli, S.; Mouesca, J.-M.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Happe, T.; Artero, V.; Fontecave, M. *Nature* **2013**, 499, 66–69.

(31) Tard, C.; Pickett, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2245–2274.

(32) Greco, C.; Bruschi, M.; De Gioia, L.; Ryde, U. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5911–5921.

(33) Greco, C.; Bruschi, M.; Fantucci, P.; Ryde, U.; De Gioia, L. *ChemPhysChem* **2011**, 12, 3376–3382.

(34) Reihlen, H.; Gruhl, A.; v. Hessling, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 472, 268–287.

(35) Hieber, W.; Gruber, J. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 91–103.

(36) Hieber, W.; Spacu, P. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 233, 353–364.

(37) Hieber, W.; Scharfenberg, C. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1940**, 73, 1012–1021.

(38) Hieber, W.; Beck, W. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 305, 265–273.

(39) Hieber, W.; Zeidler, A. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 329, 92–101.

(40) Fauvel, K.; Mathieu, R.; Poilblanc, R. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 976–978.

(41) Le Borgne, G.; Grandjean, D.; Mathieu, R.; Poilblanc, R. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 429–438.

(42) Seyferth, D.; Henderson, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 508–509.

(43) Seyferth, D.; Henderson, R. S.; Song, L. C. *Organometallics* **1982**, 1, 125–133.

(44) Seyferth, D.; Womack, G. B.; Song, L. C.; Cowie, M.; Hames, B. W. *Organometallics* **1983**, 2, 928–930.

(45) Seyferth, D.; Henderson, R. S.; Song, L.-C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, C1–C5.

(46) Winter, A.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Z. Für Naturforschung* **1982**, 37b, 1430–1436.

(47) Lyon, E. J.; Georgakaki, I. P.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3178–3180.

(48) Lyon, E. J.; Georgakaki, I. P.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3268–3278.

- (49) Lawrence, J. D.; Li, H.; Rauchfuss, T. B.; Bénard, M.; Rohmer, M.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1768–1771.
- (50) (a) Li, H.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 726–727; (b) Lawrence, J. D.; Li, H.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1482–1483.
- (51) Wang, Z.; Liu, J.-H.; He, C.-J.; Jiang, S.; Åkermark, B.; Sun, L.-C. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5501–5507.
- (52) Song, L.-C.; Yang, Z.-Y.; Bian, H.-Z.; Hu, Q.-M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3082–3084.
- (53) Song, L.-C.; Yang, Z.-Y.; Hua, Y.-J.; Wang, H.-T.; Liu, Y.; Hu, Q.-M. *Organometallics* **2007**, *26*, 2106–2110.
- (54) Windhager, J.; Rudolph, M.; Bräutigam, S.; Görls, H.; Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2748–2760.
- (55) Gao, W.; Liu, J.; Jiang, W.; Wang, M.; Weng, L.; Åkermark, B.; Sun, L. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 915–921.
- (56) Li, X.; Wang, M.; Zhang, S.; Pan, J.; Na, Y.; Liu, J.; Åkermark, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8198–8202.
- (57) Vijaikanth, V.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 427–430.
- (58) Matthews, S. L.; Heinekey, D. M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9746–9748.
- (59) Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9476–9477.
- (60) Ott, S.; Kritikos, M.; Åkermark, B.; Sun, L.; Lomoth, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1006–1009.
- (61) Song, L.-C.; Yang, Z.-Y.; Bian, H.-Z.; Liu, Y.; Wang, H.-T.; Liu, X.-F.; Hu, Q.-M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6126–6135.
- (62) Tard, C.; Liu, X.; Ibrahim, S. K.; Bruschi, M.; Gioia, L. D.; Davies, S. C.; Yang, X.; Wang, L.-S.; Sawers, G.; Pickett, C. J. *Nature* **2005**, *433*, 610–613.
- (63) Schmidt, M.; Contakes, S. M.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9736–9737.
- (64) Cloirec, A. L.; Davies, S. C.; Evans, D. J.; Hughes, D. L.; Pickett, C. J.; Best, S. P.; Borg, S. *Chem. Commun.* **1999**, 2285–2286.
- (65) Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Schmidt, M.; Wilson, S. R.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12518–12527.
- (66) Lawrence, J. D.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6193–6195.
- (67) Nehring, J. L.; Heinekey, D. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4288–4292.
- (68) De Beer, J. A.; Haines, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 297–312.
- (69) De Beer, J. A.; Haines, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 173–181.
- (70) Zhao, X.; Georgakaki, I. P.; Miller, M. L.; Yarbrough, J. C.; Darensbourg, M. Y. *J. Am.*

Chem. Soc. **2001**, *123*, 9710–9711.

(71) Zhao, X.; Georgakaki, I. P.; Miller, M. L.; Mejia-Rodriguez, R.; Chiang, C.-Y.; Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3917–3928.

(72) Li, P.; Wang, M.; He, C.; Liu, X.; Jin, K.; Sun, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3718–3727.

(73) Dong, W.; Wang, M.; Liu, X.; Jin, K.; Li, G.; Wang, F.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2006**, 305–307.

(74) Dong, W.; Wang, M.; Liu, T.; Liu, X.; Jin, K.; Sun, L. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 506–513.

(75) Schwartz, L.; Eilers, G.; Eriksson, L.; Gogoll, A.; Lomoth, R.; Ott, S. *Chem. Commun.* **2006**, 520–522.

(76) Eilers, G.; Schwartz, L.; Stein, M.; Zampella, G.; de Gioia, L.; Ott, S.; Lomoth, R. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 7075–7084.

(77) Zaffaroni, R.; Rauchfuss, T. B.; Gray, D. L.; De Gioia, L.; Zampella, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19260–19269.

(78) Tye, J. W.; Darensbourg, M. Y.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1552–1559.

(79) Singleton, M. L.; Bhuvanesh, N.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9492–9495.

(80) Hsieh, C.-H.; Erdem, Ö. F.; Harman, S. D.; Singleton, M. L.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Popescu, C. V.; Reibenspies, J. H.; Brothers, S. M.; Hall, M. B.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13089–13102.

(81) Liu, T.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7008–7009.

(82) (a) Munery, S.; Capon, J.-F.; De Gioia, L.; Elleouet, C.; Greco, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Zampella, G. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15458–15461. (b) Wang, W.; Rauchfuss, T. B.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; de Gioia, L.; Zampella G., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15476–15479.

(83) (a) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1476–1494. (b) Capon, J.F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4671–4681.

(84) Adam, F. I.; Hogarth, G.; Richards, I. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3957–3968.

(85) Gao, W.; Ekström, J.; Liu, J.; Chen, C.; Eriksson, L.; Weng, L.; Åkermark, B.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1981–1991.

(86) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Pichon, R.; Kervarec, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3426–3428.

(87) Adam, F. I.; Hogarth, G.; Kabir, S. E.; Richards, I. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 890–905.

(88) Barton, B. E.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2261–2263.

- (89) Carroll, M. E.; Barton, B. E.; Rauchfuss, T. B.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18843–18852.
- (90) Capon, J.F.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1664-1676.
- (91) Felton, G. A. N.; Mebi, C. A.; Petro, B. J.; Vannucci, A. K.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2681–2699.
- (92) Trautwein, R. ; Almazahreh, L.R. ; Görls, H. ; Weigand, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1512-1519.
- (93) Song, L.-C.; Li, C.-G.; Ge, J.-H.; Yang, Z.-Y.; Wang, H.-T.; Zhang, J.; Hu, Q.-M. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1973–1979.
- (94) DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 805–817.
- (95) Wang, N.; Wang, M.; Zhang, T.; Li, P.; Liu, J.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2008**, 5800–5802.
- (96) Wang, N.; Wang, M.; Chen, L.; Sun, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12059–12071.
- (97) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Kervarec, N. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2–4.
- (98) Lounissi, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Matoussi, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 878–880.
- (99) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- (100) Capon, J.-F.; El Hassnaoui, S.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2020–2022.

Chapitre 2
Etude électrochimique de complexes
phénanthroline
[Fe₂(CO)₄(κ²-phen^R)(μ-dithiolate)]

1. Introduction

Comme cela a été indiqué dans le chapitre 1, les complexes dinucléaires dissymétriquement substitués, de formule générale $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-diphosphine})(\mu\text{-dithiolate})]$, se sont révélés être des espèces importantes pour la modélisation du site actif des hydrogénases $[\text{FeFe}]$.¹⁻²

Parallèlement à ces études concernant l'utilisation de diphosphines dans des systèmes difer, l'utilisation d'autres ligands chélatants comme les bis-carbènes³ ou encore la phénanthroline⁴⁻⁶ a été développée dans l'équipe. En particulier, le ligand phénanthroline présente l'intérêt d'avoir une structure rigide permettant une bonne chélation sur un centre métallique, d'être un ligand très bon σ -donneur et de pouvoir être fonctionnalisé facilement.⁷

Les travaux de thèse du Dr P.-Y. Orain⁸ avaient démontré la possibilité d'obtenir les espèces $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-dithiolate})]$ (phen = 1,10-phénanthroline, dithiolate = $\text{S}_2(\text{CH}_2)_3$, $(\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$) (Schéma 1). Par ailleurs, des résultats préliminaires concernant l'utilisation de bathophénanthrolinedisulfonate (BPS) pour rendre l'espèce difer hydrosoluble avaient été obtenus.

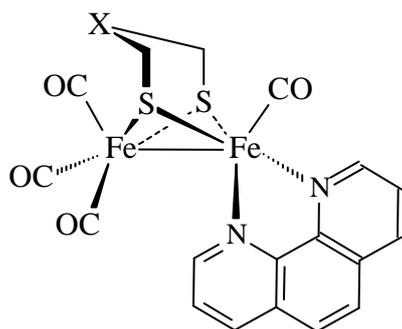


Schéma 1 : Complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-dithiolate})]$

La première partie des travaux développés au cours de cette thèse concernait la poursuite de cette étude. En effet, les comportements électrochimiques des dérivés phénanthroline décrits précédemment n'avaient pas été étudiés, ce qui constituait un préalable indispensable à la poursuite des travaux débutés avec la bathophénanthrolinedisulfonate. C'est pourquoi nous avons repris la préparation des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-L}_2)(\mu\text{-dithiolate})]$ (dithiolate = pdt, L_2 = phen, **(1)** ; dithiolate = $(\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$, L_2 = phen, **(2)** ; dithiolate = pdt, L_2 = BPS **(3)**), selon les protocoles décrits,^{4,8} en vue d'explorer leurs comportements électrochimiques. Dans une première section, nous rappellerons l'état d'avancée des études visant à obtenir des complexes difer modèles du cluster H hydrosolubles puisque l'un des objectifs de ces travaux était d'essayer d'atteindre

cet objectif. Puis, les procédures de synthèse des deux complexes phénanthroline seront présentées. Le comportement électrochimique des espèces **1-3** sera ensuite abordé.

2. Complexes difer hydrosolubles

Bien que le site actif des hydrogénases se situe profondément enfoui, dans une poche hydrophobe, à l'intérieur de la matrice protéique, l'utilisation de l'eau comme source de protons pour la production d'hydrogène en vue de développements applicatifs est nécessaire. Cependant, la plupart des complexes organométalliques, inspirés du site actif des hydrogénases, sont uniquement solubles dans les solvants organiques. Leurs études en milieu aqueux impose donc, soit de les greffer sur un matériau, soit de les rendre hydrosolubles par l'utilisation de surfactant ou bien par l'introduction dans ces complexes de ligands connus pour améliorer la solubilité des dérivés organométalliques dans l'eau.

Le premier exemple de dérivés hydrosolubles qui peut-être cité est le complexe dianionique $[\text{Fe}_2(\text{CN})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-pdt})]^{2-}$, très soluble dans l'eau sous sa forme de sel $[\text{Et}_4\text{N}]^+$. Il a été synthétisé en substituant deux ligands CO par deux CN^- à partir du complexe précurseur $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$.⁹ Ce dérivé ne réagit pas avec les protons et n'électrocatalyse pas leur réduction. Par ailleurs, il pose des problèmes de polymérisation en milieu acide.

Des tentatives de développer en milieu aqueux des études de complexes difer bioinspirés ont été réalisées en greffant un complexe difer, par l'intermédiaire d'un pont dithiolate fonctionnalisé, sur un résidu monosaccharidique mais l'instabilité du système n'a pas permis son étude en catalyse de la réduction des protons.¹⁰

Récemment, l'utilisation d'un surfactant, le dodécylsulfate de sodium, a permis d'étudier le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-bdt})]$ (avec bdt = benzènedithiolate) dans l'eau. Ce complexe se réduit à un potentiel de réduction (-0,74 V vs SHE) moins négatif que ceux observés pour d'autres complexes difer portant des ligands hydrophiles. C'est la forme réduite du dérivé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-bdt})]$ qui catalyse la réduction de protons. Ce complexe s'est révélé être dans les conditions de l'étude un système difer bioinspiré relativement efficace en terme de réduction des protons (TON \approx 52).¹¹

Des systèmes efficaces (nombre de turnover \approx 200-500) incorporant un photocatalyseur pour la photoproduction de dihydrogène à partir de l'eau ont également été récemment décrits (Schéma 2).^{12,13}

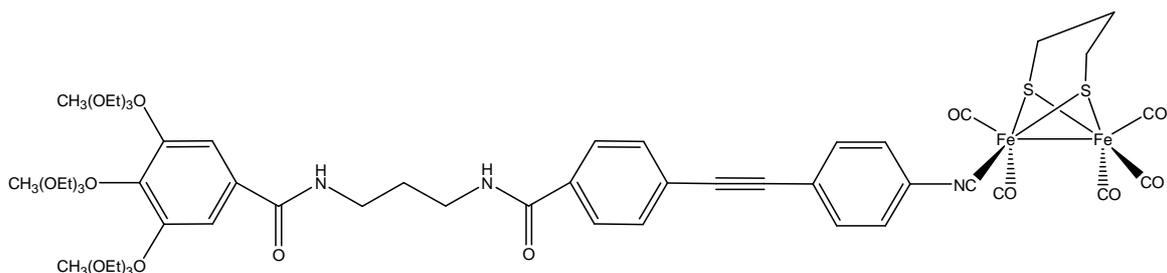


Schéma 2: Photosystème hydrosoluble associé à un complexe modèle difer

L'immobilisation du dérivé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br})]$ sur une électrode de graphite permettrait également d'obtenir une électrocatalyse très efficace de la réduction des protons ($\text{TON} \approx 10^8$) en milieu aqueux ($\text{pH} < 3$) à des potentiels moins négatifs que ceux observés dans l'acétonitrile pour ce complexe.¹⁴

Certaines phosphines ont un caractère hydrophile, quelques-unes sont hydrosolubles. Leur association à des complexes difer a permis d'améliorer la solubilité de ces derniers en milieux aqueux. C'est le cas de la phosphine PTA (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, Schéma 3), qui permet l'étude d'un complexe disubstitué $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PTA})_2(\mu\text{-pdt})]$ dans un mélange 1/3 MeCN/ H_2O . L'entité $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PTA})_2(\mu\text{-pdt})]$ se protone sur chaque phosphine, et l'espèce neutre comme l'espèce doublement protonnée affiche une réduction non réversible. Il y a réduction catalytique des protons, toutefois le nombre de turnover est faible ($\text{TON} \approx 20$).¹⁵ La phosphine DAPTA (Schéma 3), dérivé de la PTA, obtenue en greffant sur deux des atomes d'azote du ligand PTA des fonctions acétyle, permet d'améliorer la solubilité dans l'eau des complexes modèles.

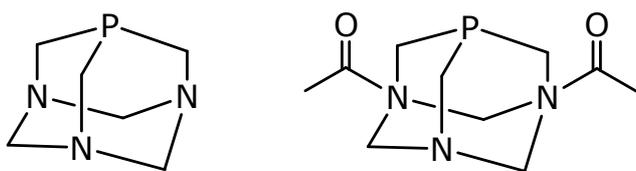


Schéma 3: Ligands PTA (à gauche) et DAPTA (à droite)

Cette phosphine a permis l'obtention des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{DAPTA})_2(\mu\text{-pdt})]$ et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{DAPTA})(\text{PTA})(\mu\text{-pdt})]$ (Schéma 4) avec une relativement bonne solubilité et stabilité (plusieurs heures) dans l'eau.¹⁶ Ces deux complexes ont été étudiés par voltammétrie cyclique dans différents solvants (MeCN, et plusieurs mélanges MeCN/ H_2O). Leurs potentiels de réduction sont plus positifs dans un mélange MeCN/ H_2O (1/3) ($E \approx -1,30$ V vs NHE) que dans l'acétonitrile pur ($E \approx -1,70$ V vs NHE). En présence d'acide, il y a

électrocatalyse de la réduction de protons, cependant l'activité de ces complexes est plus forte dans l'acétonitrile que dans les différents mélanges MeCN/H₂O testés.

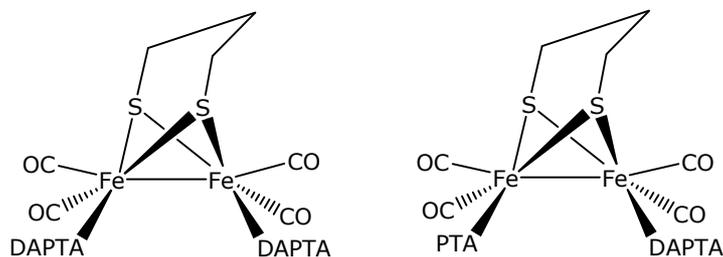


Schéma 4: Complexes portant les phosphines DAPTA et PTA

L'utilisation de cyclodextrines a également été développée. Ces « molécules-cages », dans le domaine du biomimétisme, peuvent mimer, dans une certaine mesure, la cavité protéique entourant le site actif au sein des enzymes. Une étude du complexe azadithiolate $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-adt})]$ ($\text{adt} = \{\text{SCH}_2\}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$) en présence de cyclodextrine a été réalisée en solution aqueuse. L'obtention de cristaux a révélé que l'entité difer est encapsulée dans deux cyclodextrines et que la fonction sulfonate favorise l'interaction entre le complexe et la cyclodextrine. Le complexe seul en milieu aqueux se réduit à un potentiel de -1,2 V vs Ag/AgCl/Cl⁻, alors qu'une fois inclus dans la cyclodextrine, son potentiel de réduction est déplacé vers un potentiel plus négatif (-1,4 V vs Ag/AgCl/Cl⁻). Insérer un complexe difer dans une cyclodextrine affecte donc les propriétés oxydo-réductrices de celui-ci, et la cyclodextrine semble gêner la réduction de protons, probablement en empêchant les réarrangements structuraux nécessaires lors du cycle catalytique.¹⁷

La fonction sulfonate est connue pour permettre, ou au moins faciliter une solubilisation dans l'eau. Des complexes mono- et disubstitués $[\text{Fe}_2(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x(\mu\text{-adt})]$ ($\text{adt} = \{\text{SCH}_2\}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$) ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, \text{PTA}$) présentant un pont dithiolate fonctionnalisé avec un groupement sulfonate ont été synthétisés. Leur solubilité en milieu aqueux dépend cependant de la phosphine utilisée, ainsi le complexe mono-substitué avec la triphénylphosphine est insoluble dans l'eau. On note dans le cas des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\mu\text{-adt})]$ ($\text{adt} = \{\text{SCH}_2\}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$) ($\text{L} = \text{CO}, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PTA}$) que leurs potentiels de réduction dans l'eau sont moins négatifs, d'environ 0,3-0,4 V, que ceux observés dans l'acétonitrile. En présence d'acide acétique, le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\mu\text{-adt})]$ ($\text{adt} = \{\text{SCH}_2\}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$) ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) présente une réduction catalytique des protons.¹⁸

D'autres travaux présentent l'introduction de la fonction sulfonate dans un complexe difer hexacarbonylé en fonctionnalisant le pont éthanedithiolate.¹⁹

Nous avons donc recherché comment appliquer cette stratégie, permettant d'améliorer la solubilité dans l'eau de complexes organométalliques par l'introduction de groupements sulfonate, aux complexes phénanthroline étudiés dans le laboratoire.

Dans ce contexte, l'utilisation du ligand commercial BPS (bathophénanthrolinedisulfonate)²⁰⁻²⁴(Schéma 5) pour obtenir une espèce dinucléaire du fer dithiolato ponté dissymétriquement substituée par un ligand chélate semblait des plus pertinentes.

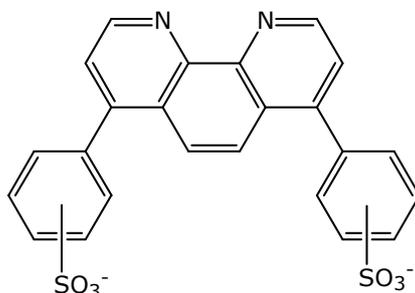


Schéma 5: Ligand BPS

3-Synthèse des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen}^{\text{R}})(\mu\text{-dithiolate})]$ (1-3)

Les complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen}^{\text{R}})(\mu\text{-dithiolate})]$ **1-3** ont été synthétisés selon les procédures décrites auparavant au laboratoire (Schéma 6).⁴⁻⁵ Les dérivés **1** et **2** sont obtenus en chauffant au reflux une solution dans le toluène des précurseurs hexacarbonylés $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dithiolate})]$ (dithiolate = pdt ou adt) en présence de 1,10-phénanthroline. Dans le cas de la bathophénanthrolinedisulfonate, le DMF est utilisé pour des raisons de solubilité et permet d'obtenir le complexe **3**.

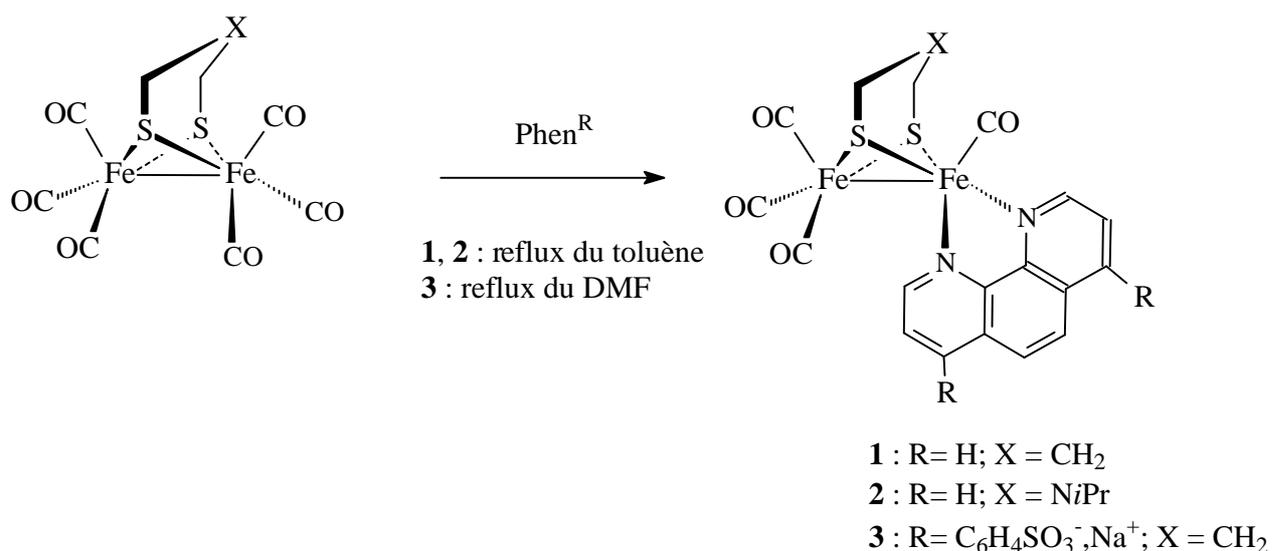


Schéma 6 : Synthèse des complexes 1-3

Les complexes ont été caractérisés par IR et RMN ^1H , et leurs données spectroscopiques ont été comparées à celles déjà connues pour vérifier leur pureté. Les spectres IR des complexes **1-3** présentent trois bandes de vibration dans la zone des groupements carbonyle terminaux (Tableau 1) qui sont logiquement abaissées par rapport à celles de leurs précurseurs hexacarbonylés, en raison du remplacement de deux groupements carbonyle par le ligand phénanthroline meilleur σ -donneur. La comparaison des données des complexes **1** et **3** suggère que la présence des groupements $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ n'a pas d'effet électronique marqué sur les qualités de donation de la phénanthroline.

Tableau 1 : Données IR pour les complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dithiolate})]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen}^{\text{R}})(\mu\text{-dithiolate})]$ (**1-3**) et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bpy})(\mu\text{-pdt})]^{25}$ dans la région des bandes $\nu(\text{CO})$.

Complexes	$\nu(\text{CO})$ dans CH_2Cl_2 (cm^{-1})
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$	2073, 2033, 1999
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$	2073, 2034, 1996
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (1)	2007, 1936, 1895
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (2)	2008, 1938, 1895
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-BPS})(\mu\text{-pdt})]$ (3)	2006, 1939 et 1898
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bpy})(\mu\text{-pdt})]$	2007, 1937, 1896

Les spectres RMN ^1H présentent la signature du ligand phénanthroline avec 4 signaux caractéristiques, comptant pour deux protons chacun, dans la zone des aromatiques et suggérant la symétrie des complexes **1-2** avec une phénanthroline positionnée en position dibasale. Par ailleurs les résonances des groupements des ponts dithiolate sont observées aux déplacements chimiques attendus. L'attribution des résonances pour le complexe **3** a été rendue difficile en raison de la présence d'un mélange d'isomères présentant soit les deux fonctions sulfonate en position méta ou bien l'une en position méta et l'autre en position para.²⁶

Malgré de nombreuses tentatives, aucun monocristal du dérivé **3** n'a été obtenu, ce qui n'a pas permis de compléter la caractérisation de ce complexe par une analyse structurale.

4. Etude électrochimique des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**2**) en l'absence d'acide

L'étude électrochimique des complexes a été réalisée en milieu dichlorométhane et en milieu acétonitrile. Outre le fait que les complexes ne soient pas très solubles dans l'acétonitrile, la principale difficulté est venue de leur instabilité en solution au cours du temps.

La voltammétrie est une technique électrochimique permettant d'établir les courbes intensité-potentiel c'est-à-dire les relations liant le potentiel, E (en V), auquel est portée l'électrode et l'intensité du courant, I (en A), qui la traverse. Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire varier linéairement le potentiel d'électrode d'une valeur initiale jusqu'à une valeur finale à une vitesse de balayage donnée, v (en V s^{-1}), puis d'effectuer un balayage retour. Un courant de pic (i_p) mesuré lors d'un balayage vers les potentiels anodiques est noté i_p^a et lors d'un balayage vers les potentiels cathodiques i_p^c . E_p^a et E_p^c sont les potentiels de pic correspondants. Dans le cas d'un système réversible, la demi-somme des potentiels de pic correspond au potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$). Les intensités de courant sont désignées i_p^{ox} pour une oxydation, i_p^{red} pour une réduction ; les potentiels de pic sont respectivement notés E_p^{ox} et E_p^{red} . Les notations $i_p^{a, \text{ox}}$, $i_p^{c, \text{ox}}$, $i_p^{a, \text{red}}$, $i_p^{c, \text{red}}$ et $E_p^{a, \text{ox}}$, $E_p^{c, \text{ox}}$, $E_p^{a, \text{red}}$, $E_p^{c, \text{red}}$ sont parfois utilisées afin de bien identifier les différents paramètres.

4.1. Etude électrochimique de la réduction des complexes 1-2 sous atmosphère inerte

En milieu acétonitrile (Figure 1a), la réduction du complexe **1** se situe à $E_p^{\text{red1}} = -2,03$ V et est irréversible (tous les potentiels sont donnés par rapport au couple (Fc^+/Fc)). Elle est suivie d'une deuxième réduction, également irréversible, à $-2,48$ V et d'une troisième à $-2,64$ V. Compte tenu de l'irréversibilité de la première réduction à $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$, le pic situé à $-2,48\text{V}$ correspond vraisemblablement à la réduction d'un produit formé lors de la première réduction. Il est intéressant de noter que les potentiels $-2,48$ V et $-2,64$ V coïncident avec ceux de la phénanthroline libre ($-2,48$ V et $-2,65$ V)(Figure 1b).

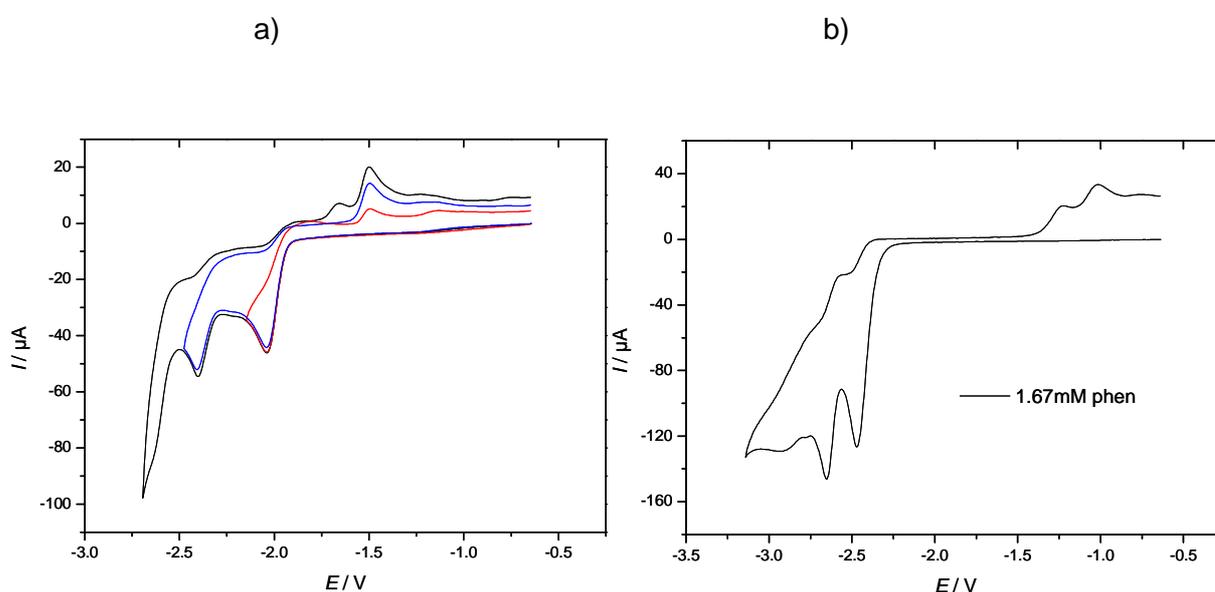


Figure 1: a) Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (0,86 mM) dans MeCN- $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

b) Voltammétrie cyclique de la phénanthroline (1,67 mM) dans MeCN- $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$)

La substitution de deux CO du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ par le ligand phénanthroline bidentate conduit à un déplacement négatif du potentiel de première réduction de 0,43 V (pour le complexe hexacarbonylé, $E_{1/2} = -1,60$ V dans MeCN- $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$).²⁷ La substitution se traduit donc par une augmentation de la basicité du centre difer. Par ailleurs, la voltammétrie cyclique enregistrée à $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ démontre que la réduction du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) est irréversible alors que celle du parent hexacarbonylé, dans les mêmes conditions, est réversible, ce qui indique une durée de vie plus courte du complexe anionique substitué.

Le potentiel E_p^{red1} du complexe **1** est comparable à celui du complexe analogue $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bpy})(\mu\text{-pdt})]$ (bpy= bipyridine)²⁵ ($E_p^{\text{red1}} = -2,06 \text{ V/ Fc}^{+/0}$ à $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$) ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où le ligand phénanthroline possède un pouvoir électrodonneur proche de celui de la bipyridine. Les valeurs de bandes $\nu(\text{CO})$ en IR obtenues pour chacun des complexes sont également en accord avec le fait qu'ils aient le même caractère électrodonneur (Tableau 1). On constate également que le fait de remplacer le pont pdt par le pont adt n'a pas d'incidence notable sur les valeurs des bandes $\nu(\text{CO})$ en IR.

Les variations de la fonction de courant associée à la première réduction du complexe **1** [$i_p^{\text{red1}} / v^{1/2}$] en fonction de la vitesse de balayage, pour des vitesses comprises entre $0,05 \text{ V s}^{-1}$ et 40 V s^{-1} , sont représentées sur la figure 2. L'augmentation importante du rapport [$i_p^{\text{red1}} / v^{1/2}$] aux faibles vitesses démontre que, dans ces conditions, le processus fait intervenir deux fois plus d'électrons. La réduction s'effectue selon un mécanisme ECE c'est-à-dire qu'un second transfert d'électron a lieu après la réaction chimique, à un potentiel thermodynamique plus favorable que le premier.

Une comparaison de l'intensité de courant de pic de réduction (i_p^{red1}) du complexe **1** avec celle de l'oxydation monoélectronique (i_p^{ox}) du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-I}_{\text{Me}}\text{-CH}_2\text{-I}_{\text{Me}})(\mu\text{-pdt})]$ ($\text{I}_{\text{Me}} = 1,3\text{-diméthylimidazol-2-ylidène}$) précédemment étudié²⁸ à une concentration du même ordre de grandeur permet de confirmer que la première réduction du composé **1** met en jeu deux électrons à $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ (Figure 3).

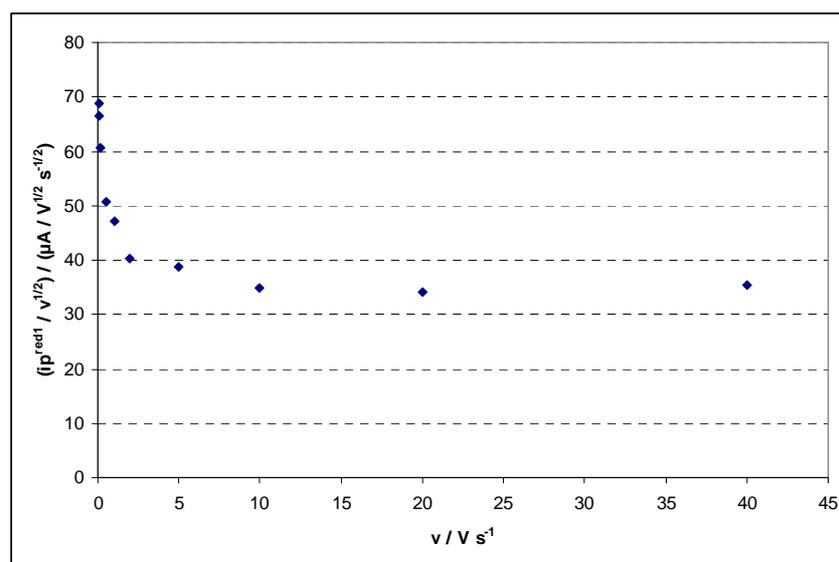


Figure 2: Variations de la fonction de courant associée à la première réduction du complexe **1** en fonction de la vitesse de balayage (0,49 mM) dans $\text{MeCN-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$.

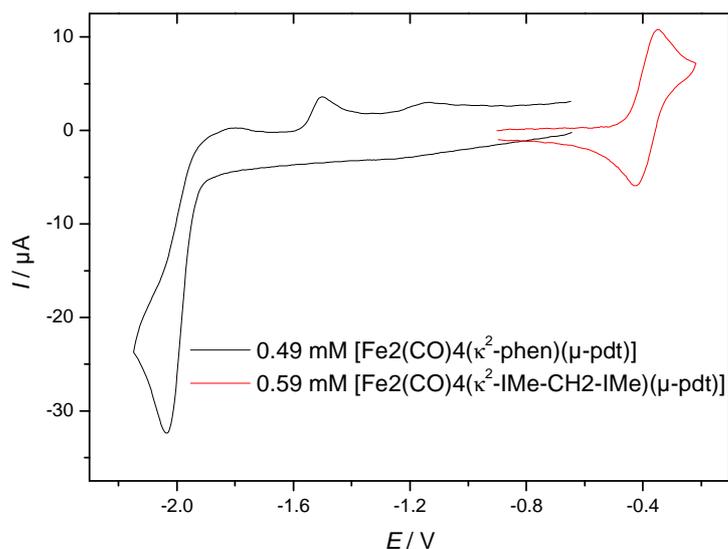


Figure 3: Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (0,49 mM) et de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-IME-CH}_2\text{-IME})(\mu\text{-pdt})]$ (0,59 mM) dans $\text{MeCN-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

Outre le fait qu'aux vitesses de balayage plus élevées ($v = 10 - 40 \text{ V s}^{-1}$) la première réduction de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ devient réversible, on observe également dans ces conditions la séparation du signal en deux réductions monoélectroniques successives (discrimination), situées à $E_p^{c, \text{red}1} = -2,11 \text{ V}$ et $E_p^{c, \text{red}2} = -2,36 \text{ V}$ pour $v = 40 \text{ V s}^{-1}$ (Figure 4).

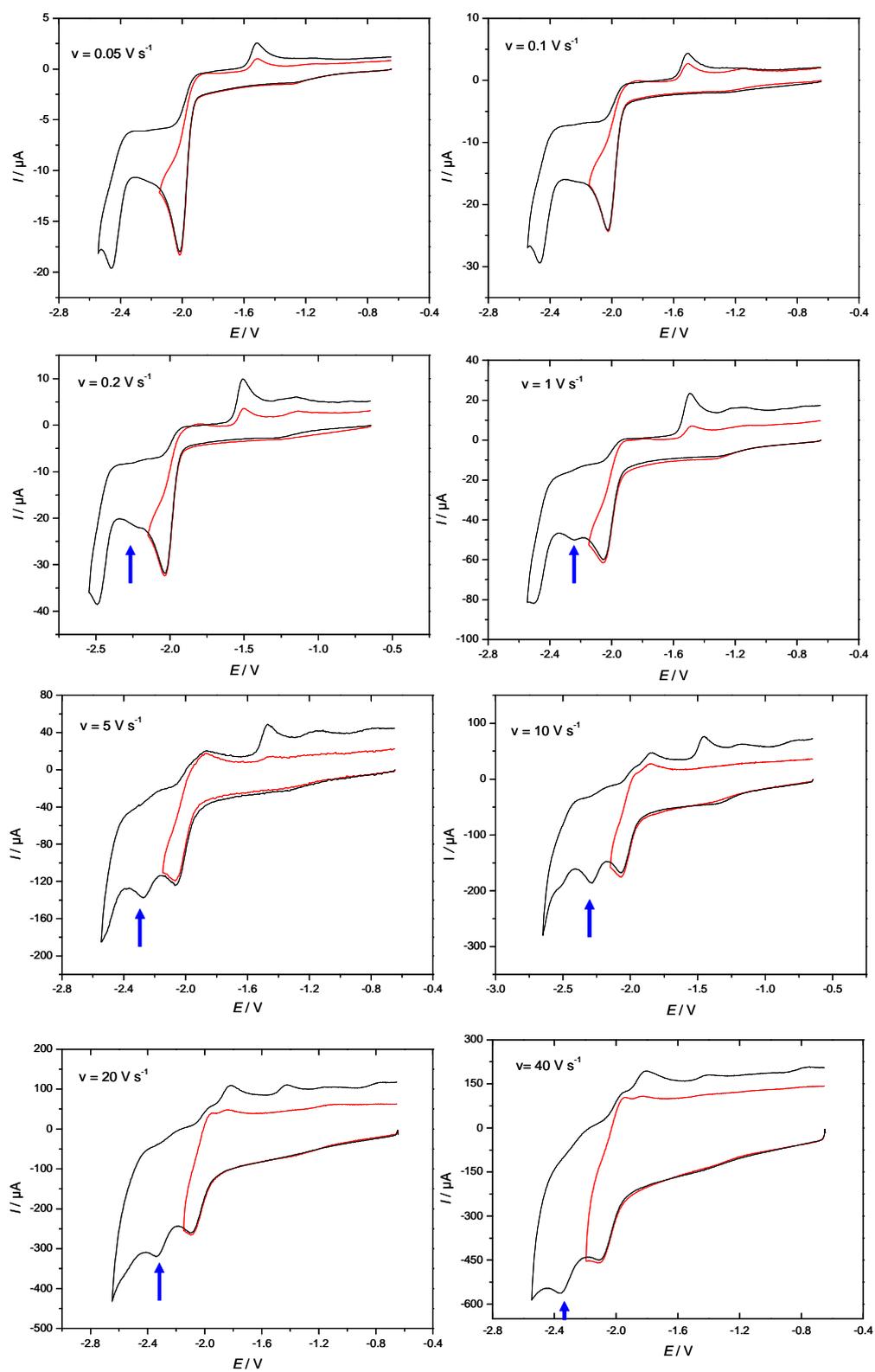


Figure 4: Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (0,49 mM) dans MeCN- $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous Ar à différentes vitesses de balayage (électrode de carbone vitreux).

Le fait que le rapport des courants $i_p^{c, red2}/i_p^{c, red1}$ augmente avec la vitesse de balayage (0,07 à $v = 0,5 \text{ V s}^{-1}$, 0,44 à $v = 5 \text{ V s}^{-1}$) démontre que la seconde réduction monoélectronique (repérée sur les VC par une flèche bleue) ne correspond pas à la réduction d'un produit d'une réaction chimique consécutive à la première réduction mais bien à celle de l'anion en dianion. En outre, les écarts entre les pics associés à la première ($\Delta E_p = 190 \text{ mV}$ pour $v = 40 \text{ V s}^{-1}$) et à la seconde étape de réduction ($\Delta E_p = 560 \text{ mV}$ pour $v = 40 \text{ V s}^{-1}$) de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) sont en accord avec le fait que la constante de vitesse de transfert du second électron, k_s^{red2} , est plus faible que celle correspondant au transfert du premier électron, condition nécessaire pour observer la discrimination.

Ce phénomène de discrimination, décrit dans la littérature par W. E. Geiger et par D. H. Evans²⁹ est également observé dans le cas du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bpy})(\mu\text{-pdt})]$.²⁵ Jones *et al.* ont émis l'hypothèse que le premier transfert correspond au passage $\text{Fe}^I \text{Fe}^I$ en $\text{Fe}^I \text{Fe}^0$ et le second transfert au couple $(\text{bpy}^0/\text{bpy}^{-1})$ en se basant sur le fait que la réduction du ligand complexé se fait à un potentiel plus positif que celle de la bipyridine libre ($-2,63 \text{ V}$ dans MeCN). En ce qui nous concerne, nous pensons que tout se passe comme dans le cas des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-azadithiolate})]$ à savoir que la réduction à deux électrons est due à une inversion de potentiel, $E_p^{c, red2} - E_p^{c, red1} > 0$, résultat d'un réarrangement structural qui rend la seconde réaction thermodynamiquement plus favorable et qui correspondrait à la rupture de la liaison Fe-S et au déplacement d'un carbonyl terminal en position semi-pontée (Schéma 7).^{27,30}

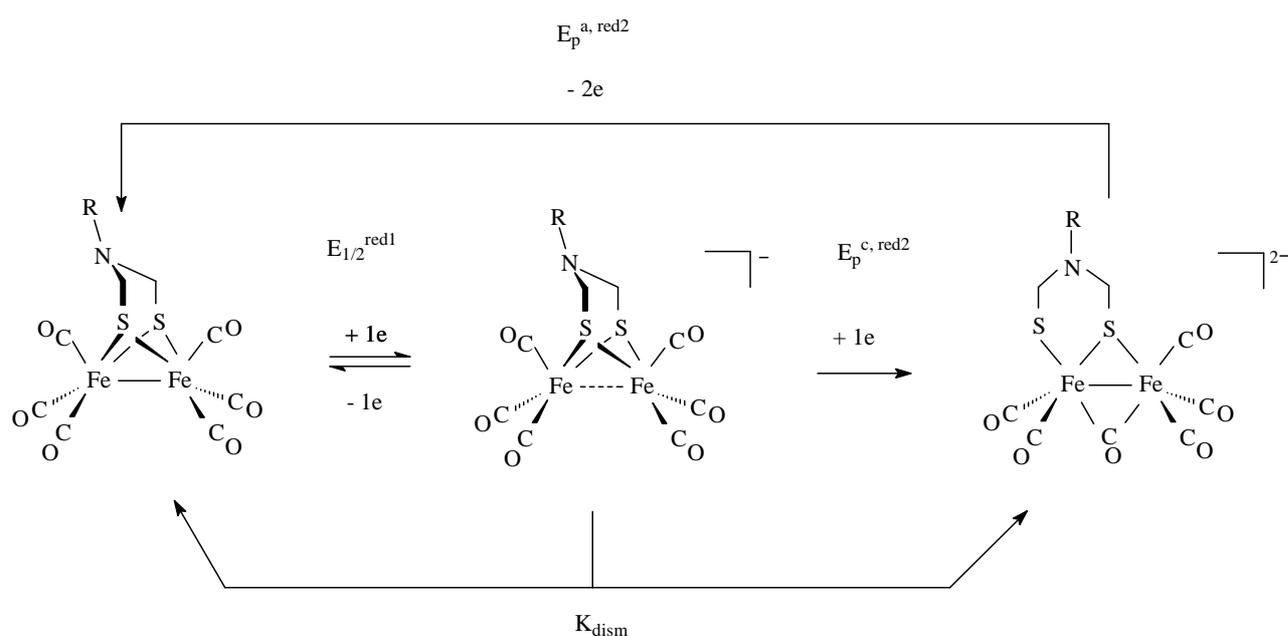
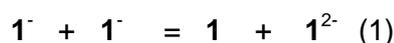


Schéma 7: Réduction des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-azadithiolate})]$

En raison de l'écart important entre les pics cathodique et anodique associés au transfert du second électron ($\Delta E_p = 560$ mV pour $v = 40$ V s⁻¹), l'oxydation du dianion se produit, comme dans le cas des complexes hexacarbonylés, à un potentiel auquel l'anion est lui-même oxydé en complexe neutre. Par conséquent, au potentiel $E_p^{a,red2} = -1,80$ V, le dianion est oxydé directement en complexe neutre. En outre, le fait que ce pic d'oxydation soit observé lorsque le balayage de potentiel est limité au premier système de réduction indique que la dismutation de l'anion 1^- en phase homogène est suffisamment rapide pour être observée dans ces conditions (Equation 1).



Le phénomène de discrimination est également observé dans le dichlorométhane mais de façon moins visible suggérant que l'anion est moins stable dans le dichlorométhane que dans l'acétonitrile. La séparation des deux étapes a néanmoins pu être clairement mise en évidence en travaillant à basse température (Figure 5).

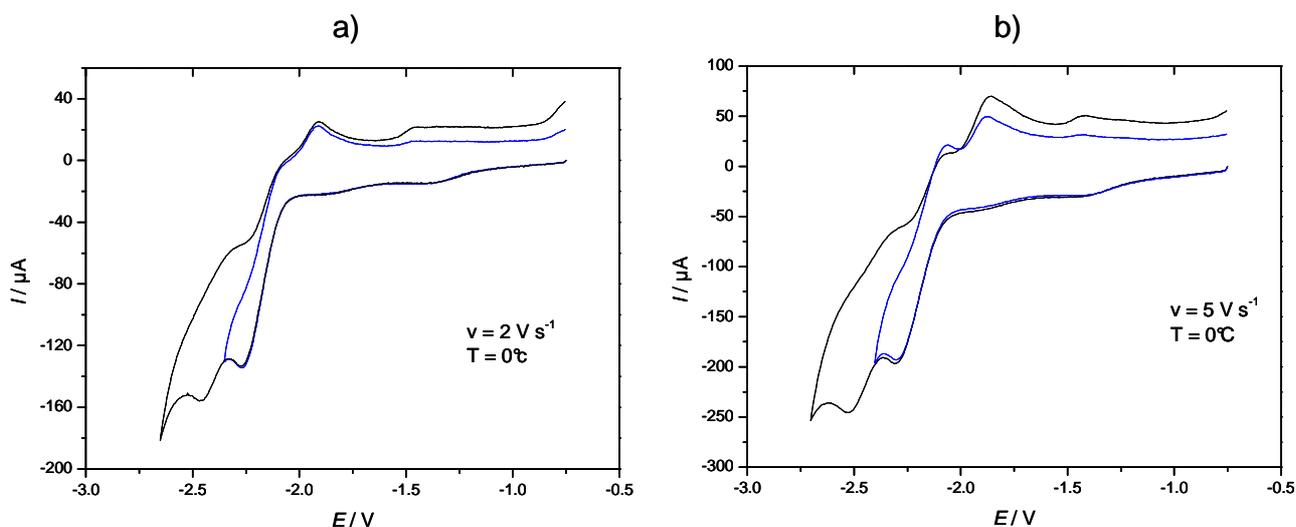


Figure 5: Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1.12 mM) dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous Ar à basse température ($T = 0^\circ\text{C}$) à a) $v = 2$ V s⁻¹ b) $v = 5$ V s⁻¹

A température ambiante, le processus d'électrode mis en jeu lors de la réduction dans le dichlorométhane est complexe ($E_p^{\text{red}1} = -2,23$ V à $v = 0,2$ V s⁻¹) (Figure 6). En effet, en comparant l'intensité du pic de réduction avec celle du pic observé en oxydation, il apparaît qu'il y a plusieurs électrons échangés lors de la réduction aux faibles vitesses de balayage (Figure 7). Ainsi à $v = 0,05$ V s⁻¹, le rapport $i_p^{\text{red}} / i_p^{\text{ox}}$ est supérieur à 3.

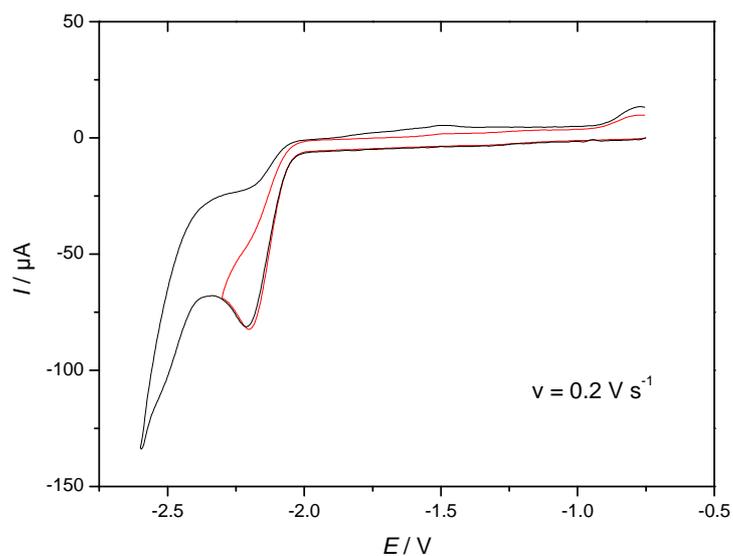


Figure 6 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1,00 mM) dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

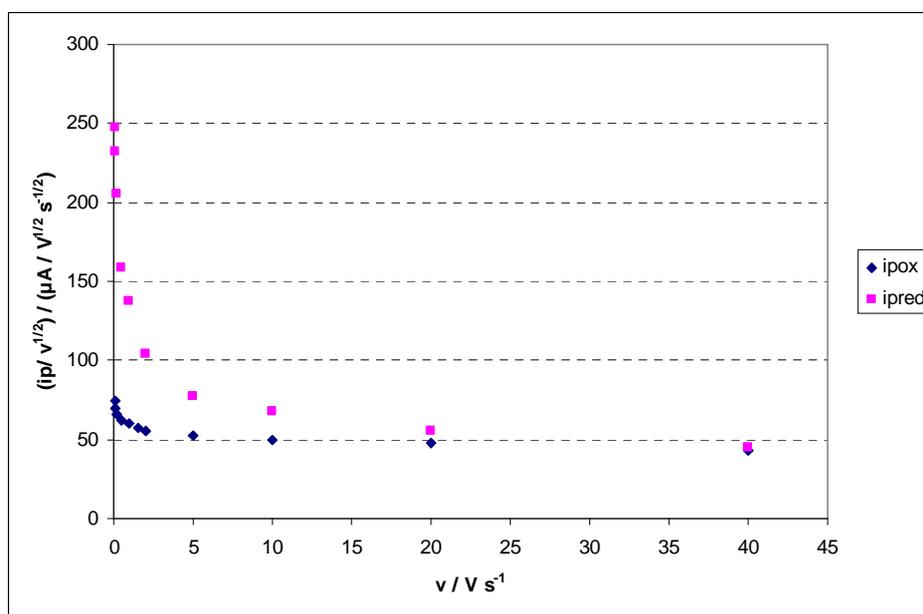


Figure 7 : Variations de la fonction de courant associée à la réduction et à l'oxydation de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1,04 mM) en fonction de la vitesse de balayage dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

Dans MeCN-[NBu₄][PF₆], le complexe azadithiolate **2** présente une réduction irréversible à $E_p^{\text{red}1} = -2,02 \text{ V}$ suivie d'une seconde étape, également irréversible à $-2,47 \text{ V}$ et un troisième pic à $-2,68 \text{ V}$ ($v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$) (Figure 8a). Ces valeurs de potentiels sont identiques à celles obtenues pour le complexe possédant le pont propane-dithiolate. Comme le laissent présager les valeurs de bandes $\nu(\text{CO})$ en IR, on peut donc affirmer que le pont azadithiolate n'a pas d'influence sur la densité électronique du centre difer.

Le pic situé à $-2,47 \text{ V}$ correspond vraisemblablement à la réduction du produit formé lors de la première réduction qui s'effectue selon un processus ECE (Figure 9). On note sur le balayage retour la présence d'un pic à $-1,50 \text{ V}$ qui peut être attribué à l'oxydation du produit formé lors du processus ECE.

Le comportement du complexe **2** est identique à celui du complexe **1** à savoir que la première réduction du complexe **2** devient réversible à des vitesses de balayage plus élevées ($v = 10 - 40 \text{ V s}^{-1}$) et que l'on distingue les deux étapes monoélectroniques, situées à $E_p^{\text{c,red}1} = -2,13 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 180 \text{ mV}$) pour $v = 40 \text{ V s}^{-1}$ et $E_p^{\text{c,red}2} = -2,31 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 510 \text{ mV}$) pour $v = 40 \text{ V s}^{-1}$ (Figure 8b). Le phénomène de discrimination est néanmoins moins marqué pour le composé **2** qu'il ne l'est pour le composé **1** (faible intensité du pic de réduction de l'anion) ce qui indique que l'anion **2**⁻ a une durée de vie plus courte que **1**⁻. Dans le cas des complexes hexacarbonylés il a été montré par des calculs DFT que la présence de la fonction amine dans le pont dithiolate favorise la rupture de la liaison Fe-S.²⁸

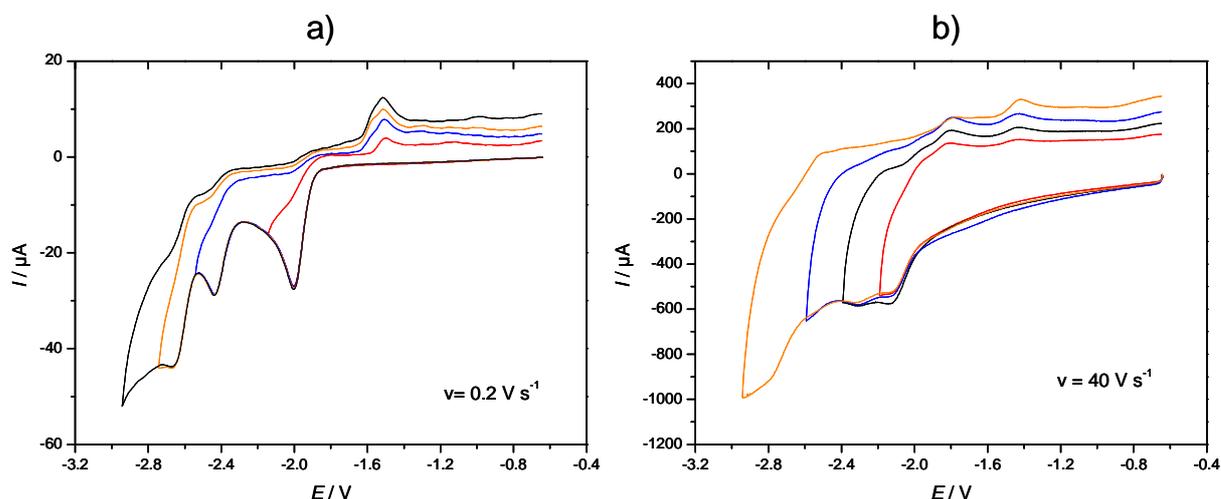


Figure 8 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**2**) (1,01 mM) dans MeCN-[NBu₄][PF₆] sous N₂ (électrode de carbone vitreux).

a) $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ b) $v = 40 \text{ V s}^{-1}$

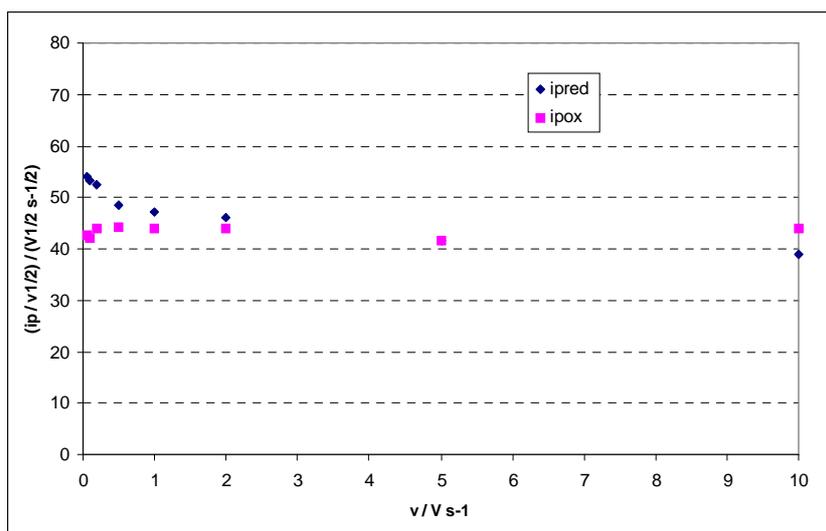


Figure 9 : Variations de la fonction de courant associée à la réduction et à l'oxydation de **2** (0,90 mM) en fonction de la vitesse de balayage dans MeCN-[NBu₄][PF₆] (électrode de carbone vitreux).

Cette étude électrochimique a permis de démontrer qu'à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique rapide, la réduction des complexes [Fe₂(CO)₄(κ²-phen)(μ-pdt)] (**1**) et [Fe₂(CO)₄(κ²-phen)(μ-{SCH₂})₂NiPr)] (**2**) se produit selon deux étapes monoélectroniques, la première étant réversible et la seconde partiellement réversible en raison d'un transfert électronique lent. L'allure des courbes de voltammétrie cyclique observées pour une échelle de temps plus longue ($v \leq 0,2 \text{ V s}^{-1}$), l'absence de pic d'oxydation à -1,80 V sur le balayage retour, pourraient s'expliquer par le fait que les anions [Fe₂(CO)₄(κ²-phen)(μ-pdt)]⁻ (**1**⁻) et [Fe₂(CO)₄(κ²-phen)(μ-{SCH₂})₂NiPr)]⁻ (**2**⁻) ne sont pas stables et conduisent à un produit réduit à -2,48 V et oxydé vers -1,5 V dans MeCN-[NBu₄][PF₆].

4.2. Etude électrochimique de la réduction des complexes 1-2 sous atmosphère CO

La présence de CO entraîne une augmentation du courant i_p^{red1} du complexe **1** (Figure 10a) qui pourrait s'expliquer par un déplacement de l'équilibre de dismutation, favorisée par la réaction irréversible du dianion avec CO. Cette dernière est mise en évidence lors de la voltammétrie cyclique en balayage rapide dans CH₂Cl₂-[NBu₄][PF₆] (Figure 10b), à $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ dans l'acétonitrile (Figure 11). En effet, on note que le pic d'oxydation du dianion est moins important sous CO que sous N₂, ce qui témoigne d'une réaction rapide de [Fe₂(CO)₄(κ²-phen)(μ-pdt)]²⁻ (**1**²⁻) avec CO.

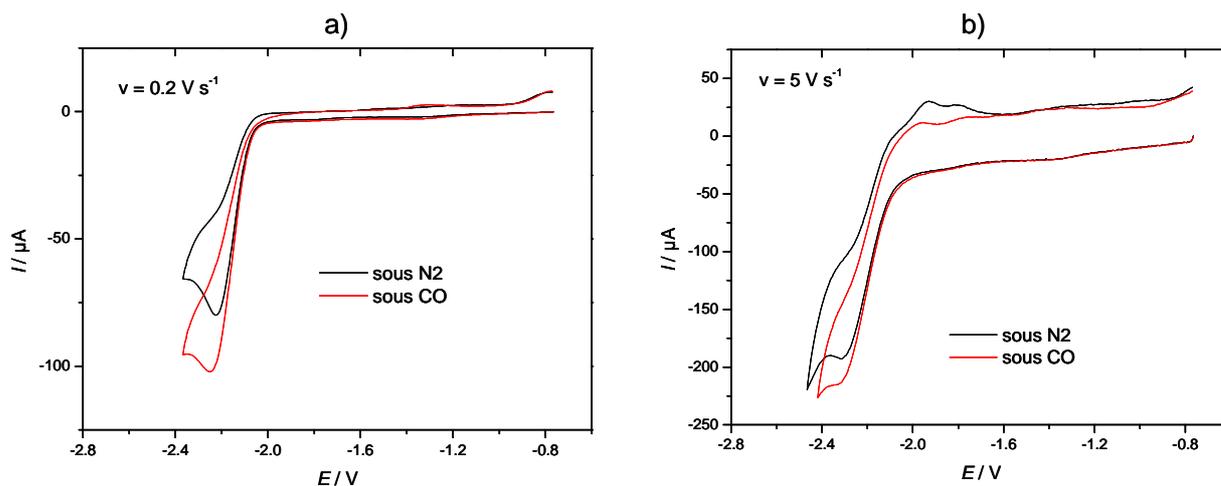


Figure 10 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (0.94 mM) dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 et sous CO (électrode de carbone vitreux). a) $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ b) $v = 5 \text{ V s}^{-1}$

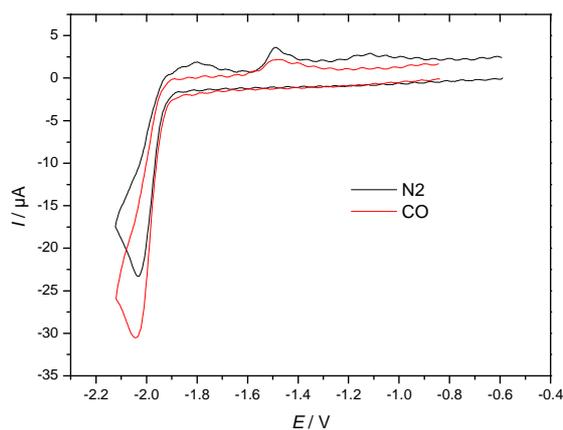


Figure 11 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1.04 mM) dans MeCN - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 et sous CO (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

Le comportement sous CO du complexe **2** dans l'acétonitrile (Figure 12) est différent de celui observé pour le complexe **1** dans MeCN - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (Figure 11). L'augmentation de $i_p^{\text{c, red}}$ sous CO est couplée à une augmentation du pic d'oxydation du dianion $\mathbf{2}^{2-}$ sur le balayage retour alors qu'elle s'accompagne d'une diminution dans le cas du dianion $\mathbf{1}^{2-}$. Contrairement à $\mathbf{1}^{2-}$, la réaction entre le dianion $\mathbf{2}^{2-}$ et CO ne semble pas avoir lieu ou serait réversible. Dans l'hypothèse où elle n'aurait pas lieu ce qui impliquerait alors que la réaction de dismutation ne puisse être favorisée, l'augmentation de $i_p^{\text{c, red}}$ observée sous CO et

l'augmentation concomitante du pic d'oxydation du dianion pourrait alors s'expliquer par le fait que l'anion 2^- perd de façon réversible un carbonyle sous atmosphère inerte (perte réversible). Sous CO, il se dismute pour donner le complexe neutre 2 et le dianion 2^{2-} .

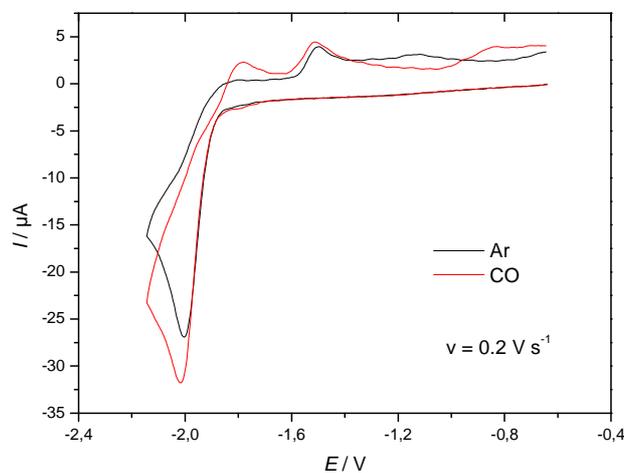


Figure 12 : Voltammétrie cyclique de 2 (0.90 mM) dans MeCN-[NBu₄][PF₆] sous Ar et sous CO (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

En milieu CH₂Cl₂ (Figure 13), on n'observe pas d'augmentation de $i_p^{c, red}$ et on ne détecte pas le pic d'oxydation du dianion sur le balayage retour ce qui suggère que l'anion 2^- n'est pas stable ou qu'il réagit avec CO.

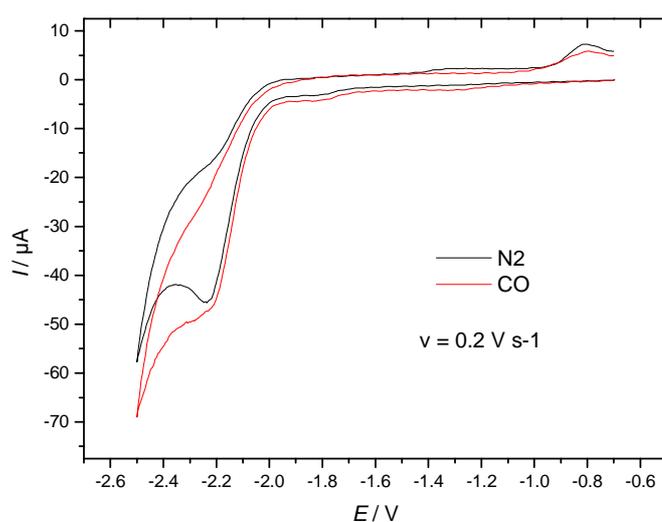


Figure 13 : Voltammétrie cyclique de 2 (1.01 mM) dans CH₂Cl₂-[NBu₄][PF₆] sous Ar et sous CO (électrode de carbone vitreux; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

En résumé, la réduction des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**2**) peut être représentée par les mécanismes du schéma 8, dans lequel les produits formés à partir de l'anion et par réaction du dianion avec CO ne sont pas connus.

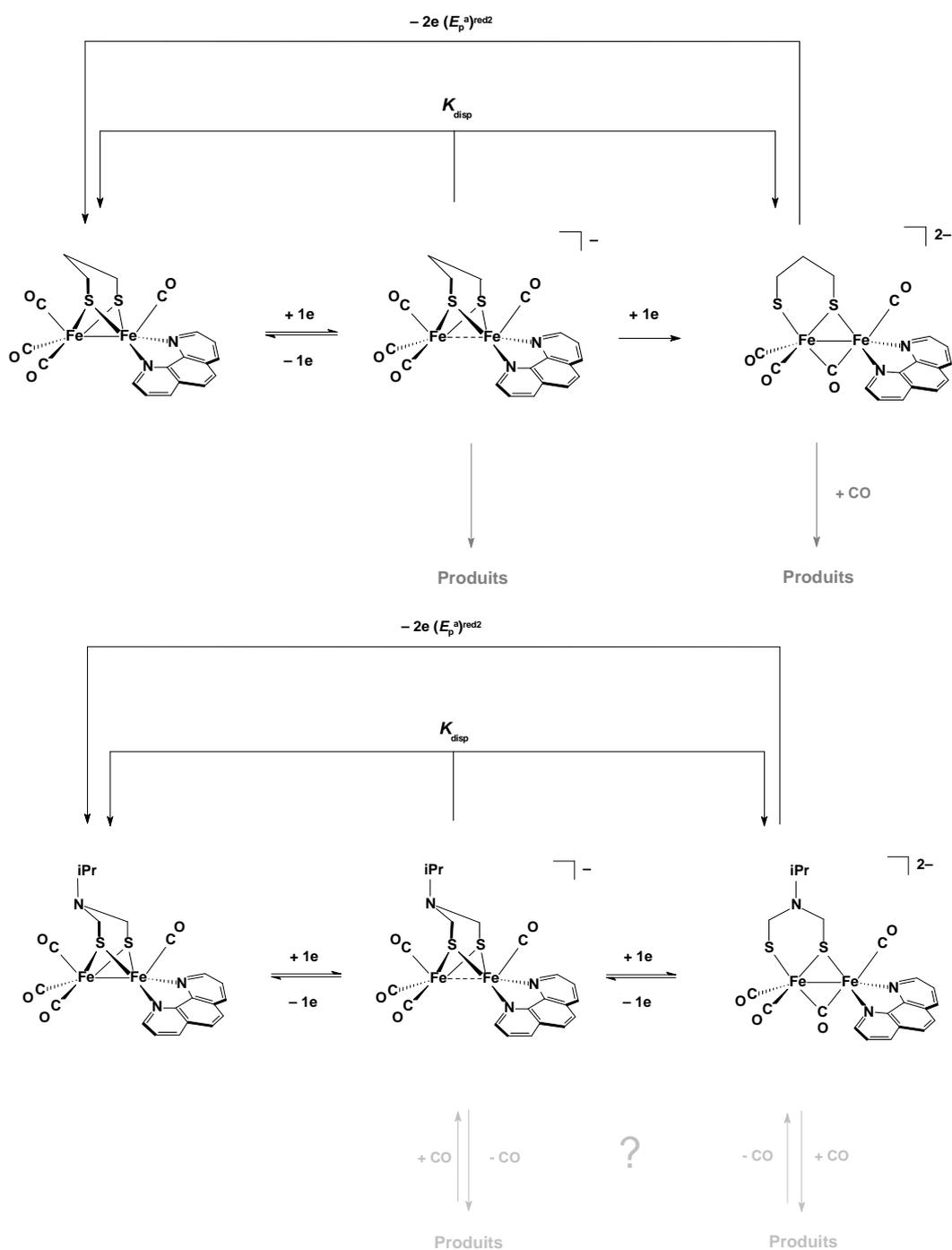


Schéma 8 : Réduction des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (en haut) et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**2**) (en bas) dans l'acétonitrile

4.3. Etude électrochimique de l'oxydation des complexes 1-2

La première oxydation du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) en milieu CH_2Cl_2 - $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ sous argon est partiellement réversible $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0,26 \text{ V}$ (Figure 14). On constate que le système devient plus réversible sous CO puisque le rapport $i_p^{\text{c, ox}}/i_p^{\text{a, ox}}$ est, par exemple, égal à 0,90 sous CO contre 0,70 sous Ar à $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. A $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$, $i_p^{\text{c, ox}}/i_p^{\text{a, ox}} = 0,97$ sous CO et il est de 0,83 sous Ar. L'oxydation est monoélectronique, déduction faite de la comparaison de l'intensité de courant de pic de réduction (i_p^{ox1}) du complexe **1** avec celle de l'oxydation monoélectronique (i_p^{ox1}) du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-Ime-CH}_2\text{-Ime})(\mu\text{-pdt})]$ ($\text{Ime} = 1,3\text{-diméthylimidazol-2-ylidène}$) à concentrations égales (Figure 15). Le second pic d'oxydation observé sous Ar correspond vraisemblablement à l'oxydation d'un produit de la première oxydation puisqu'il disparaît sous atmosphère CO.

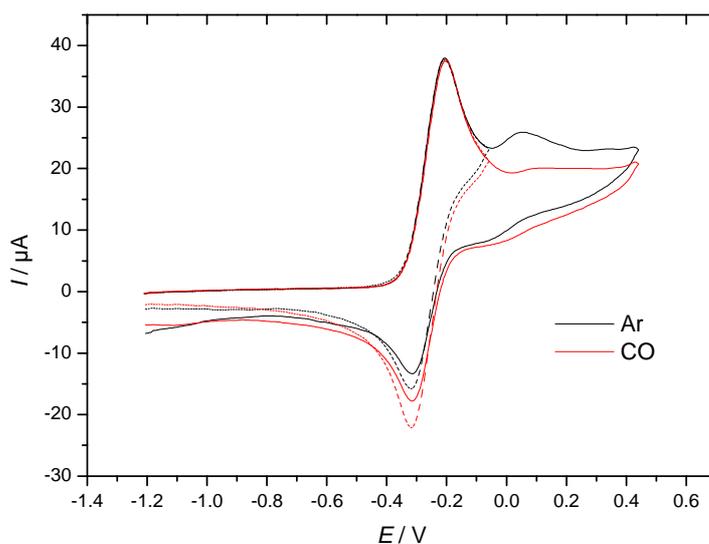


Figure 14 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1,43 mM) dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous Ar et sous CO (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

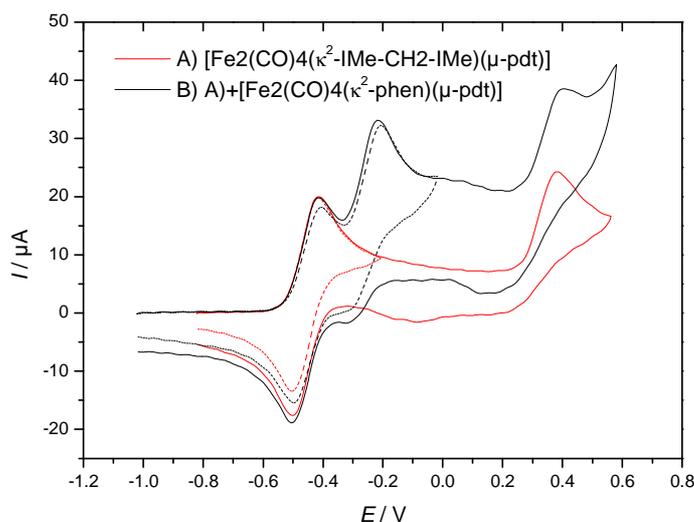


Figure 15: Voltammétries cycliques de $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-Ime-CH}_2\text{-Ime})(\mu\text{-pdt})$ (1,01 mM) et de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1,02 mM) dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

Bien que la fonction de courant ($i_p^{\text{ox1}} / v^{1/2}$) en fonction de la vitesse de balayage s'écarte légèrement de la linéarité aux faibles vitesses de balayage (Figure 16) nous pouvons néanmoins conclure que le processus sous atmosphère inerte s'effectue selon un mécanisme EC puisque la fonction de courant suit la même variation que sous CO et que l'intensité du pic d'oxydation $i_p^{\text{a,ox}}$ est la même sous CO et Ar. La réaction chimique correspond vraisemblablement à la perte d'un CO et serait réversible dans la mesure où le système est réversible chimiquement sous CO (Schéma 9). Cette perte de CO lors de l'oxydation n'est pas habituelle pour les complexes disubstitués. Elle n'est pas observée dans le cas du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-Ime-CH}_2\text{-Ime})(\mu\text{-pdt})]$ ($\text{Ime} = 1,3\text{-diméthylimidazol-2-ylidène}$).³¹ Le voltammogramme cyclique sous atmosphère inerte est identique à celui obtenu sous CO. Pour d'autres complexes comme $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-bis(diphénylphosphino)éthane}$), l'oxydation sous CO conduit à la formation d'un adduit qui se détecte par la présence d'un nouveau pic d'oxydation à un potentiel plus positif.³² Le seul exemple de la littérature qui présente une perte d'un carbonyle lors de son oxydation est le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bpy})(\mu\text{-pdt})]$.²⁵

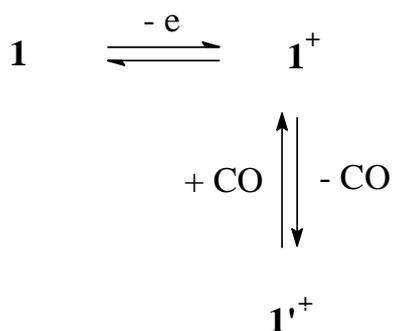


Schéma 9 : Mécanisme EC mis en jeu lors de l'oxydation du complexe **1**

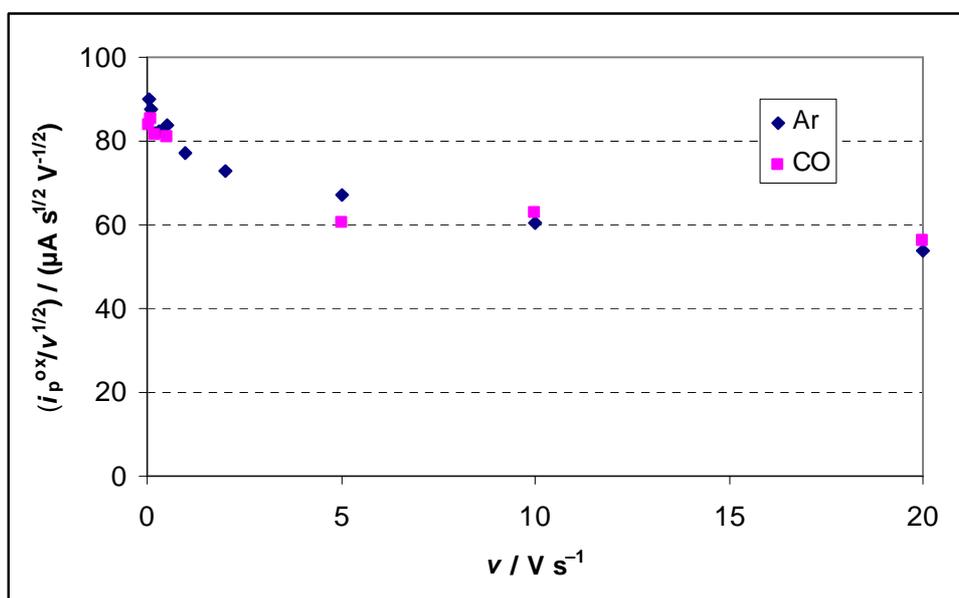


Figure 16 : Variations de la fonction de courant associée à la première oxydation de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1,43 mM) dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ en fonction de la vitesse de balayage (électrode de carbone vitreux) sous Ar (bleu) et sous CO (rose).

Les variations linéaires du courant de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sous Ar et sous CO démontrent que le processus électrochimique est contrôlé par la diffusion (Figure 17). D'après l'équation de Randles-Sevcik,³³ on sait que la pente de la droite $i_p = f(v^{1/2})$ est égale à $2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C$, où n est le nombre d'électrons échangés, A est la surface de l'électrode en cm^2 ($A = 0,072 \text{ cm}^2$), D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et C la concentration de l'espèce en solution en mol cm^{-3} , i_p étant alors exprimé en A. Le coefficient de diffusion du complexe a ainsi pu être calculé, il est égal à $D_0 = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

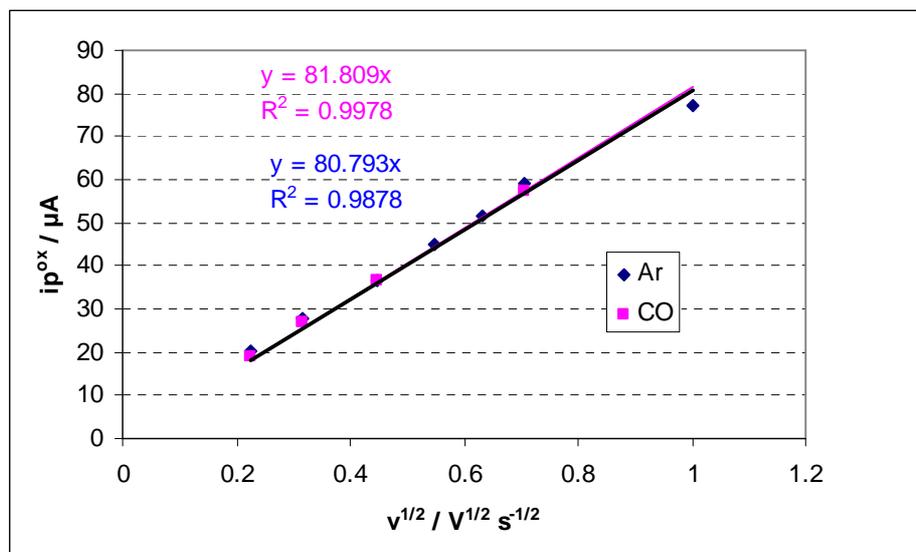


Figure 17 : Variation de l'intensité du courant de la première oxydation de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (1,43 mM) dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (électrode de carbone vitreux) sous Ar (bleu) et sous CO (rose).

Dans l'acétonitrile, l'oxydation du complexe **1** est irréversible quelle que soit la vitesse de balayage (Figure 18), $E_p^{\text{ox}} = -0,23 \text{ V}$ à $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$. Aucun changement n'est observé lorsque les voltammogrammes sont tracés sous atmosphère CO. Dans ce solvant, la réaction chimique correspond vraisemblablement à la coordination d'un MeCN sur le site de coordination libéré lors de l'inversion de pyramide et/ou libéré lors du départ d'un CO observé en milieu non coordonnant. Le nombre d'électron mis en jeu est supérieur à 1 aux faibles vitesses de balayage ce qui serait en accord avec la coordination d'une molécule d'acétonitrile au niveau de FeI/FeII conduisant à un complexe dont l'oxydation se situerait avant celle du complexe neutre.

En ce qui concerne le complexe **2**, l'oxydation irréversible qui se situe à un potentiel de $-0,30 \text{ V}$ à $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ s'effectue selon un processus EC dans l'acétonitrile (la fonction de courant est présentée dans la figure 9, page 53). Comme dans le cas de **1**, les voltammogrammes restent inchangés sous atmosphère CO.

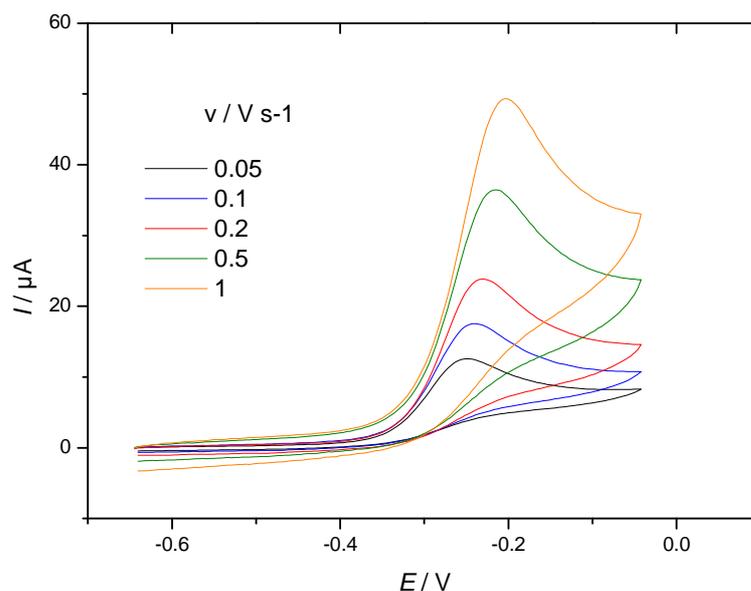


Figure 18 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (0.49 mM) dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous Ar à différentes vitesses de balayage (électrode de carbone vitreux).

Un comportement similaire a été observé pour les complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bipy})(\mu\text{-pdt})]$.²⁵ Ce sont, à notre connaissance, les seuls cas de complexes chélatés pour lesquels le départ d'un CO est observé lors de l'oxydation. Un tel phénomène, perte de CO, n'est pas observé dans d'autres systèmes tels que $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-I}_{\text{Me}}\text{CH}_2\text{-I}_{\text{Me}})(\mu\text{-pdt})]$ ³¹ et dans le cas de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$ la présence de CO conduit à la formation d'un adduit.^{31,32}

5. Réactivité des complexes 1-3 en présence de protons

Les études antérieures sur la réactivité de **1** en présence d'un acide fort (HBF_4) ont démontré que ce complexe se protone dans le dichlorométhane pour conduire au dérivé hydruro ponté $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-H})]^+$ (**1- μH^+**) (Schéma 10).⁴ Des études RMN à basse température ont révélé par ailleurs, la formation intermédiaire d'une espèce présentant un hydruro en position terminale, **1-tH⁺**, comme cela a été démontré pour d'autres dérivés dissymétriquement substitués présentant un ligand chélate.

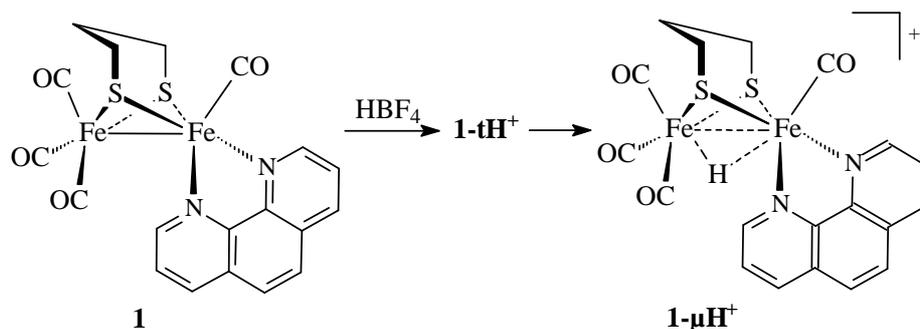


Schéma 10 : Protonation de **1** en présence d'un acide fort

En ce qui concerne le complexe **2** à pont azadithiolate, une N-protonation a été mise en évidence en présence d'acide fort comme $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ou $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dans différents solvants (Schéma 11)⁵ mais aucun transfert de protons vers le site difer n'a été observé. Par ailleurs, aucune espèce doublement protonée $(\text{NH})(\mu\text{H})^{2+}$ n'a pu être identifiée de façon certaine.

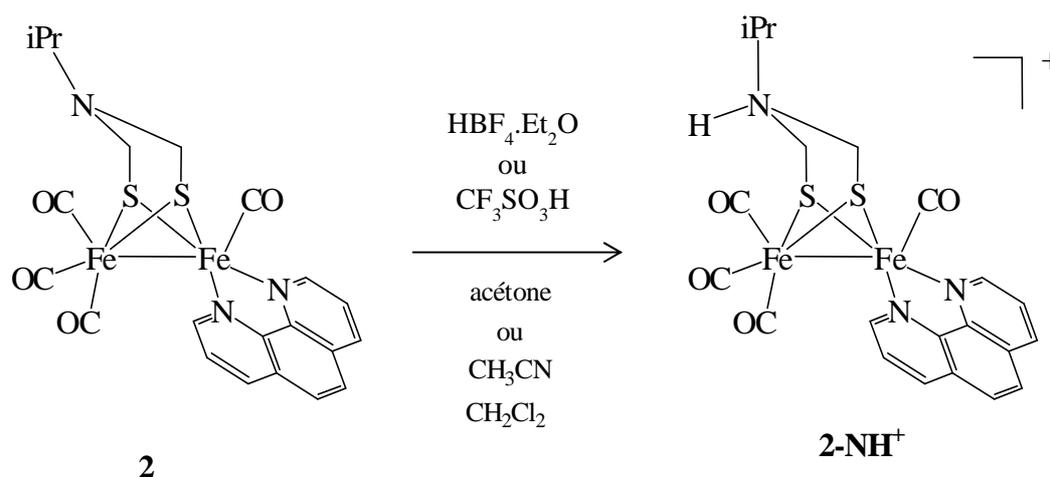


Schéma 11 : Protonation de **2** en présence d'un acide fort

Dans le cas du complexe **3**, les études préliminaires qui avaient été réalisées par Dr P.-Y Orain ont été reprises. Ce complexe est insoluble dans CH_2Cl_2 et très peu soluble dans l'acétonitrile. Afin de pouvoir étudier sa protonation dans ce dernier solvant, **3** a été solubilisé dans l'acétonitrile en ajoutant dans la solution du bromure de tétraéthylammonium (Et_4NBr). Dans ces conditions, le spectre IR de **3** présente dans la région des groupements carbonyle la signature attendue avec trois bandes intenses ($\nu_{\text{CO}} = 2006, 1939 \text{ et } 1898 \text{ cm}^{-1}$) (spectre en mauve sur Figure 19). L'addition d'acide trifluoroacétique $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, trop faible, ne modifie pas le spectre IR. Par contre, l'ajout d'acide tétrafluoroborique $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (jusqu'à 5

équivalents), fait apparaître de nouvelles bandes, à 2100, 2043 et 1980 cm^{-1} (spectre en rouge sur Figure 19), qui sont typiques, par comparaison avec la protonation de **1**, d'une espèce hydruro pontée. Par ailleurs, le spectre IR de **3**, enregistré en milieu aqueux tamponné avec une solution tampon de tris-HCl (pH = 7) suggère que le complexe existe dans ces conditions sous sa forme neutre et sa forme protonée. Malheureusement, malgré de nombreux efforts, cette espèce protonée n'a pas pu être isolée et caractérisée de façon plus complète.

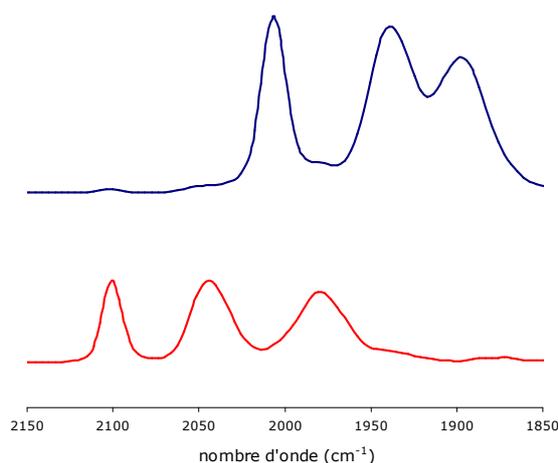


Figure 19: Spectres IR du complexe **3** en absence (mauve) et en présence de HBF_4 (rouge) dans l'acétonitrile.

Connaissant le comportement en milieu acide des complexes **1-2**, nous avons poursuivi leur étude en nous intéressant à leur comportement électrochimique en milieu acide, ce qui n'avait pas été réalisé auparavant et nous avons tenté de finaliser l'étude électrochimique du complexe **3**.

6- Etude électrochimique des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**2**) en présence d'acide

L'addition d'ajouts successifs d'acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) ($\text{pK}_a = 2,5$ dans MeCN) à une solution du complexe **1** dans $\text{MeCN}-[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ conduit à la diminution croissante du pic d'oxydation (Figure 20) ce qui signifie que le complexe se protone selon un équilibre dont la constante est faible.

Il faut également un excès d'acide pour déplacer l'équilibre vers la formation de la forme protonée du complexe en milieu dichlorométhane. En effet, comme le montre la figure

21, l'intensité du courant de pic de la première oxydation du complexe **1** en fonction du rapport de concentration [acide]/[complexe] décroît linéairement. Elle est nulle pour un rapport égal à 3,7.

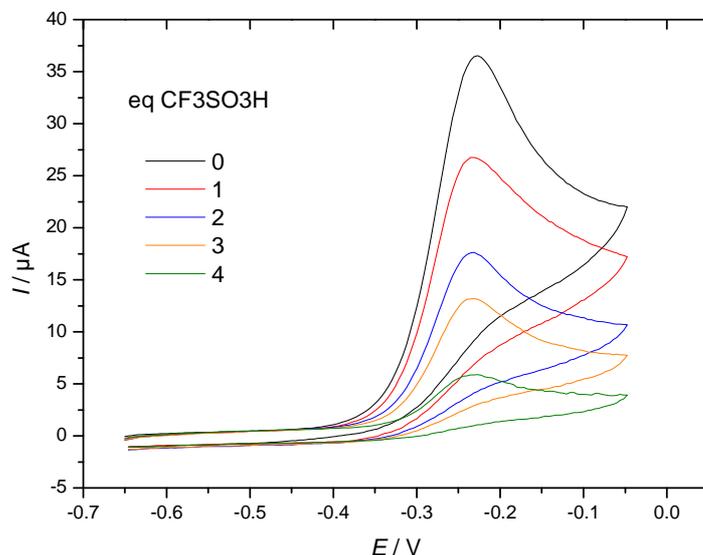


Figure 20 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1.18 mM) dans MeCN- $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ en absence et en présence d'acide triflique sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

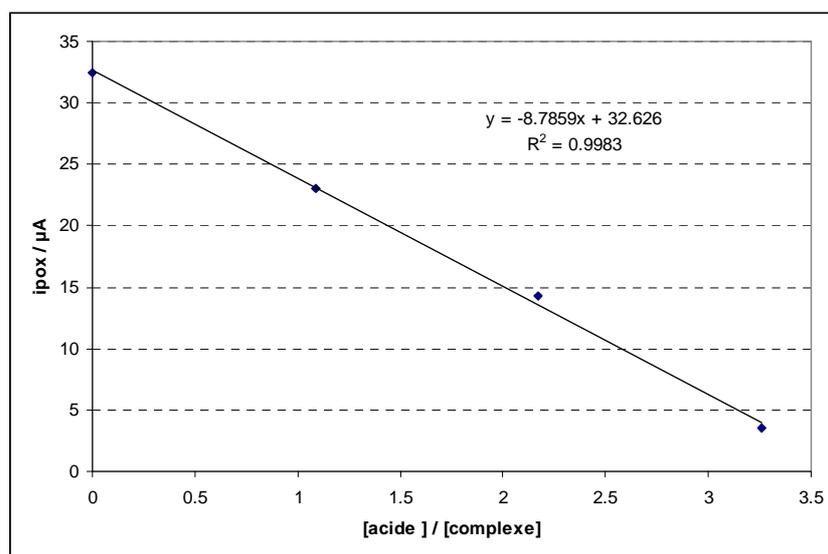


Figure 21 : Variation de l'intensité du courant de la première oxydation de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1,04 mM) en fonction du rapport [acide]/[complexe] dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

Il avait été montré que le suivi par spectroscopie infra-rouge (réactIR) de l'addition d'acide à une solution du complexe **1** dans le dichlorométhane présente un déplacement des bandes d'absorption des ligands carbonyle de 90 cm^{-1} vers les plus hautes énergies (2099, 2041, 1987 cm^{-1}).⁴ La valeur de ce déplacement est caractéristique de la formation d'un hydrure en position pontée. En voltammétrie cyclique, cela se traduit par l'apparition de nouveaux pics de réduction à $-1,40\text{ V}$ et $-1,75\text{ V}$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$. La synthèse d'un échantillon témoin du complexe hydruro-ponté a permis de vérifier que le voltammogramme obtenu pour cette espèce cationique est identique à celui du complexe neutre en présence de 1 équivalent d'acide (Figure 22).

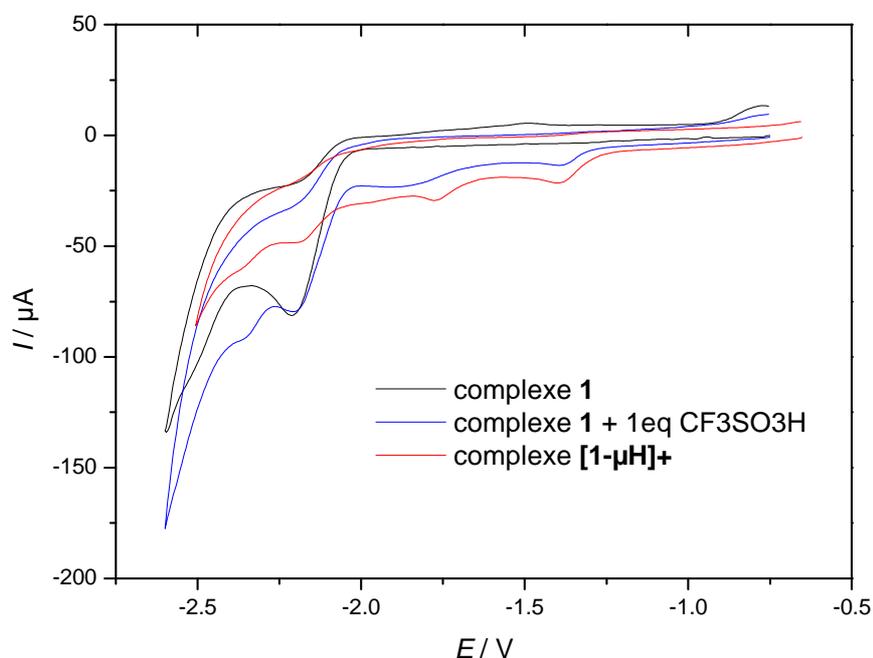


Figure 22 : Voltammétrie cyclique du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1,00 mM) en absence et en présence de 1 équivalent de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ et celle du complexe de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-H})][\text{BF}_4]$ (**1- μH^+**) (0,90 mM) dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2\text{ Vs}^{-1}$).

Malheureusement, le complexe hydruro-ponté **[1- μH^+]** n'est pas stable en milieu acide. Les voltammogrammes obtenus après quelques ajouts d'acide et/ou après quelques minutes ne sont plus reproductibles et deviennent difficilement interprétables comme le montre la figure 23.

Les changements de couleur observés témoignent également de l'instabilité des espèces en solution. L'addition d'acide au complexe **1** conduit à des solutions passant du bleu-violet intense, au vert-marron puis au marron-orange et finalement orange. La figure 24 montre le spectre UV du complexe **1** avant l'ajout d'acide (courbe bleue) et celui obtenu après l'ajout de 10 équivalents d'acide triflique (courbe rose). Ce dernier est identique au spectre de la ferroïne ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) caractérisé par un λ_{max} à 508 nm.

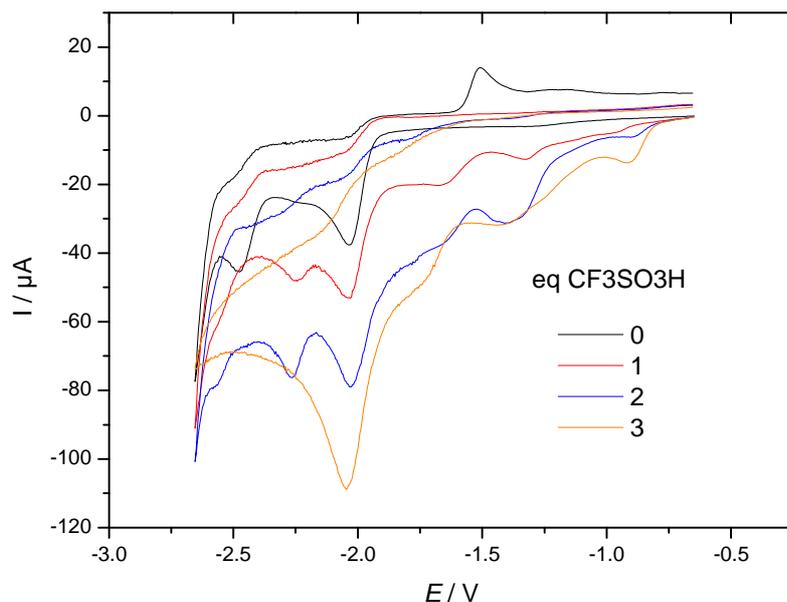


Figure 23 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1.18 mM) dans MeCN- $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ en absence et en présence d'acide triflique sous N_2 (électrode de carbone vitreux ; $\nu = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

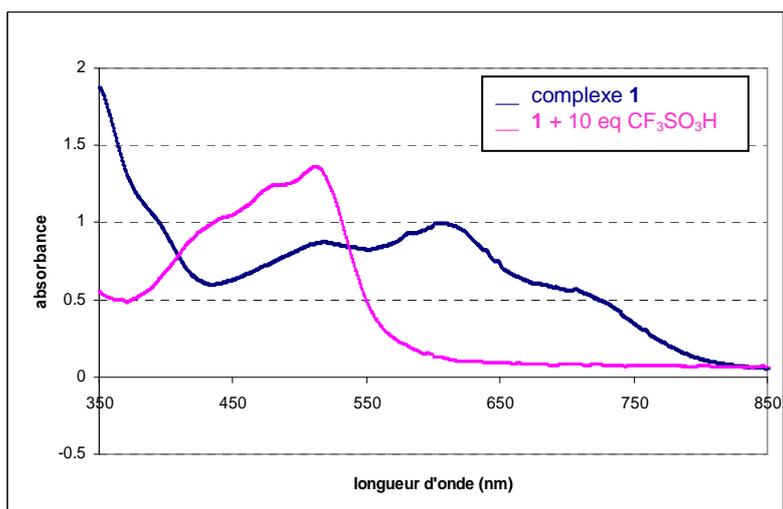


Figure 24: Spectre UV du complexe **1** (0,41 mM) dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 avant (—) et après (—) l'ajout de 10 équivalents de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. La solution initialement bleu violet intense devient orange.

Le tracé des voltammogrammes cycliques de la ferroïne en milieu dichlorométhane en présence et en l'absence d'acide trifluorométhanesulfonique (Figure 25) permet de confirmer le fait que le complexe **1** se dégrade en milieu acide et conduit à la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (présence d'un pic de réduction en milieu acide à $E_p^{\text{red}1} = -1,8 \text{ V}$). Un suivi IR de l'évolution du complexe **1** en milieu acide suggère également la formation du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ comme co-produit de dégradation.

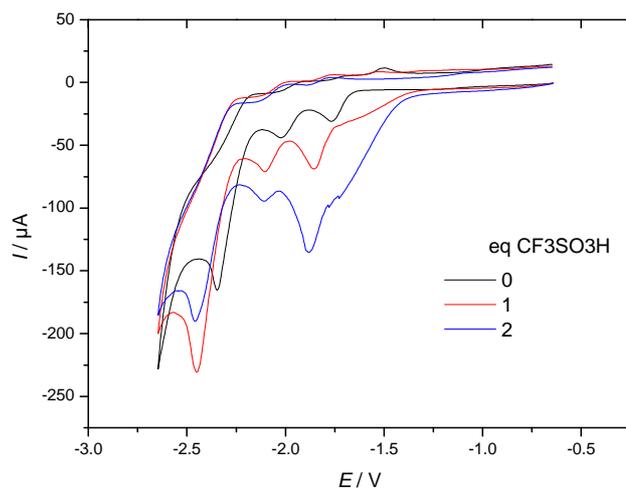


Figure 25 : Voltammétrie cyclique de la ferroïne (0,025 mM) dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 en l'absence et en présence d'acide (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$)

L'utilisation d'un acide plus faible, comme l'acide toluènesulfonique (acide tosylique, HOTS, $pK_a^{\text{MeCN}} = 8,7$), ne permet pas la protonation du complexe **1**. La légère diminution du pic d'oxydation ainsi que les pics de réduction supplémentaires observés en réduction seraient le résultat de la dégradation du complexe en milieu acide.

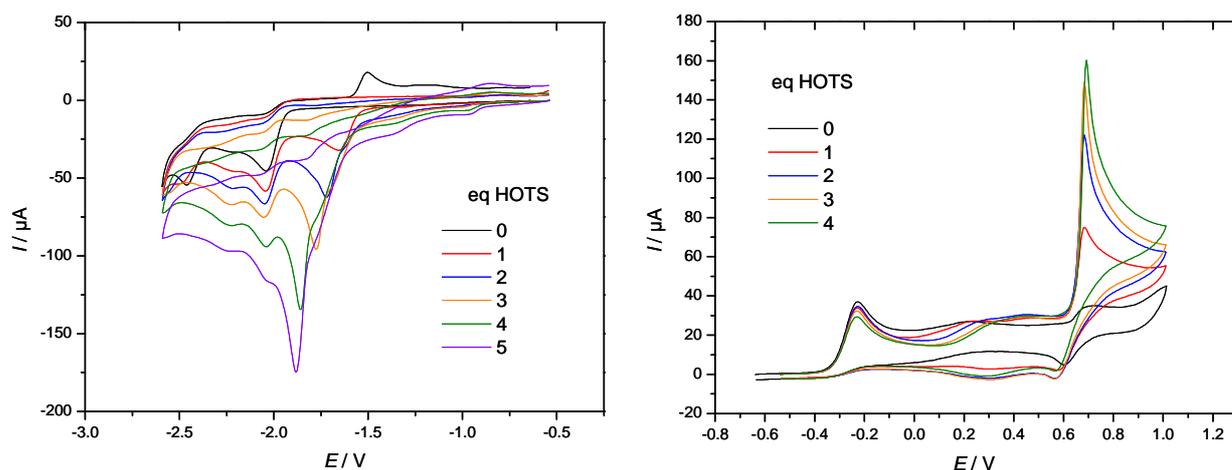


Figure 26 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**) (1.08 mM) dans MeCN- $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sous N_2 en l'absence et en présence d'HOTS (électrode : carbone vitreux vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

L'addition d'un équivalent d'acide tosylique permet en revanche la protonation du complexe **2**. En effet, le pic d'oxydation du complexe disparaît au profit d'un nouveau pic situé à un potentiel plus anodique. En réduction, un nouveau pic apparaît à -1,60V. Le déplacement d'environ 300 mV du pic d'oxydation et la différence (ΔE_p) de 400mV entre les pics de réduction du complexe neutre et de l'espèce protonée sont en accord avec une protonation de la fonction amine du pont.⁵

L'ajout de plusieurs équivalents ne permet pas d'observer une catalyse efficace de la réduction des protons (Figure 27). En effet, le pic relatif à l'espèce protonée $\mathbf{2}\text{-}\mu\text{NH}^+$ n'augmente que modérément. En outre la présence de pics situés à des potentiels plus positifs témoigne de la dégradation du complexe en milieu acide. Comme le révèle la figure 28, on détecte en effet la présence de ligand phénanthroline libre en solution. Un comportement similaire est observé avec l'acide $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

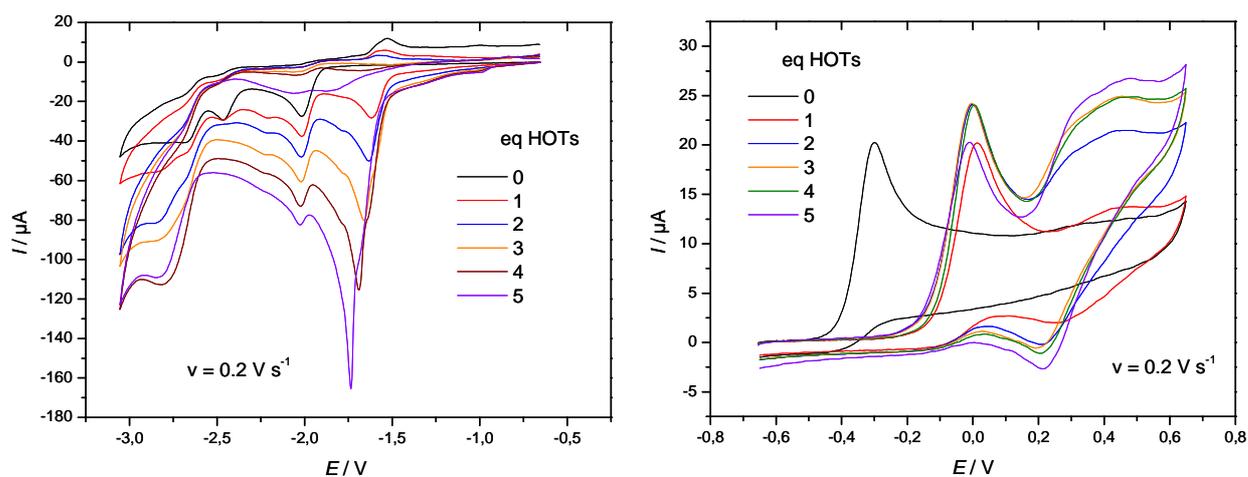


Figure 27 : Voltammétrie cyclique de **2** (1,01 mM) dans MeCN-[NBu₄][PF₆] sous N₂ (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

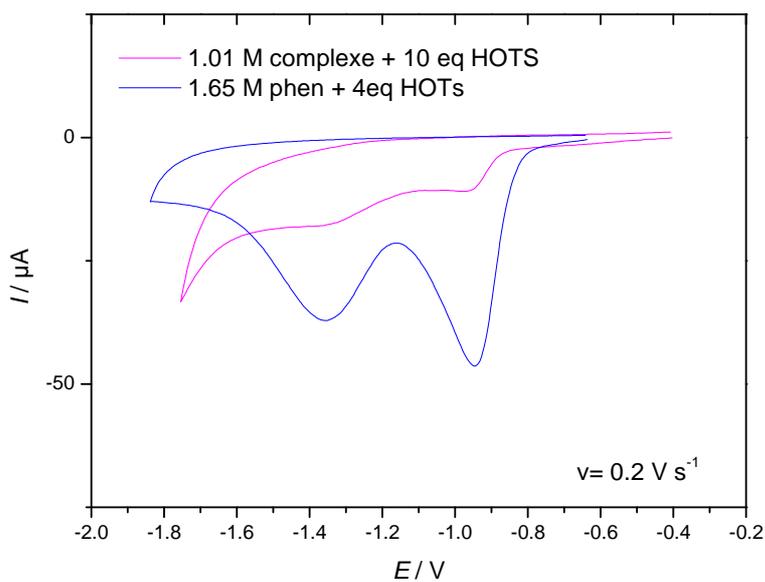


Figure 28 : Voltammétries cycliques de **2** (1,01 mM) en présence de 10 équivalents d'HOTS (courbe rose) et de la phénanthroline (1,65mM) en présence de 4 équivalents d'HOTS (courbe bleue) dans MeCN-[NBu₄][PF₆] sous N₂ (électrode de carbone vitreux; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

7. Etude électrochimique en milieu aqueux du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-BPS})(\mu\text{-pdt})]$ (**3**)

Le complexe **3** étant très sensible à l'oxygène de l'air et peu, ou pas, soluble dans la plupart des solvants organiques utilisés usuellement (CH_2Cl_2 , MeCN), l'exploitation des résultats de son étude électrochimique reste limitée. Nous avons été dans l'obligation de travailler en boîte à gants, les résultats sous atmosphère inerte (flux d'azote ou argon) manquant de reproductibilité en raison d'une décomposition rapide de **3** dans ces conditions expérimentales. Enfin, l'objectif de l'étude de ce complexe étant de connaître son comportement en milieu aqueux nous ne présenterons que les résultats obtenus dans ces conditions.

La figure 29 présente la voltammétrie cyclique du complexe **3** réalisée sur carbone vitreux en milieu aqueux KCl 0,1 M. L'électrode de référence utilisée est l'électrode Ag | AgCl | Cl⁻ 3M. Le complexe **3** présente une oxydation irréversible à -0,01 V et une réduction irréversible à -1,32 V. L'espèce formée lors de la réduction est détectée par son oxydation à -0,58 V lors du balayage retour.

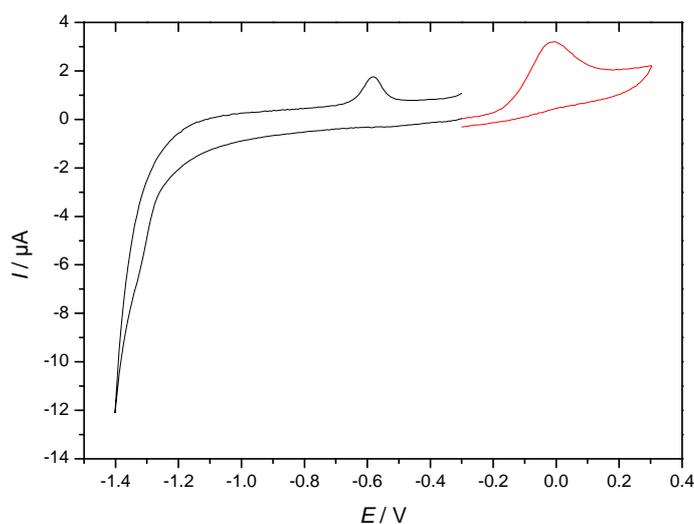


Figure 29 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-BPS})(\mu\text{-pdt})]$ (**3**) (2mM) dans H_2O -KCl 0,1 M en boîte à gants (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$).

L'addition d'un équivalent de tampon acétique (pH = 6) se traduit par la disparition du pic d'oxydation et l'apparition d'un pic de réduction à -1,26 V qui peut être attribué à la réduction catalytique des protons par le complexe **3** (Figure 30). Si le courant de réduction augmente de façon catalytique avec des quantités croissantes de tampon, on constate

également un déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs plus négatives (Figure 31), déplacement que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer à ce jour. Le croisement des courbes sur le balayage retour est en revanche vraisemblablement dû à un dépôt métallique à la surface de l'électrode.

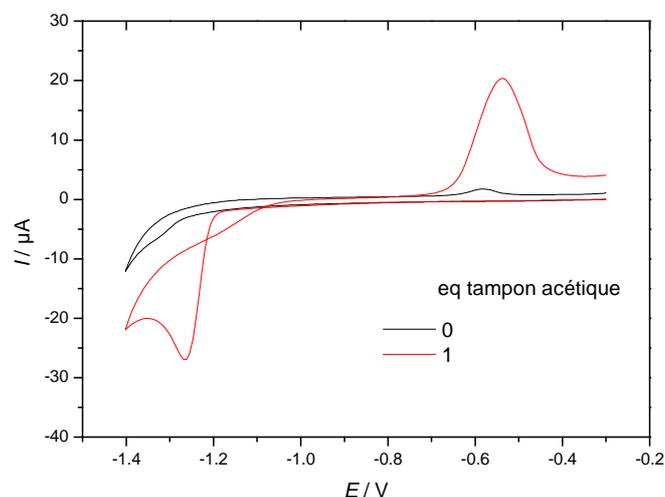


Figure 30 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-BPS})(\mu\text{-pdt})]$ (**3**) (2mM) dans $\text{H}_2\text{O-KCl}$ 0,1 M en boîte à gants en absence et en présence de 1 équivalent de tampon acétique (électrode de carbone vitreux ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$).

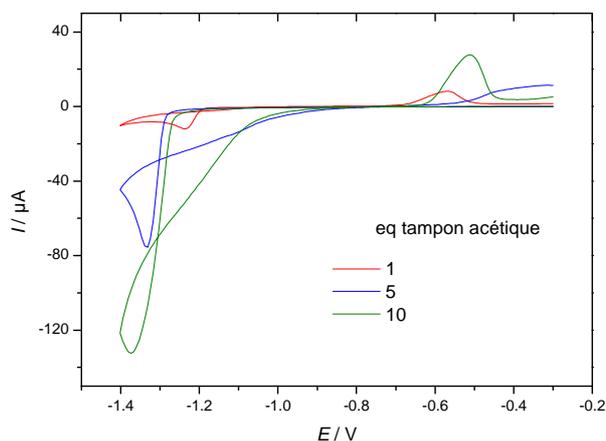


Figure 31 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-BPS})(\mu\text{-pdt})]$ (**3**) (2mM) dans $\text{H}_2\text{O-KCl}$ 0,1 M en boîte à gants après différents ajouts de tampon acétique (électrode de carbone vitreux ; $\nu = 0,025 \text{ V s}^{-1}$).

8. Conclusion

L'instabilité des complexes **1** et **2** a limité leur étude. Celle-ci a néanmoins mis en évidence que ces complexes se réduisent, comme le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bpy})(\mu\text{-pdt})]$,²⁵ en une seule étape à deux électrons aux faibles vitesses de balayage et en deux étapes monoélectroniques successives aux vitesses plus élevées. Ce comportement est identique à celui des complexes hexacarbonylés mais diffère de celui observé dans le cas des complexes disubstitués par d'autres ligands chélatants. Lors de leur réduction, les complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dmppe})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NBn})]$ par exemple subissent une isomérisation catalysée par un transfert d'électron (mécanisme ETC).^{35,36} Le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-I}_{\text{Me}}\text{CH}_2\text{-I}_{\text{Me}})(\mu\text{-pdt})]$, quant à lui, se réduit de façon irréversible en mettant en jeu deux électrons.²⁷

Par ailleurs, il a été établi que l'oxydation du complexe **1** conduit à la perte réversible d'un CO, perte également observée lors de l'oxydation du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-bipy})(\mu\text{-pdt})]$.²⁵ Là encore le comportement est différent de celui observé pour d'autres complexes disubstitués. Ainsi le départ d'un ligand CO n'est pas observé dans le cas du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-I}_{\text{Me}}\text{CH}_2\text{-I}_{\text{Me}})(\mu\text{-pdt})]$. Dans le cas de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$ la présence de CO conduit à la formation d'un adduit.

L'étude du comportement électrochimique des espèces difer $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-xdt})]$ (xdt = pdt, adt) sera étendu aux dérivés monosubstitués $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{L}(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-xdt})]$ (L = PR_3) dont la synthèse est connue et le comportement de cette série de systèmes difer phénanthroline sera rationalisé à l'aide des études DFT complémentaires.

On notera que la coordination du ligand BPS sur un complexe difer modèle des hydrogénases permet d'obtenir un dérivé hydrosoluble mais que celui-ci se dégrade trop rapidement en milieu acide comme c'est le cas de la plupart des complexes phénanthroline dans ces conditions.

D'autres ligands portant des fonctions sulfonate pourraient permettre la synthèse de complexes difer solubles en milieu aqueux. L'étude de la réactivité d'un de ces ligands, le 1,2-bis(di-4-sulfonatophénylphosphino)benzène (BDSPPB) (Schéma 12), avec le complexe précurseur $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ a été envisagée mais n'a pas donné, pour le moment, de résultats satisfaisants.

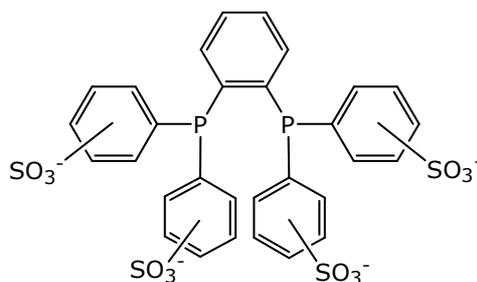


Schéma 12: Ligand BDSPPB

9. Partie expérimentale

Pour toutes les indications sur les méthodes et les appareillages qui ont permis de réaliser les analyses spectroscopiques, se reporter à l'**Annexe 1** « Méthodes et matériels ».

9.1. Synthèse du complexe $[Fe_2(CO)_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-pdt})]$ (**1**)⁴

Dans 50 mL de toluène dégazé, 0,700 g du complexe $[Fe_2(CO)_6(\mu\text{-pdt})]$ et 0,720 g (2 équivalents) de 1,10-phénanthroline monohydrate sont mis au reflux et sous agitation pendant 2 h à 115°C. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100% CH_2Cl_2 ; élution du produit : 100 % CH_2Cl_2). Enfin, le produit pur est lavé à l'hexane (2 fois 25 mL). Le complexe **1** est obtenu sous forme de poudre bleu foncé.

Rendement : $m = 0,620$ g ; 67%

IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{CO} = 2007, 1936, 1895$ cm^{-1}

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 25 °C, 500 MHz, δ en ppm) : 9,01 (d, 2H, $J_{HH} = 5,2$ Hz, H_{phen}) ; 8,25 (d, 2H, $J_{HH} = 7,8$ Hz, H_{phen}) ; 7,90 (s, 2H, H_{phen}) ; 7,62 (dd, 2H, $J_{HH} = 7,8$ Hz, $J_{HH} = 7,8$ Hz, H_{phen}) ; 2,13 (m, 2H, $H_{\mu\text{-pdt}}$) ; 2,07 (m, 1H, $H_{\mu\text{-pdt}}$) ; 1,75 (m, 2H, $H_{\mu\text{-pdt}}$) ; 1,41 (m, 1H, $H_{\mu\text{-pdt}}$)

9.2. Synthèse de la *N,N*-di(chlorométhyl)-2-isopropylamine³⁴

Dans 30 mL de dichlorométhane dégazé, 2 mL d'isopropylamine sont ajoutés sur 1,75 g de paraformaldéhyde (2,5 équivalents) et mis sous agitation pendant 3 h. Ensuite, 6,75 mL (4 équivalents) de chlorure de thionyle sont ajoutés à la solution et l'agitation est prolongée 1 h

de plus. Puis le solvant est évaporé sous vide, et la chloroamine est extraite à l'éther diéthylique (4 fois 25 mL). Après évaporation de l'éther diéthylique, l'extrait obtenu est une huile jaune.

Rendement : $m = 1,870 \text{ g}$; 52%

RMN ^1H (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz, δ en ppm) : 5,23 (s, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$) ; 3,32 (m, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,4 \text{ Hz}$, NCH) ; 1,16 (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 6,4 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$)

9.3. Synthèse du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]^{34}$

Dans 50 mL de THF dégazé, 1 g de complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\text{S}_2)]$ et 5,8 mL de LiBEt_3H (2 équivalents) sont mis sous agitation, à $T = -78 \text{ °C}$ à l'aide d'un bain éthanol/azote liquide, pendant 30 min. Ensuite, 0,545 g de chloroamine (1,2 équivalents) est ajouté doucement dans la solution, et la température de -78 °C et l'agitation sont maintenues pendant 15 min après le début de l'ajout. La solution est laissée revenir à température ambiante, puis le solvant est évaporé sous vide. Une extraction est faite à l'éther diéthylique (5 fois 30 mL). Le produit est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100% hexane ; élution du produit : 75:25 mélange hexane: CH_2Cl_2). Le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\text{adt})]$ est obtenu sous forme de poudre rouge.

Rendement : $m = 0,470 \text{ g}$; 38 %

IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 2073, 2034, 1996 \text{ cm}^{-1}$

RMN ^1H (CDCl_3 , 25 °C, 300 MHz, δ en ppm) : 3,22 (s, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S}_2$) ; 2,82 (m, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$, NCH) ; 0,92 (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$)

9.4. Synthèse du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-phen})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]^{35}$

Dans 50 mL de toluène dégazé, 1,38 g du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ et 1,275 g (2 équivalents) de 1,10-phénanthroline monohydrate sont mis au reflux et sous agitation pendant 2 h à 115 °C . Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100% CH_2Cl_2 ; élution du produit : 100 % CH_2Cl_2). Enfin, le produit pur est lavé au pentane (2 fois 25 mL). Le complexe **2** est obtenu sous forme de poudre bleue.

Rendement : $m = 0,378 \text{ g}$; 21%

IR (CH₂Cl₂) : $\nu_{\text{CO}} = 2008, 1938, 1895 \text{ cm}^{-1}$

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 25 °C, 300 MHz, δ en ppm) : 9,00 (d, 2H, J_{HH} = 4,3 Hz, *H_{phen}*) ; 8,24 (d, 2H, J_{HH} = 6,8 Hz, *H_{phen}*) ; 7,89 (s, 2H, *H_{phen}*) ; 7,60 (dd, 2H, J_{HH} = 5,5 Hz, J_{HH} = 6,2 Hz, *H_{phen}*) ; 3,33 (d, 2H, J_{HH} = 11Hz, *H _{μ -adt}*) ; 2,88 (m, 1H, J_{HH} = 6,5 Hz, NCH(CH₃)₂) ; 2,76 (d, 2H, J_{HH} = 11 Hz, *H _{μ -adt}*) ; 0,95 (d, 6H, NCH(CH₃)₂)

9.5. Synthèse du complexe Na₂[Fe₂(CO)₄(κ^2 -BPS)(μ -pdt)] (**3**)

Dans 50 mL de DMF dégazé, 0,550 g du complexe [Fe₂(CO)₆(μ -pdt)] et 0,600 g de BPS sont mis sous agitation pendant 2 h à 120°C. La solution est ensuite filtrée sur célite, puis le solvant est évaporé sous vide pendant la nuit. Enfin, le produit obtenu est lavé au dichlorométhane (2 ou 3 fois 25 mL). Le complexe **3** est obtenu sous forme de poudre noire.

Rendement : m = 0,42 g ; 47%

IR (DMF) : $\nu_{\text{CO}} = 2006, 1939, 1898 \text{ cm}^{-1}$

10. Bibliographie

- (1) Capon, J.-F. ; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y. ; Schollhammer, P. ; Talarmin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4671-4681.
- (2) Simmons, T.R. ; Berggren, G.; Bacchi, M.; Fontecave, M.; Artero, V. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 270-271, 127-150.
- (3) (a) Morvan, D.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Le Goff, A.; Marchivie, M.; Michaud, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Yaouanc, J.-J.; Pichon, R.; Kervarec, N., *Organometallics*, **2007**, 26, 2042-2052 ; (b) Chouffai, D. ; Zampella, G. ; Capon, J.-F. ; De Gioia, L. ; Le Goff, A. ; Pétilion, F. Y. ; Schollhammer, P. ; Talarmin, J., *Organometallics* **2012**, 31, 1082-1091.
- (4) Orain, P.-Y.; Capon, J.-F.; Kervarec, N.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.; Pichon, R.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Dalton Trans.* **2007**, 3754–3756.
- (5) Ezzaher, S.; Orain, P.-Y.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.; Roisnel, T. Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Chem Commun*, **2008**, 2547-2549.
- (6) Orain, P.-Y.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, Schollhammer, P.; Talarmin, J. ; Zampella, G. ; De Gioia, L. ; Roisnel, T. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5003-5008.
- (7) (a) Sammes, P.G. ; Yahioğlu, G. *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 327-334; (b) G. Chelucci, R.P. Thummel, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3129-3170.
- (8) Orain, P.-Y., Thèse de Doctorat, **2009**, Université de Bretagne Occidentale
- (9) (a) Cloirec, A. L.; Davies, S. C.; Evans, D. J.; Hughes, D. L.; Pickett, C. J.; Best, S. P.; Borg, S. *Chem. Commun.* **1999**, 2285–2286; (b) Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Schmidt, M.; Wilson, S. R.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12518–12527.
- (10) Apfel, U.-P.; Halpin, Y.; Gottschaldt, M.; Görls, H.; Vos, J. G.; Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 5112–5118.
- (11) Quentel, F.; Passard, G.; Gloaguen, F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7757–7761.
- (12) Wang, F.; Wang, W.-G.; Wang, X.-J.; Wang, H.-Y.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3193–3197.
- (13) Li, X.; Wang, M.; Chen, L.; Wang, X.; Dong, J.; Sun, L. *ChemSusChem* **2012**, 5, 913 919.
- (14) Dey, S.; Rana, A.; Dey, S. G.; Dey, A. *ACS Catal.* **2013**, 3, 429–436.
- (15) Mejia-Rodriguez, R.; Chong, D.; Reibenspies, J. H.; Soriaga, M. P.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12004–12014.
- (16) Na, Y.; Wang, M.; Jin, K.; Zhang, R.; Sun, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5045 5051.
- (17) Singleton, M. L.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8870–8871.
- (18) Singleton, M. L.; Crouthers, D. J.; Duttweiler, R. P.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg,

- M. Y. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5015–5026.
- (19) Cao, W.-N.; Wang, F.; Wang, H.-Y.; Chen, B.; Feng, K.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8081–8083
- (20) Niwa, M.; Takada, T.; Higashi, N. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 633–636.
- (21) De Pascali, S. A.; Migoni, D.; Papadia, P.; Muscella, A.; Marsigliante, S.; Ciccarese, A.; Fanizzi, F. P. *Dalton Trans.* **2006**, 5077–5087.
- (22) Zanarini, S.; Ciana, L. D.; Marcaccio, M.; Marzocchi, E.; Paolucci, F.; Prodi, L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10188–10193.
- (23) McDermott, G. P.; Zammit, E. M.; Bowen, E. K.; Cooke, M. M.; Adcock, J. L.; Conlan, X. A.; Pfeffer, F. M.; Barnett, N. W.; Dyson, G. A.; Francis, P. S. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *634*, 222–227.
- (24) Zammit, E. M.; Barnett, N. W.; Henderson, L. C.; Dyson, G. A.; Zhou, M.; Francis, P. S. *Analyst* **2011**, *136*, 3069–3072.
- (25) Roy, S.; Groy, T. L.; Jones, A. K. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3843–3853.
- (26) Liu, C.; Yu, L.; Liu, Y.; Li, F.; Zhou, M. *Magn. Reson. Chem.* **2011**, *49*, 816–823.
- (27) Capon, J.-F.; Ezzaher, S.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Davin, T. J.; Mc Grady, J. E.; Muir, K. W. *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 2052–2064
- (28) Morvan, D.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Le Goff, A.; Marchivie, M.; Michaud, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Yaouanc, J.-J.; Pichon, R.; Kervarec, N. *Organometallics* **2007**, *26*, 2042–2052.
- (29) (a) Evans, D. H. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 2113–2144; (b) Felton, G. A. N.; Petro, B. J.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L.; Evans, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11290–11291; (c) Pierce, D. T.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6063–6073.
- (30) (a) Apfel, U.-P.; Troegel, D.; Halpin, Y.; Tschierlei, S.; Uhlemann, U.; Görls, H.; Schmitt, M.; Popp, J.; Dunne, P.; Venkatesan, M.; Coey, M.; Rudolph, M.; Vos, J. G.; Tacke, R. and Weigand, W. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10117–10132; (b) Goy, R.; Apfel, U.-P.; Elleouet, C.; Escudero, D.; Elstner, M.; Görls, H.; Talarmin, J.; Schollhammer, P.; González, L. and Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 4466–4472; (c) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P. and Talarmin, J. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *566*, 241–247; (d) Felton, G. A. N.; Vannucci, A. K.; Chen, J.; Lockett, L. T.; Okumura, N.; Petro, B. J.; Zakai, U. I.; Evans, D. H.; Glass, R. S. and Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12521–12530; (e) Windhager, J.; Rudolph, M.; Bräutigam, S.; Görls, H. and Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2748–2760; (d) Felton, G. A. N.; Petro, B. J.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L. and Evans, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11290–11291. (f) Donovan, E. S.; Nichol, G. S. and Felton, G. A. N. *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *726*, 9–13
- (31) Chouffai, D.; Zampella, G.; Capon, J.F.; De Gioia, L.; Le Goff, A.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 1082–1091.

- (32) Chouffai, D.; Zampella, G.; Capon, J.F.; De Gioia, L.; Gloaguen, F.; Le Goff, A.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12575-12585.
- (33) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980. p 218.
- (34) Lawrence, J. D.; Li, H.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1482–1483.
- (35) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9863-9872.
- (36) De Gioia, L.; Elleouet, C.; Munery, S.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Zampella G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3456-3461.

Chapitre 3

Synthèse et étude de complexes trinocléaires du fer $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-dithiolate})_2]$

1. Introduction

Au cours des études qui ont été menées cette dernière décennie pour synthétiser des molécules modèles du cluster H,¹⁻² des co-produits originaux présentant des arrangements de trois ou quatre atomes de fer quasi linéaires ont été décrits (Schéma 1).²⁻¹⁰

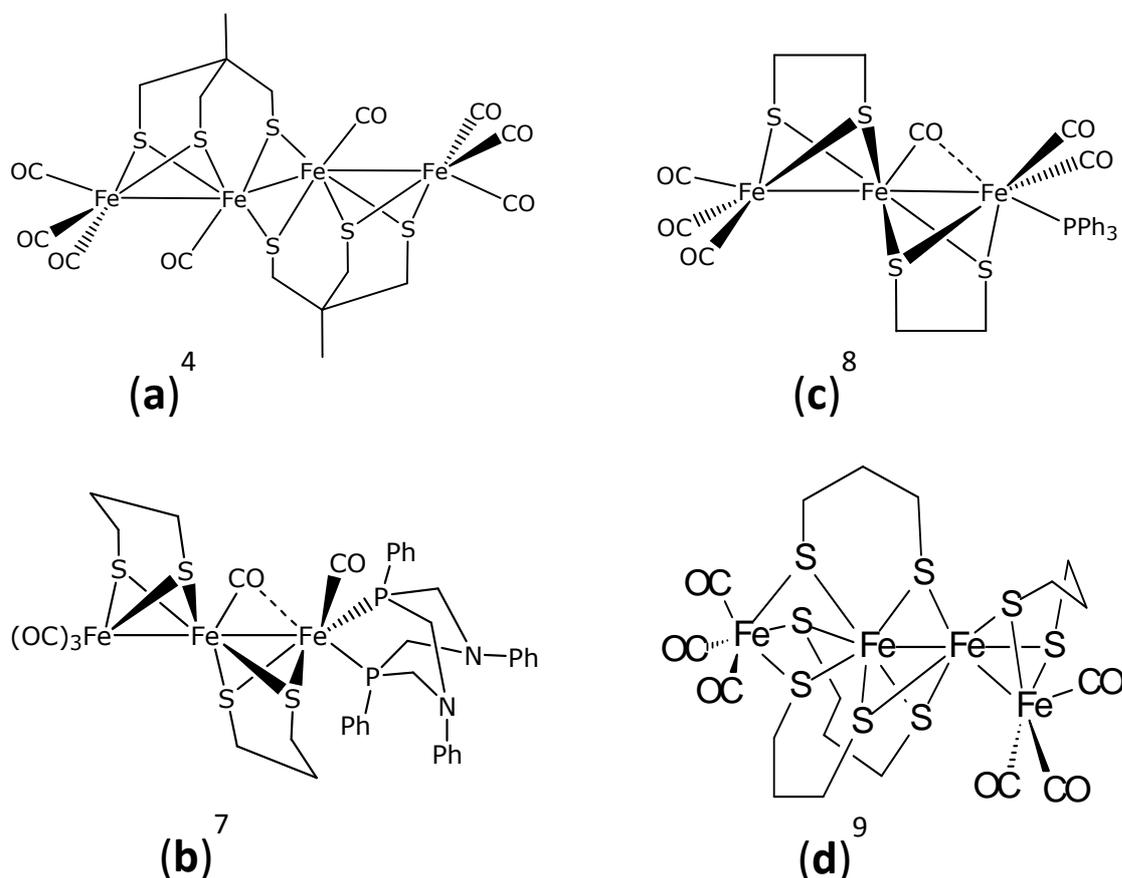


Schéma 1: Exemples de clusters avec un enchainement quasi linéaire Fe₃ ou Fe₄

Même si ces espèces polynucléaires originales ne modélisent pas directement les cluster-H, leur chimie peut lui être associée et mérite d'être explorée. Par exemple, il a été démontré que la forme réduite du cluster à valence mixte tétranucléaire du fer [Fe₄(CO)₈{μ₃-(SCH₂)₃CMe₂}₂], décrit comme un système linéaire Fe(I)Fe(II)Fe(II)Fe(I) constitué de deux unités [2Fe2S] reliées entre elles par deux atomes de soufre et une liaison fer-fer (Schéma 1-(a)), pourrait être un meilleur catalyseur pour la réduction des protons que les complexes dinucléaires modèles du fer.¹¹

Récemment, la formation inattendue, avec un très faible rendement (6%), d'une espèce trinucéaire à valence mixte {Fe(I)Fe(II)Fe(I)}, [Fe₃(CO)₅(κ²-P^{Ph}₂N^{Ph}₂)(μ-pdt)₂] (P^{Ph}₂N^{Ph}₂ = (PPhCH₂NPhCH₂)₂; pdt = propanedithiolate) (Schéma 1-(b)) a été observée au

cours de la réaction entre le dérivé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$ et la diphosphine $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2$ selon un mécanisme qui n'a pas encore été établi.⁷ La similitude, d'un point de vue structural, d'une partie de cette molécule avec des systèmes à valence mixte Fe(I)Fe(II) ¹² et une possible activité de ce type de complexes en tant qu'électrocatalyseur nous a conduit à rechercher une voie plus systématique pour les obtenir. Le principal problème pour étudier de tels composés, qui sont souvent obtenus par hasard avec de faibles rendements, est de rationaliser leurs synthèses. Très récemment des travaux réalisés par Hogarth et coll. ont montré qu'il était possible d'obtenir les dérivés $[\text{Fe}_3(\text{CO})_4\text{L}(\kappa^2\text{-diphosphine})(\mu\text{-edt})_2]$ (edt = éthanedithiolate, L = CO, PPh_3) avec une procédure systématique¹⁰ en utilisant le précurseur trinucéaire $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-edt})_2]$ ¹³ mais dont les rendements sont de l'ordre de quelques pourcents (<10%).

Le groupe de Rauchfuss a développé une stratégie simple et performante¹⁴ pour obtenir des modèles hétérobimétalliques du site actif des hydrogénases $[\text{NiFe}]$ en utilisant un synthon mononucléaire $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ (Schéma 2).¹⁵ Cette stratégie de synthèse a également été étendue par d'autres équipes à l'élaboration de composés hétérobimétalliques $\{\text{FeCo}\}$, $\{\text{FeMn}\}$, $\{\text{FeMo}\}$, ce qui indique la possibilité de généraliser cette méthode.¹⁶⁻¹⁷

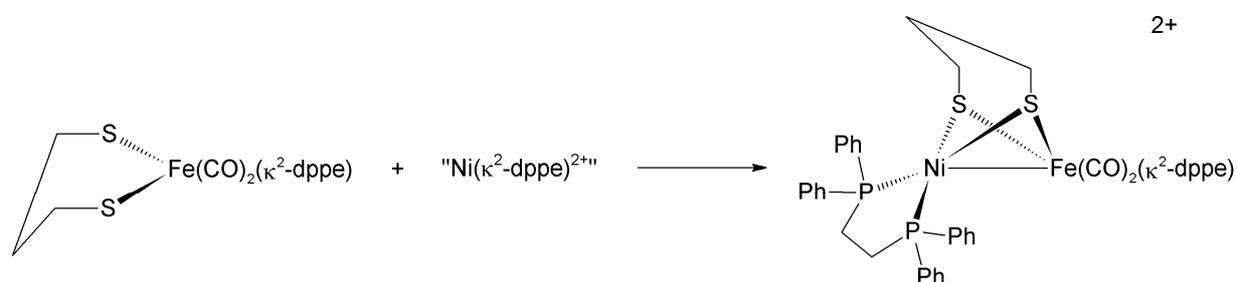


Schéma 2 : Synthèse du complexe $[\text{NiFe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})_2(\mu\text{-pdt})]^{2+}$.¹⁴

Les espèces trinucéaires $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-diphosphine})(\mu\text{-pdt})_2]$ pouvant être formellement considérées comme constituées par la combinaison d'une entité bimétallique et d'un groupement monométallique comme métalloligand, nous avons décidé d'utiliser une stratégie similaire à celle du groupe de Rauchfuss pour synthétiser ce type de dérivés en faisant réagir le précurseur monométallique $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ avec les dérivés dinucéaires dithiolate hexacarbonyle du fer $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-xdt})]$ (xdt = pdt,¹³ adt¹⁸).

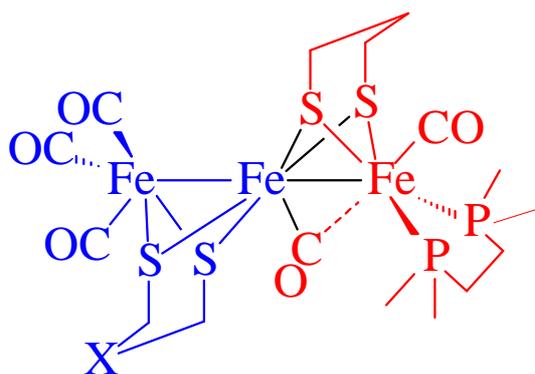


Schéma 3 : Représentation schématique d'une espèce trinuécléaire $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-diphosphine})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-xdt})]$ comme la combinaison d'une entité bimétallique (en bleu) et d'un métalloligand monométallique (en rouge).

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus concernant la synthèse, par une voie systématique, d'espèces de formule générale $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-xdt})]$ ($\text{xdt} = \text{propanedithiolate (pdt) (4)}$ ou azadithiolate (adt) avec $\text{adt} = \{\text{SCH}_2\}_2\text{NBn (5a)}$, $\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr (5b)}$) ainsi que leurs caractérisations spectroscopiques et structurales. Ces caractérisations ont été complétées, pour essayer de mieux décrire la structure électronique du dérivé **4**, par des études de ce complexe à l'aide de la spectroscopie Mössbauer et de calculs théoriques, qui ont été réalisées, respectivement, par les Dr M. Clémancey et G. Blondin à l'Institut de Recherches en Technologies et Sciences pour le Vivant de Grenoble et le Dr C. Greco de l'Université de Milan (Italie). Les propriétés électrochimiques du complexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) sont également décrites ainsi que son comportement en milieu acide.

2. Synthèse et caractérisation des complexes trinuécléaires $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-xdt})]$ ($\text{x} = \text{p (4)}$, $\text{x} = \text{a (5)}$).

La voie de synthèse développée pour obtenir les complexes de formule générale $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-xdt})]$ ($\text{x} = \text{p (4)}$, $\text{x} = \text{a (5)}$) met donc en jeu les précurseurs hexacarbonylés dinuécléaires du fer du type $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-xdt})]$,^{13,18} préparé couramment au laboratoire, et le monomère de fer $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$.¹⁵

2.1 Synthèse des précurseurs $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-xdt})]$

Le dérivé $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ est synthétisé sous une atmosphère de monoxyde de carbone, à partir de FeCl_2 , en présence de propanedithiol et de triéthylamine selon la réaction suivante (Schéma 4).

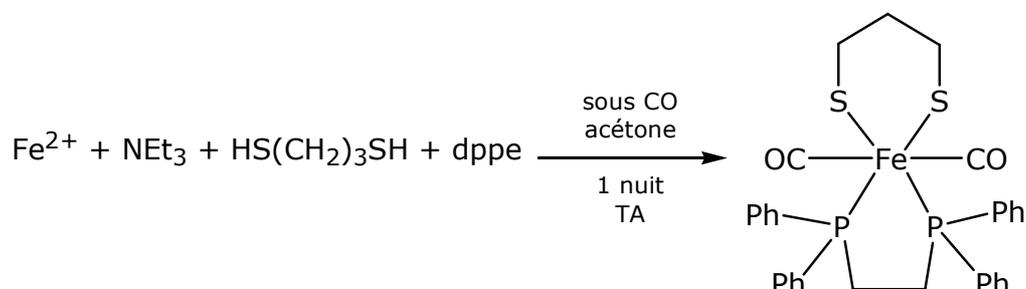


Schéma 4 : Voie de synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$

Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une nuit à température ambiante, sous atmosphère de CO. Après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ à 95/5), le dérivé $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ est obtenu sous forme d'une poudre orange-marron avec un rendement d'environ 30 %.

Le spectre IR (Figure 1) présente, dans la zone des groupements carbonyle, deux bandes à 2009 et 1968 cm^{-1} , comparables aux nombres d'onde des bandes visibles sur les spectres des monomères analogues décrits dans la littérature.¹⁵ Sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figure 1), enregistré dans CDCl_3 , trois signaux sont visibles : deux doublets, à 76,6 et 50,4 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 31,4$ Hz), correspondant au complexe avec une conformation *cis* (Schéma 5), les deux atomes de phosphore n'étant pas équivalents ; et un singulet à 72,0 ppm attribué à la conformation *trans* de ce dérivé (Schéma 5), avec deux groupements carbonyle en position *trans*, et les deux atomes de phosphore équivalents. L'intégration de ces signaux permet d'estimer le rapport *trans/cis* à environ 2/1.

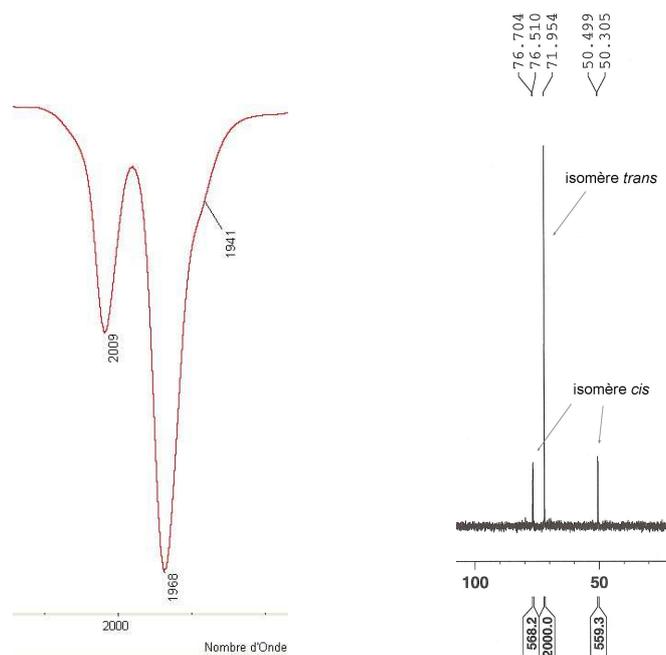


Figure 1 : Spectres IR dans CH_2Cl_2 et RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 de $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$

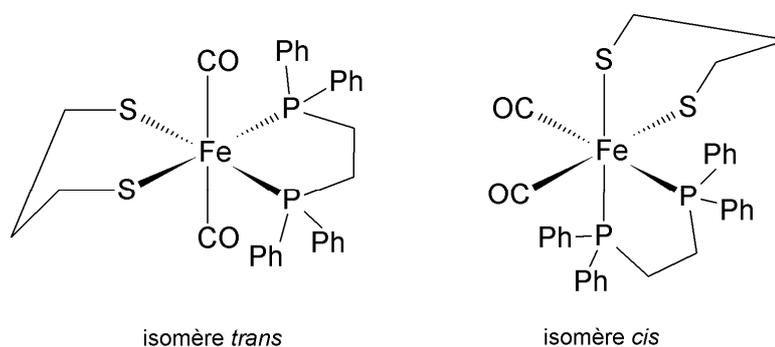


Schéma 5 : Isomères possibles du dérivé $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$

Une analyse de ce dérivé par diffraction des rayons X a été réalisée dans le laboratoire à partir de monocristaux obtenus par cristallisation à froid d'un mélange CH_2Cl_2 /pentane (1:1). L'atome de fer se trouve dans une géométrie octaédrique déformée (Figure 2). Quelques données structurales sont répertoriées dans le tableau 1 mais ne seront pas plus commentées.

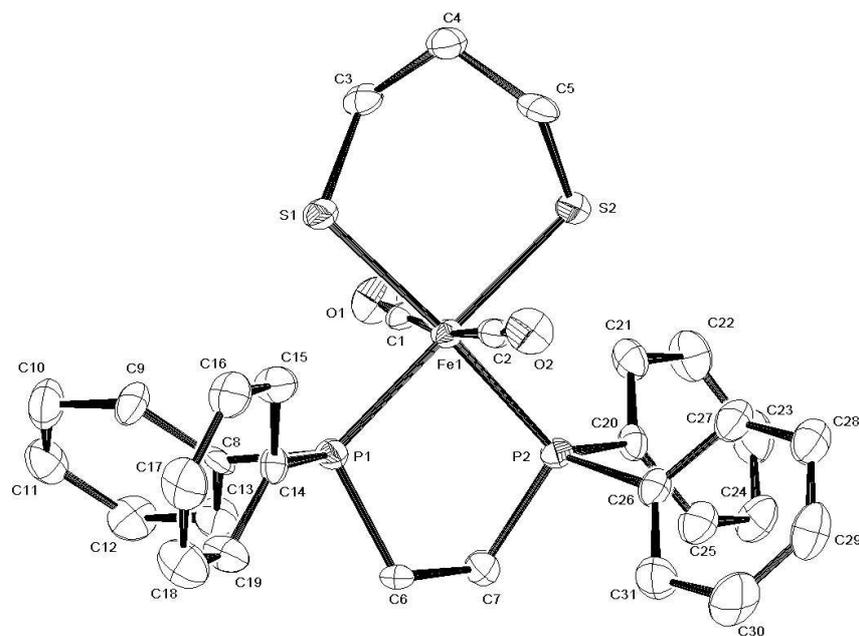


Figure 2 : Diagramme ORTEP de l'isomère *trans*-[Fe(CO)₂(κ²-dppe)(κ²-pdt)]

Tableau 1 : Quelques longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de l'isomère *trans*-[Fe(CO)₂(κ²-dppe)(κ²-pdt)]

Fe1–C1	1,802(6)	C1–O1	1,141(6)
Fe1–C2	1,803(6)	C2–O2	1,140(6)
Fe1–C1–O1	177,3(4)	Fe1–C2–O2	176,6(5)
P1–Fe1–P2	88,13(5)	S1–Fe1–S2	91,98(5)

Les précurseurs hexacarbonylés dinucléaires du fer du type [Fe₂(CO)₆(μ-xdt)] ont été préparés selon les protocoles décrits dans la littérature et les réactions rappelées dans le chapitre 1. Le complexe [Fe₂(CO)₆(μ-pdt)] est obtenu par chauffage, dans le toluène, du dérivé [Fe₃(CO)₁₂] en présence de propanedithiol.¹³ Les dérivés [Fe₂(CO)₆(μ-{SCH₂})₂NR)] (R = iPr, Bn) sont synthétisés selon le schéma réactionnel rappelé ci-dessous (Schéma 6).¹⁸

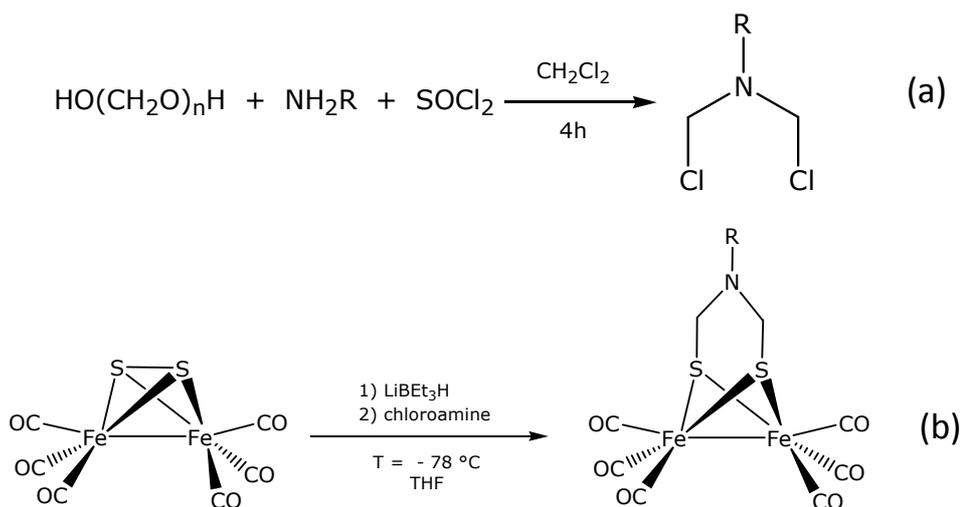


Schéma 6 : Voie de synthèse des complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NR})$

2.2. Réactions des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}xdt)]$ avec $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ et caractérisation des complexes 4 et 5

La réaction des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}xdt)]$ avec le dérivé mononucléaire $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ (Schéma 7) est réalisée au reflux de l'acétonitrile, pendant environ 3h, en présence de $\text{Me}_3\text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}$ pour favoriser le départ de groupements carbonyle. Ces conditions expérimentales sont très similaires à celles décrites pour obtenir les dérivés dissymétriquement substitués du type $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-}xdt)]$.¹⁹

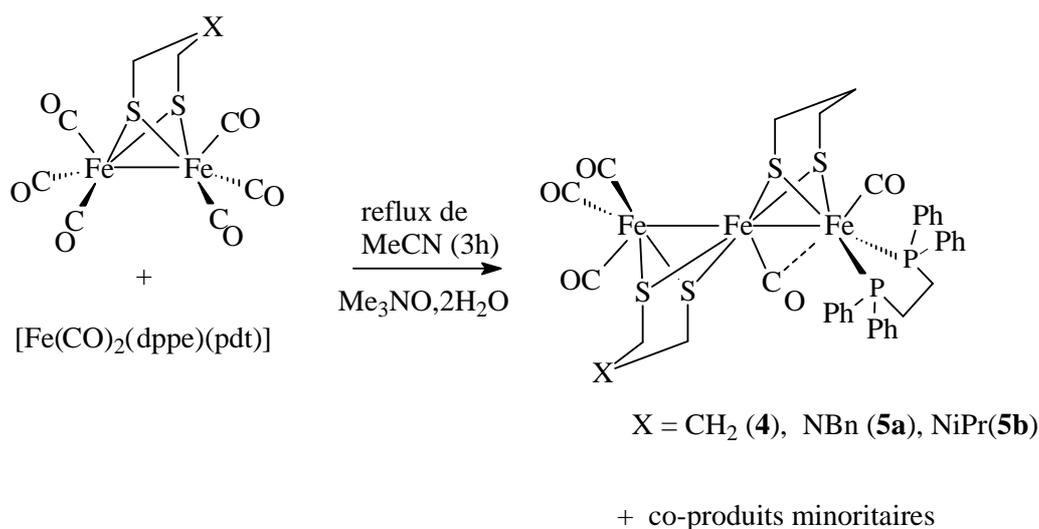


Schéma 7 : Voie de synthèse des complexes 4-5

La purification par chromatographie sur colonne de gel de silice avec des mélanges hexane :CH₂Cl₂ comme solvant éluant permet d'isoler les complexes [Fe₃(CO)₅(κ²-dppe)(μ-pdt)₂] (**4**) et [Fe₃(CO)₅(κ²-dppe)(μ-pdt)(μ-adt)] (adt = {SCH₂}₂NBn (**5a**) ; {SCH₂}₂NiPr (**5b**)) avec des rendements de l'ordre de 50%. Cette chromatographie permet de séparer les dérivés **4** et **5** de co-produits minoritaires (Schéma 8), obtenus avec des rendements de l'ordre de quelques pourcents, [Fe₂(CO)₄(κ²-dppe)(μ-xdt)] ou encore [{Fe₂(CO)₅(μ-xdt)]₂(μ-dppe)], dont la formation est observée au cours des réactions entre les dérivés hexacarbonylés [Fe₂(CO)₆(μ-xdt)] et la dppe (Schéma 8).²⁰ La formation en faible quantité de ces dérivés indiquent que l'échange de la dppe entre le dérivé mononucléaire [Fe(CO)₂(κ²-dppe)(κ²-pdt)] et les précurseurs hexacarbonylés [Fe₂(CO)₆(μ-xdt)] est limité et que [Fe(CO)₂(κ²-dppe)(κ²-pdt)] agit bien en tant que métalloligand dans ces conditions réactionnelles comme cela était recherché.

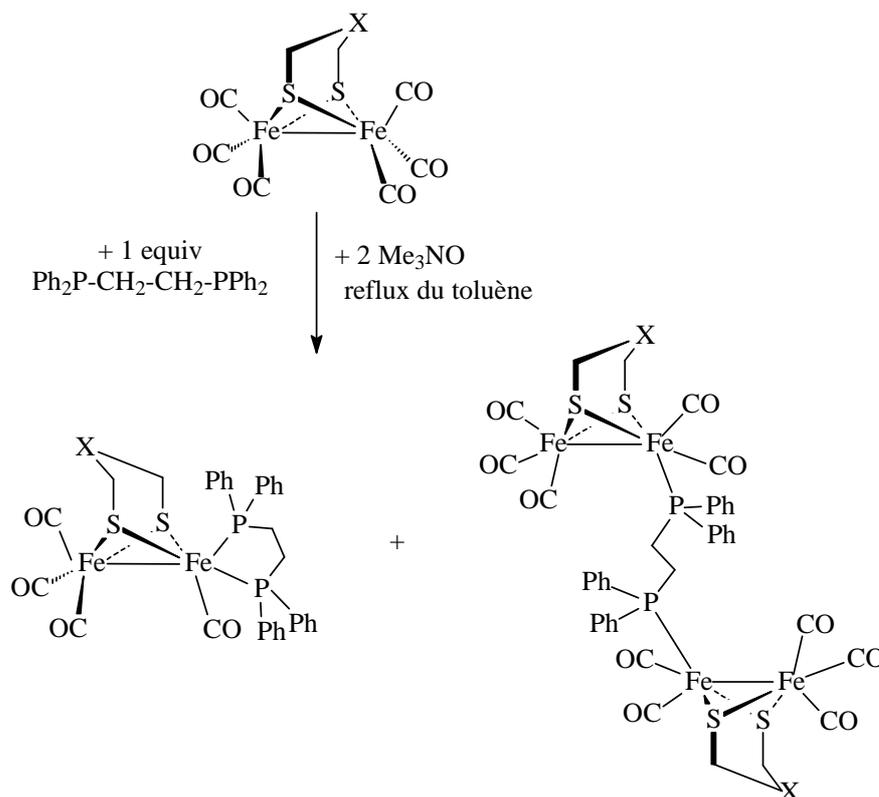


Schéma 8 : Co-produits issus de la réaction entre [Fe₂(CO)₆(μ-xdt)] et la dppe

Les complexes **4** et **5** ont été caractérisés et identifiés à l'aide de leurs données spectroscopiques (IR, RMN ¹H, RMN ³¹P{¹H} et RMN ¹³C{¹H}) (Tableau 2 et 3) mais

également par leurs analyses élémentaires (cf partie expérimentale) et l'analyse de monocristaux par diffraction des rayons X.

Les spectres IR (Figure 4) des complexes **4-5** présentent, dans la zone des groupements carbonyle, deux bandes fortes, vers 2020 et 1950 cm^{-1} , attribuées aux bandes des carbonyles terminaux et une bande faible vers 1810 cm^{-1} qui suggère fortement la présence d'un groupement carbonyle ponté (Tableau 2).¹² Ces spectres sont similaires à ceux observés pour les complexes $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)(\mu\text{-pdt})_2]$ (R = Ph, Bn).⁷

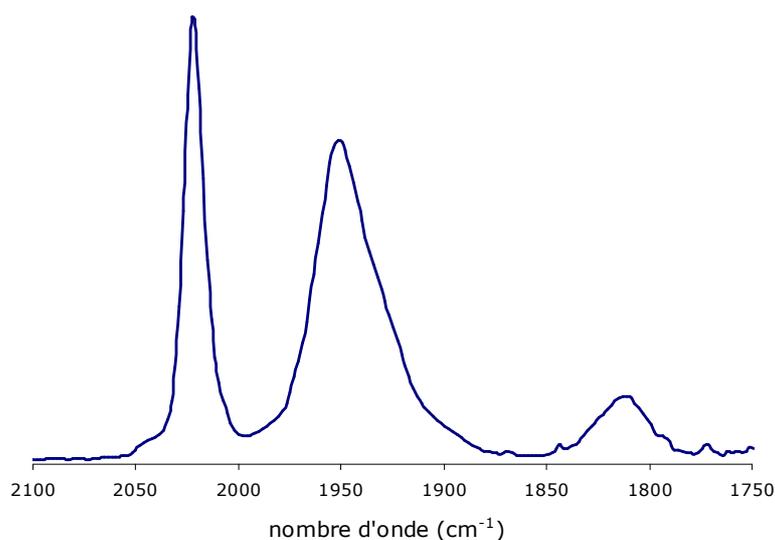


Figure 4 : Spectre IR du complexe **4**, en solution dans CH₂Cl₂, dans la zone des groupements carbonyle

Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **4-5**, dans CDCl₃, (Figure 5) révèlent la présence d'un singulet vers 66 ppm (Tableau 2) qui suggère l'équivalence des deux atomes de phosphore de la dppe et une position dibasale de la diphosphine pour rendre compte de la symétrie de la molécule. Cette observation indique un positionnement de la diphosphine dans **4** et **5** différent de celui qui est observé dans les complexes $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)(\mu\text{-pdt})_2]$ (R = Ph, Bn) dont les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ présentaient un doublet de doublet caractéristique de d'une position basale apicale de la diphosphine.⁷

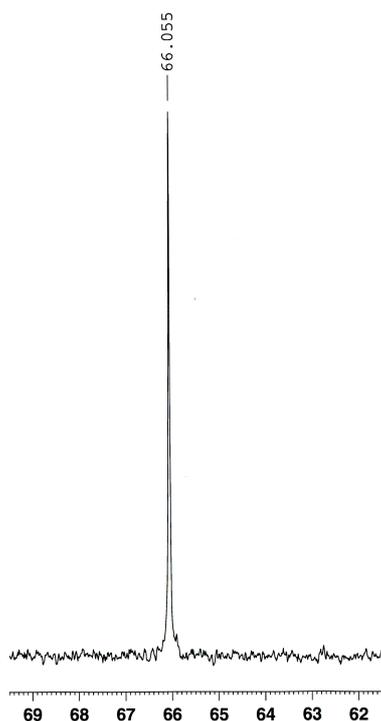


Figure 5 : Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **5a** dans CDCl_3

Par ailleurs, l'analyse du spectre RMN ^1H des complexes **4** et **5** est compatible avec la présence de la dppe et des deux ponts dithiolate. A titre d'illustration le spectre RMN ^1H du complexe **5a** en solution dans C_6D_6 est présenté sur la figure 6.

Les spectres RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tableau 3) des complexes **4** et **5a** sont similaires dans la région des groupements carbonyle. Le spectre du complexe **5a** présente trois résonances (Figure 7) : deux triplets à 243,9 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz) et 217,7 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 13,9$ Hz) attribués, respectivement, au CO semi ponté et au groupement CO terminal porté par l'atome de fer lié à la diphosphine. Un signal large et faible est également noté à 212,7 ppm et a été attribué aux trois groupements carbonyle du fragment $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$, ce qui suggère qu'ils s'échangent en solution à 25°C.

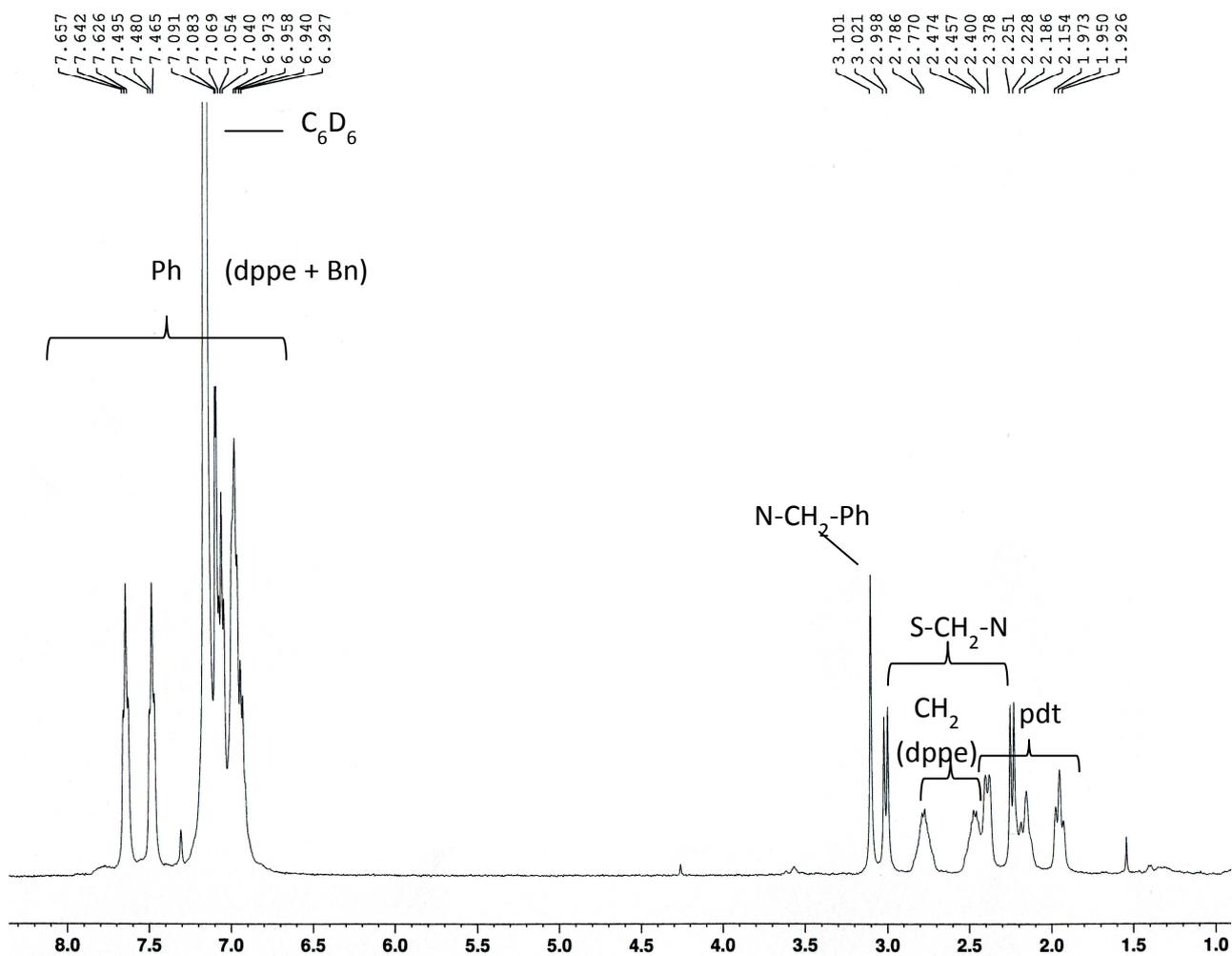


Figure 6 : Spectre RMN 1H de **5a** dans C_6H_6

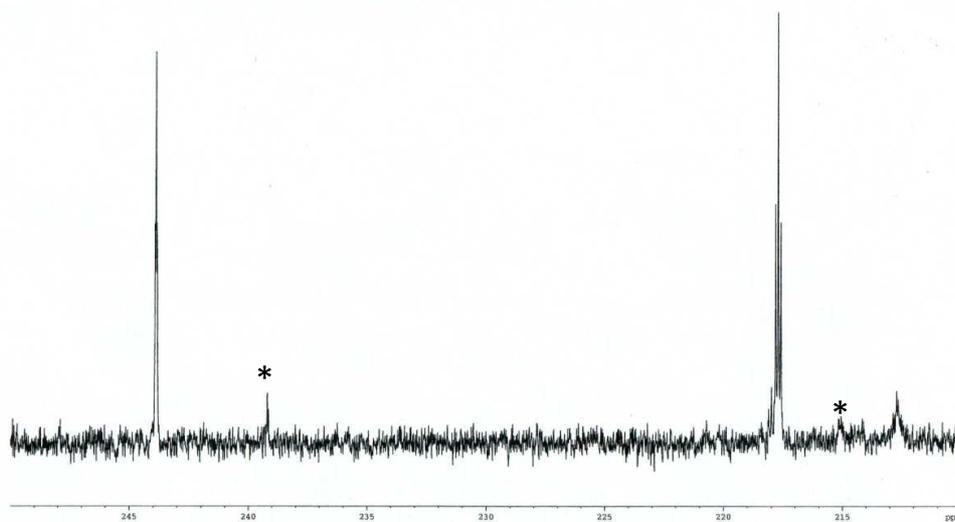


Figure 7 : Spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$ du complexe **5a** dans la région des groupements carbonyle dans CD_2Cl_2 (* impuretés)

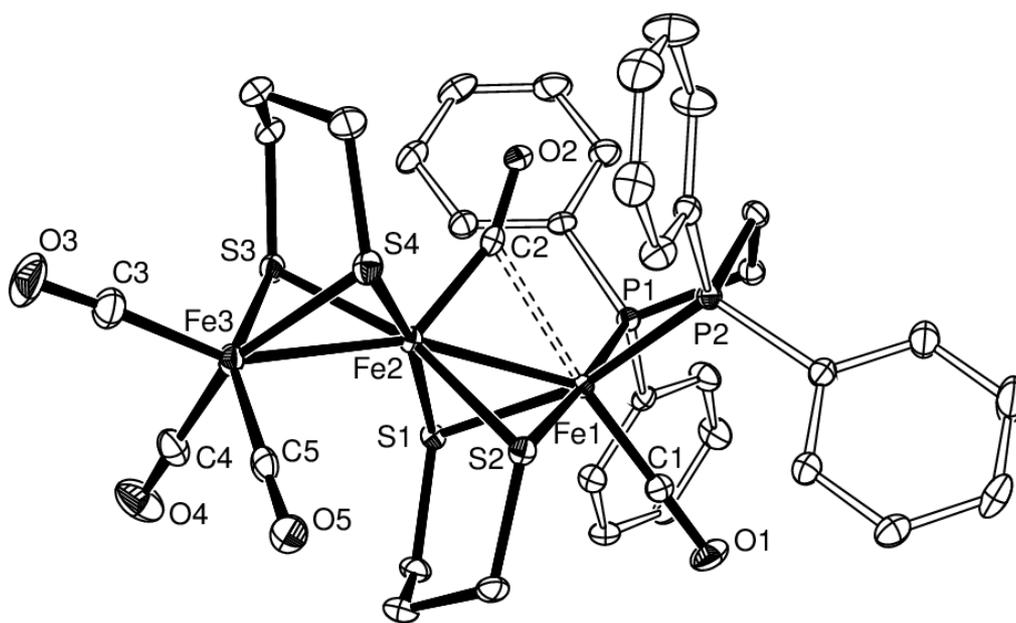
Tableau 2 : Données spectroscopiques (IR, RMN ¹H et RMN ³¹P{¹H}) des complexes **4-5**

IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹) u (CO)	RMN ¹ H (δ: ppm) (*CDCl ₃ , - 25°C, # C ₆ D ₆ , 25°C \$ CDCl ₃ , 25°C)	RMN ³¹ P{ ¹ H} (CDCl ₃ , 25°C, δ: ppm)
4* 2023 (F) 1951 (F) 1930 (ép) 1812 (f)	7,86-7,05 (m, 20H, Ph), 3,20 (m, 2H, CH ₂ , dppe), 2,94 (m, 2H, CH ₂ , dppe), 2,55 (m, 1H, pdt), 2,49 (m, 2H, pdt), 2,08 (m, 1H + 2H, pdt), 1,81 (m, 2H, pdt), 1,02 (m, 4H, pdt).	66,6 (s)
5a[#] 2025 (F) 1950 (F) 1932(ép) 1811 (f)	7,66–6,93 (m, 25H, Ph), 3,10 (s, 2H, N-CH ₂ -Ph), 3,01 (d, ³ J _{HH} = 11,5Hz, 2H, S-CH ₂ -N), 2,78 (m, 2H, CH ₂ , dppe), 2,46 (m, 2H, CH ₂ , dppe), 2,39 (m, 2H, pdt), 2,24 (d, ³ J _{HH} = 11,5Hz, 2H, S-CH ₂ -N), 2,18 (m, 2H, pdt), 1,95 (m, 2H, pdt).	66,0 (s)
5b^{\$} 2024 (F) 1952 (F) 1934 (ép) 1813 (f)	7,80-7,05 (m, 20H, Ph), 3,18 (m, 2H, CH ₂ , dppe), 3,01 (d, ³ J _{HH} = 11,2Hz, 2H, S-CH ₂ -N), 2,93 (m, 2H, CH ₂ , dppe), 2,71-2,41 (m, 4H + 1H, CH ₂ (pdt) + CH(iPr)) 2,06 (d, ³ J _{HH} = 11,2Hz, 2H, S-CH ₂ -N), 2,01 (m, 2H, pdt), 0,78 (d, ³ J _{HH} = 4,5Hz, 6H, CH ₃ , iPr)	66,6 (s)

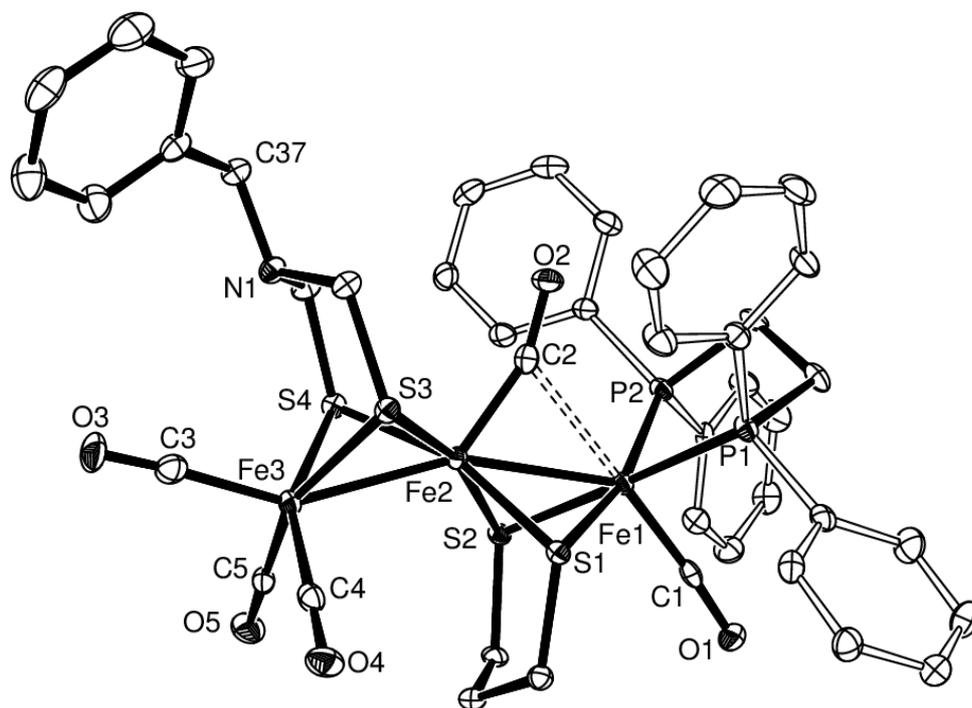
Tableau 3: Données RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des complexes **4-5**

	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ , ppm) (CD_2Cl_2 , 25°C)
4	243,6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,4$ Hz, $\mu\text{-CO}$), 217,2 (t, $^2J_{\text{PC}} = 13,4$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$), 209,4 (br, $\text{Fe}(\text{CO})_3$), 136,9 (m, $^1J_{\text{PC}} = 49,1$ Hz, C_{ipso} , Ph), 135,4 (m, $^1J_{\text{PC}} = 37,7$ Hz, C_{ipso} , Ph), 132,2 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, Ph), 131,2 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, Ph), 129,7 (s, C_{para} , Ph), 129,6 (s, C_{para} , Ph), 128,5 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, Ph), 128,2 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, Ph), 31,8 (s, pdt, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 30,9 (s, pdt, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 26,7 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 20,1$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 18,9$ Hz, dppe, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 22,2 (s, pdt, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 19,5 (s, pdt, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).
5a	243,9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, $\mu\text{-CO}$), 217,7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 13,8$ Hz, $\text{Fe}(\text{CO})$), 212,7 (br, $\text{Fe}(\text{CO})_3$), 137,8 (s, C_{ipso} , NBn), 137,81 (m, $^1J_{\text{PC}} = 43,8$ Hz, C_{ipso} , P-Ph), 135,8 (m, $^1J_{\text{PC}} = 35$ Hz, C_{ipso} , Ph), 130,1 (s, C, NBn), 129,9 (s, C, NBn), 132,6 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, P-Ph), 131,5 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, P-Ph), 129,1 (s, C_{para} , P-Ph), 128,8 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, P-Ph), 128,6 (s, C_{para} , Ph), 128,4 (ρt , $\text{C}_{\text{ortho/meta}}$, P-Ph), 127,5 (s, C_{para} , NBn), 63,2 (s, N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 48,2 (s, N- $\text{CH}_2\text{-S}$), 32,3 (s, pdt, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 26,7 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 31,0$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz, dppe, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 22,5 (s, pdt, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$).

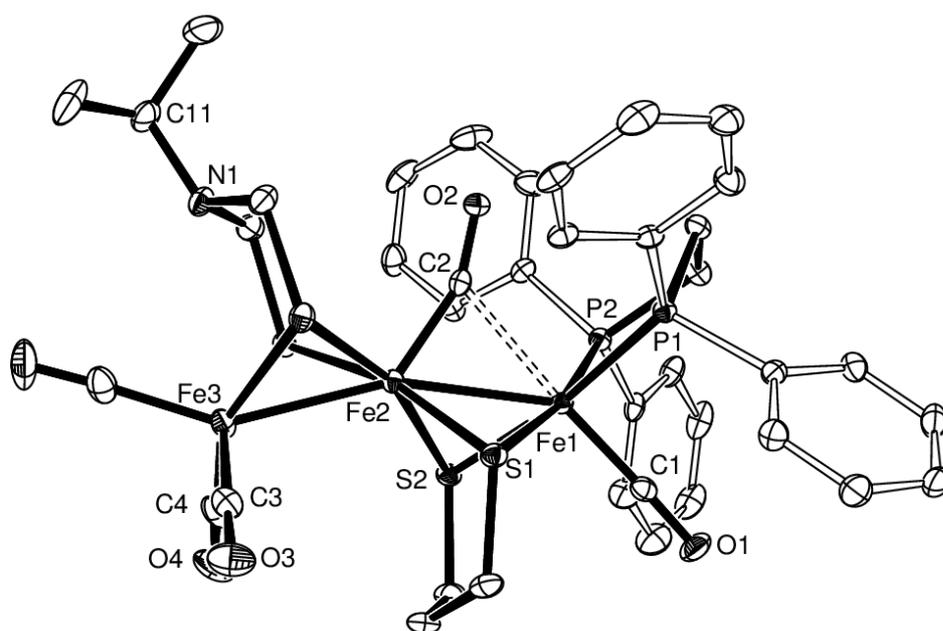
Ces données spectroscopiques sont compatibles avec les analyses structurales qui ont été réalisées pour les complexes **4** et **5** (Tableau 4, Figure 8). Au cours de nos recherches bibliographiques nous nous sommes aperçus que la structure de **4** avait déjà été publiée dans le matériel supplémentaire de travaux dont l'objectif était de synthétiser des espèces hétérobimétalliques NiFe.³ Ce dérivé a été obtenu comme co-produit au cours de la réaction entre les complexes $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{CO})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{BDA})]$ (BDA = benzylidène acétone). Les caractéristiques spectroscopiques et structurales de **4**, que nous avons obtenues, sont similaires à celles déjà reportées et les complètent.



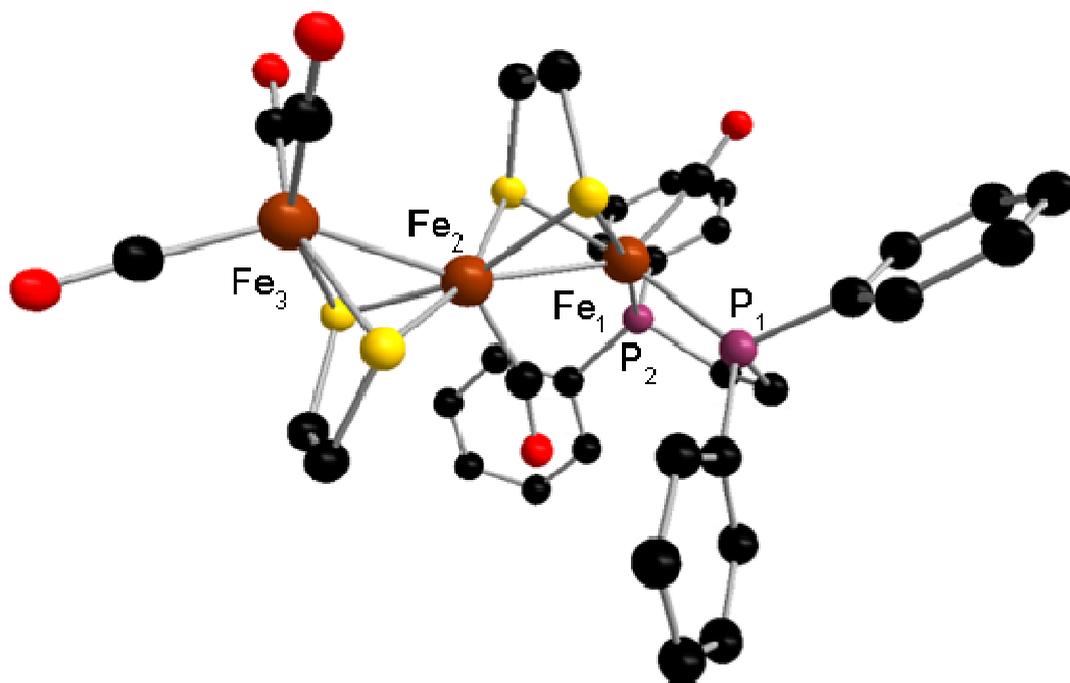
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 8 : Diagramme ORTEP des complexes (a) **4**, (b) **5a** et (c) **5b** et (d) représentation diamond du complexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppv})(\mu\text{-edt})_2]$.¹⁰

L'analyse structurale, par diffraction des rayons X, des complexes **4** et **5**, à partir de monocristaux obtenus par refroidissement à -20°C de solutions de ces dérivés dans des mélanges dichlorométhane : hexane ou pentane, a révélé des structures similaires (Figure 8) et analogues à celles décrites antérieurement pour les dérivés $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})(\mu\text{-edt})_2]$,¹³ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{R}_2})(\mu\text{-pdt})_2]$ ⁷ et plus récemment $[\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppv})(\mu\text{-edt})_2]$.¹⁰ Leurs structures (Figure 8) sont constituées d'un enchaînement quasi linéaire de trois atomes de fer (Fe1-Fe2-Fe3 = 159,484(19)-157,09(2)°) chimiquement non équivalents qui sont pontés par deux groupements dithiolate dans un arrangement *anti*. Les distances fer-fer (Fe1-Fe2 = 2,5235(5)-2,5464(6), Fe2-Fe3 = 2,5210(5)-2,5313(7) Å) suggèrent deux liaisons simples fer-fer ce qui est en accord avec le diamagnétisme de ces complexes et la règle des 18 électrons. La diphosphine se trouve en position dibasale (Fe1-P1 = 2,2426(10)- 2,2291(8), Fe1-P2 = 2,2619(10)- 2,2362(8) Å) avec un angle de morsure P1-Fe1-P2 de 87,07(4)-87,64(3)°. Un groupement carbonyle occupe une position semi-pontée (C2-Fe2 = 1,766(3)-1,762(4), C2-Fe1 = 2,314(3)-2,361(3) Å; Fe2-C2-O2 = 157,5(2)-158,5(3)°). On note dans le cas du complexe **5a**, que contrairement au dérivé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-dmpe})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{NBn}]$ ²¹ le groupement NBn n'induit pas de conformation inversée du groupe $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$.

Tableau 4 : Quelques longueurs (Å) et angles (°) de liaisons des complexes **4** et **5**

	4	5a	5b	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppv})(\mu\text{-edt})_2]$ ¹⁰
Fe ₁ -Fe ₂	2,5235(5)	2,5464(6)	2,5294(5)	2,556
Fe ₂ -Fe ₃	2,5210(5)	2,5313(7)	2,5274(5)	2,543
Fe ₁ -CO _{terminal}	1,753(3)	1,734(4)	1,751(3)	1,75
Fe ₃ -CO _{terminal}	1,785(3)- 1,805(3)	1,776(4)-1,797(4)	1,767(3)-1,810(3)	1,78 - 1,80
Fe ₁ -CO _{ponté}	2,314(3)	2,361(3)	2,328(3)	2,43
Fe ₂ -CO _{ponté}	1,766(3)	1,762(4)	1,766(3)	1,77
Fe ₁ -P ₁	2,2354(7)	2,2426(10)	2,2291(8)	2,221
Fe ₁ -P ₂	2,2559(7)	2,2619(10)	2,2362(8)	2,221
Fe ₁ -Fe ₂ -Fe ₃	159,484(19)	157,09(2)	158,71(2)	154,77
Fe ₂ -C ₂ -O ₂	157,5(2)	158,5(3)	157,8(2)	160,4
Fe ₁ -C-O _{ponté}	127,39(19)	126,7(3)	127,31(19)	
P ₁ -Fe ₁ -P ₂	87,45(3)	87,07(4)	87,64(3)	

Un décompte électronique simple suggère de façon formelle que ces complexes adoptent les états d'oxydation Fe(I)Fe(II)Fe(I). Afin d'affiner la description électronique de ces complexes des études Mössbauer ^{57}Fe et théoriques ont été réalisées. La spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe peut en effet être utilisée pour caractériser des complexes contenant des atomes de fer.²² Elle fournit des informations sur les changements d'état d'oxydation mais également sur l'environnement de l'atome de fer; sa coordinence, la nature des liaisons dans lequel il est engagé avec ses ligands.

Une étude par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe du complexe **4** a été effectuée par les Dr Martin Clémancey et Geneviève Blondin à l'Institut de Recherches en Technologies et Sciences pour le Vivant de Grenoble. Les spectres ont été enregistrés à $T = 4,2\text{ K}$ et à deux champs magnétiques différents (60 mT et 7 T), appliqués parallèlement à la direction des rayons γ . Les spectres expérimentaux sur la figure 9 sont en traits hachurés.

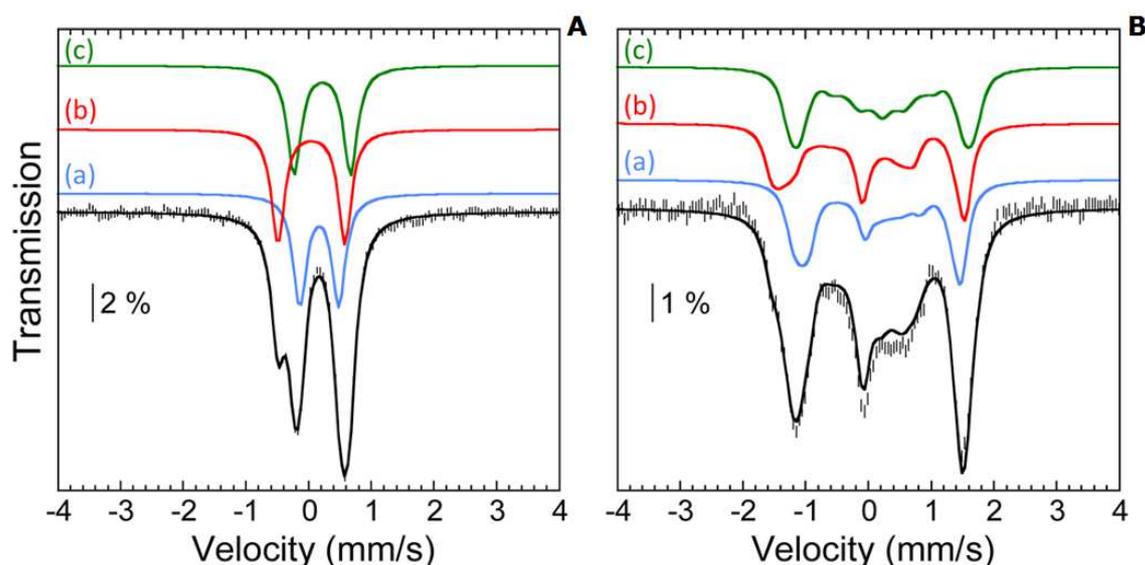


Figure 9 : Spectres Mössbauer expérimentaux (traits hachurés) et simulés (traits pleins) du complexe **4** avec un champ magnétique de 60 mT (A) et de 7 T (B) à $T = 4,2\text{ K}$

Sur la figure ci-dessus, le trait noir plein correspond à la simulation du spectre, il correspond à la somme des contributions des composantes (a), (b), et (c), en émettant l'hypothèse que ces trois composantes correspondent à trois types différents de noyaux présents dans un rapport 1:1:1. Les paramètres utilisés pour les simulations sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour la simulation du spectre Mössbauer du complexe **4**

composante	δ (mm.s ⁻¹)	ΔE_Q (mm.s ⁻¹)	η	Γ_{fwhm} (mm.s ⁻¹)	%
a	0,18(2)	- 0,62(1)	0,0	0,26	33
b	0,05(2)	- 1,07(1)	0,0	0,25	33
c	0,23(2)	0,90(1)	1,0	0,27	33

La valeur du déplacement chimique dépend de l'environnement du noyau ; pour le complexe **4**, le déplacement chimique le plus bas est noté pour la composante b. La valeur du déplacement chimique ainsi que l'allure des spectres sont proches de celles observées pour le complexe difer [Fe₂(CO)₆(μ-pdt)] dans les mêmes conditions d'enregistrement (Figure 10, Tableau 6).^{23,24}

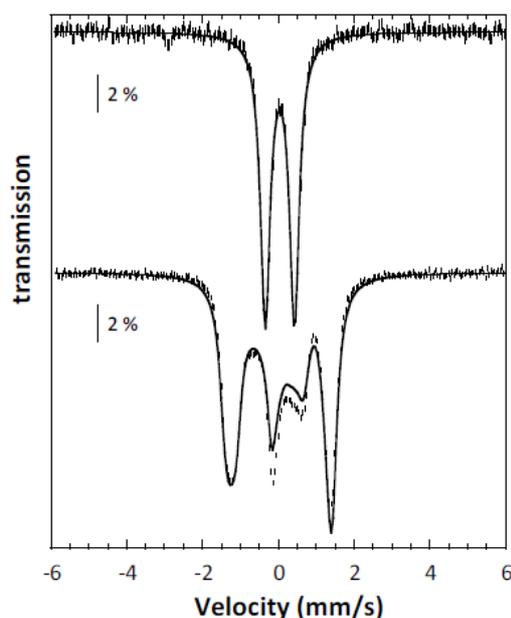


Figure 10 : Spectres Mössbauer expérimental (traits hachurés) et simulé (traits pleins) du complexe [Fe₂(CO)₆(μ-pdt)] avec un champ magnétique de 60 mT à T = 5 K (en haut) et de 7 T à T = 4,2 K (en bas).

Tableau 6 : Paramètres utilisés pour la simulation du spectre Mössbauer du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$

$\bar{\delta}$ (mm.s ⁻¹)	ΔEQ (mm.s ⁻¹)	η	Γ_{hwhm} (mm.s ⁻¹)
0,044	- 0,78	0	0,16

Cette similitude permet d'attribuer la composante (b) à l'atome de fer portant les trois ligands CO. Une comparaison similaire entre les paramètres de simulation de la composante (c) et ceux de l'atome de fer du complexe $[\text{FeMo}(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$ a également été faite.¹⁷ Les deux jeux de paramètres étant analogues, on en déduit que la composante (c) correspond à l'atome de fer substitué par la diphosphine dppe (tableau 8).

Tableau 8 : Paramètres utilisés pour la simulation des spectres Mössbauer de la composante (c) du spectre Mössbauer de **4** et du complexe $[\text{FeMo}(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$ ¹⁷

	$\bar{\delta}$ (mm.s ⁻¹)	ΔE_Q (mm.s ⁻¹)	η	Γ_{hwhm} (mm.s ⁻¹)
composante (c) de 4	0,23	0,90	1	0,27
$[\text{FeMo}(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$	0,20	- 0,95	0,89	0,27

La composante (a) est donc assignée à l'atome de fer central, dont la valeur du déplacement chimique coïncide avec celle observée pour un atome Fe(II) à l'état bas spin,²² ce qui concorde avec l'état d'oxydation formel déterminé.

L'attribution de l'état d'oxydation +II pour l'atome de fer central et de l'état d'oxydation +I pour les deux autres métaux est également suggéré par les calculs théoriques DFT (analyses de population de Mulliken, naturelle et électrostatique) effectués par le Dr Claudio Greco de l'Université de Milan (Italie), selon plusieurs méthodes. Ces différentes analyses indiquent que l'atome de fer central est moins riche en électrons que les atomes de fer extérieurs. L'analyse de la structure électronique du complexe **4** révèle que la HOMO et la LUMO sont semblables à celles déjà calculées pour d'autres complexes trinuécléaires du fer.¹⁰ La HOMO correspond à l'orbitale liante de la liaison fer-fer impliquant les atomes de fer non coordonnés à la diphosphine. La LUMO est plus délocalisée, elle inclut un caractère

antiliant sur les deux liaisons fer-fer et un caractère liant sur la liaison entre l'atome de carbone du ligand carbonyle semi-ponté et l'atome de fer portant le ligand dppe (Figure 11).

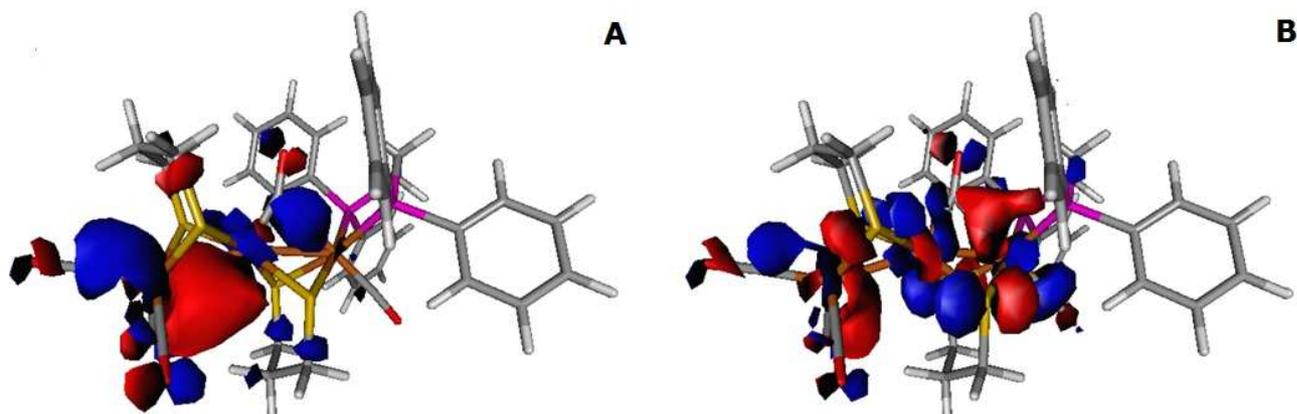


Figure 11 : Représentation de la HOMO (A) et de la LUMO (B) du complexe **4**

3. Etude électrochimique du dérivé $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**)

L'étude électrochimique de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) a débuté dans l'acétonitrile mais le complexe n'étant pas totalement soluble dans ce solvant, même à une faible concentration (environ 1mM), elle s'est poursuivie dans le dichlorométhane.

Sauf indication contraire, les expériences ont été réalisées sous azote. Tous les potentiels de ce chapitre sont donnés par rapport au couple (Fc^+/Fc).

Dans le dichlorométhane, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) présente une réduction monoélectronique réversible $E_{1/2}^{\text{red}} = -1,98 \text{ V}$ et une oxydation monoélectronique réversible $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0,21 \text{ V}$ (Figure 12, Schéma 9), quelle que que soit la vitesse de balayage (Figure 13),. D'autres processus d'oxydation (non représentés sur la figure 12) sont détectés à 0,63 V et 0,78 V ; ils sont irréversibles et ne seront pas étudiés ici.

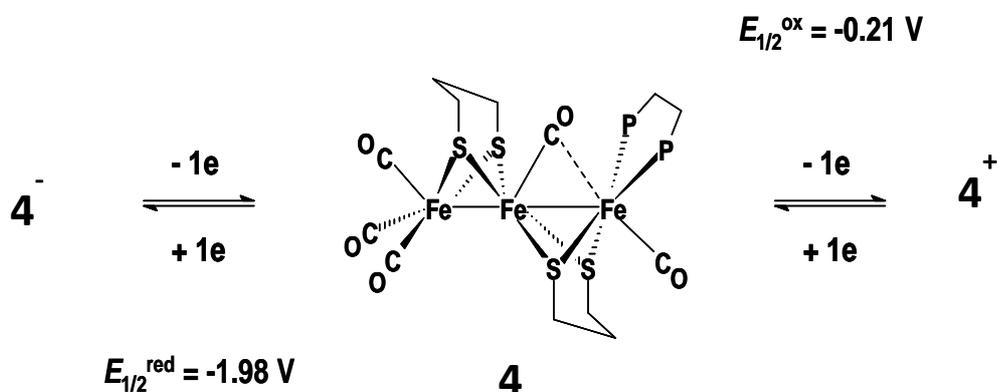


Schéma 9 : Processus redox impliquant le complexe **4**

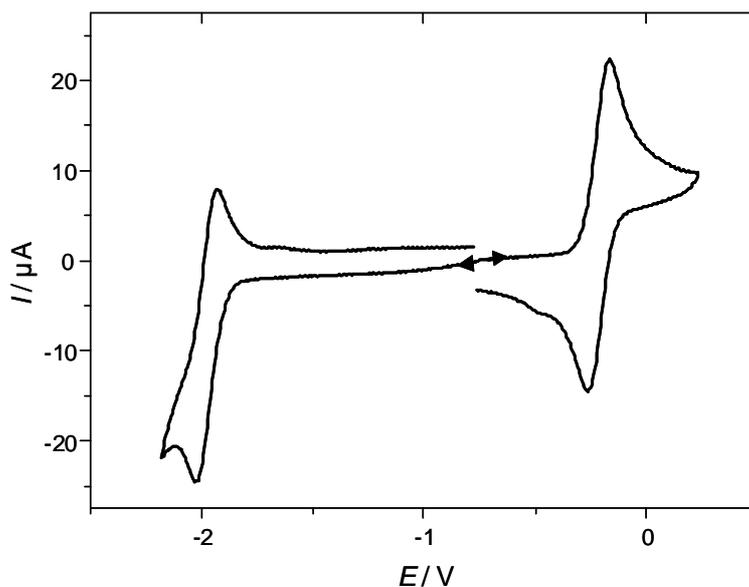


Figure 12 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) (0,57 mM) dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2 M (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

Les variations du courant de pic de réduction (Figure 13) et du courant de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sont linéaires indiquant que les processus sont contrôlés par la diffusion dans le dichlorométhane.

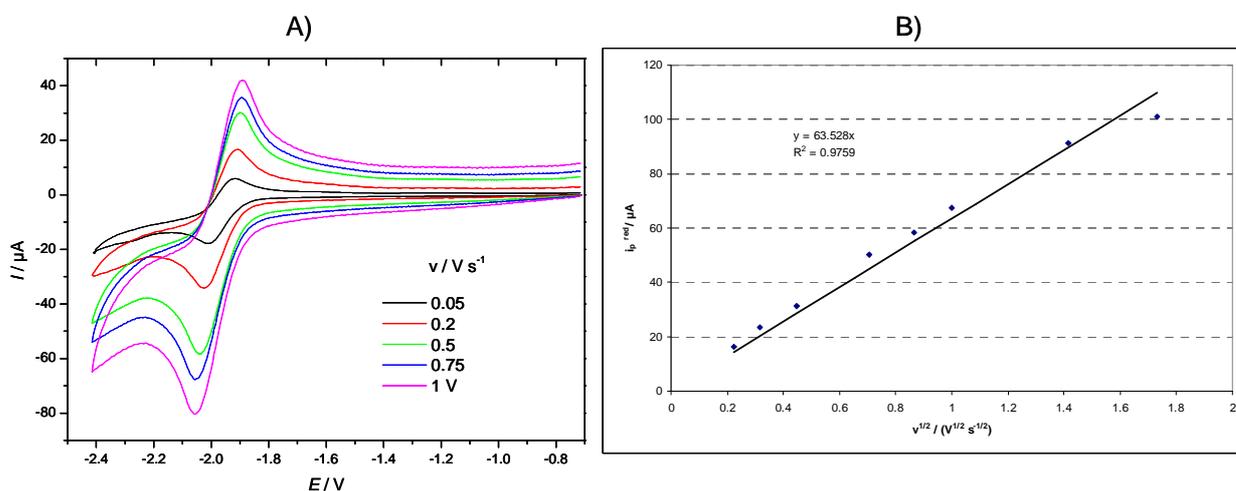


Figure 13 : A) Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) (1,66mM) à différentes vitesses de balayage B) Variation de l'intensité du courant de pic de réduction de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) (1,66mM) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (électrode de carbone vitreux)

Le coefficient de diffusion D , égal à $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a été calculé en utilisant l'équation de Randles-Sevcik²⁵ :

$$i_p = 0,4463 \times nFAC \times (nFvD / RT)^{1/2}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A la surface de l'électrode (en cm^2), C la concentration du complexe (en mol cm^{-3}), v la vitesse de balayage (en V s^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T la température (en K).

Si l'oxydation de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) est réversible dans le dichlorométhane, elle s'effectue selon un mécanisme ECE dans l'acétonitrile. Par conséquent, le comportement électrochimique de **4** en oxydation est identique à celui observé pour le complexe difer $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2 \text{ dppe})(\mu\text{-pdt})]$ dans ces solvants. En outre, les potentiels de pic d'oxydation sont très proches.

En réduction, les comportements diffèrent puisque le complexe difer $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$ conduit à son isomère ponté $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})]$ en se réduisant selon un mécanisme ETC²⁶ (réaction catalysée par un transfert d'électron) (Schéma 10).

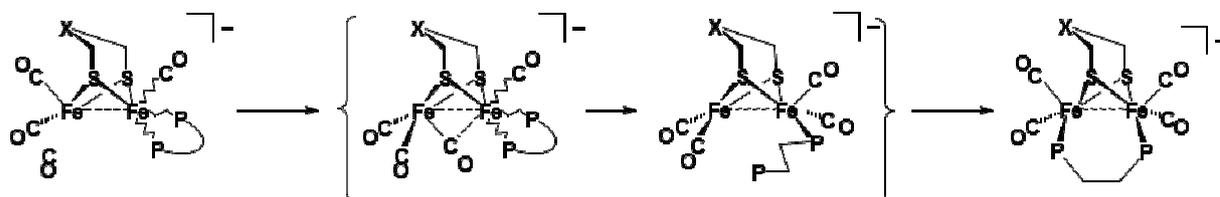


Schéma 10 : Processus ETC d'isomérisation des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2 \text{ dppe})(\mu\text{-xdt})]$

La présence du ligand CO semi-ponté entre deux des atomes de fer pourrait expliquer pourquoi le passage de la forme chélatée à la forme pontée n'a pas lieu dans le cas du complexe trifer **4** ; elle gênerait la migration d'une extrémité du ligand dppe vers l'atome de fer central. Il est intéressant de noter que l'isomérisation n'est pas non plus observée dans le cas du trinucéaire analogue $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-edt})_2]$ synthétisé par Rahaman *et al.*¹⁰ La réduction de ce complexe à $-1,8 \text{ V}$ est irréversible alors que celle du complexe **4** est, comme nous l'avons déjà dit, réversible.

Une comparaison des voltammogrammes cycliques enregistrés sous N₂ et sous CO est présentée sur la figure 14. En ce qui concerne l'oxydation, il n'y a pas de différence entre les pics obtenus sous N₂ et sous CO. Par contre, la perte de réversibilité observée à $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ pour le processus de réduction sous CO met en évidence la réaction du ligand CO avec l'espèce réduite **4**.

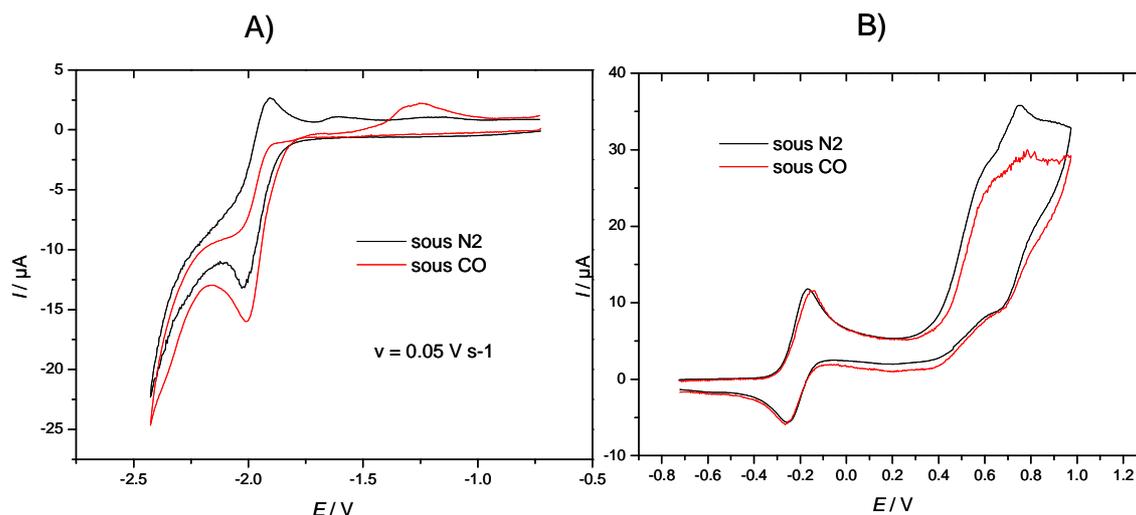


Figure 14 : Voltammétrie cyclique de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) (1,08 mM) dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2 M sous N₂ et sous CO (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$).

A) réduction

B) oxydation

4. Protonation du complexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) et étude de son comportement électrochimique en milieu acide

4.1. Etude du complexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) en présence d'acide

La réactivité vis-à-vis des protons du complexe **4** a été abordée avec différents acides : $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Le suivi par infrarouge indique la transformation de **4** et la formation d'un mélange de plusieurs produits en raison de l'observation de plusieurs jeux de bandes d'intensité différente selon les conditions réactionnelles (temps de réaction, stoechiométrie en acide) (Figure 15). L'observation de bandes à des nombres d'ondes plus élevés suggèrent la formation d'espèces cationiques et la protonation ou/et l'oxydation de **4**. Par ailleurs, le suivi par IR de l'oxydation de **4** en présence de $\text{Fc}[\text{PF}_6]$ révèle un jeu de bandes similaires, notées à 2095, 2044 et 1989 cm^{-1} , suggérant la formation de la même

espèce oxydée par action de HBF_4 ou de ferricinium. Les tentatives de monocristallisation de ces espèces n'ont cependant pas encore abouti et elles n'ont pour le moment pas pu être identifiées.

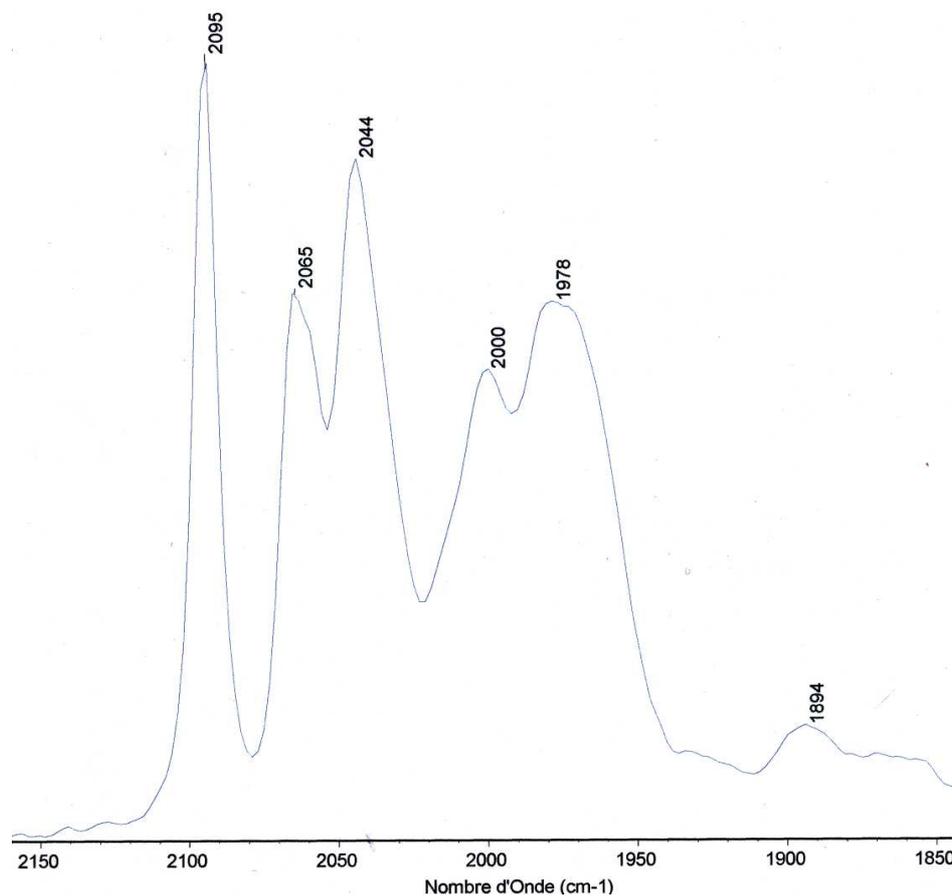


Figure 15 : Spectre IR du complexe **4** en présence de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dans le dichlorométhane

Par ailleurs, une étude RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à basse température, dans CD_2Cl_2 , du complexe **4** en présence d'un excès d'acide $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ indique la formation d'une nouvelle espèce présentant un seul signal sur le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à 63,3 ppm (-80°C). L'observation d'un signal à -10,32 ppm sur le spectre RMN ^1H suggère la formation d'une espèce hydruro-pontée (Figure 16).

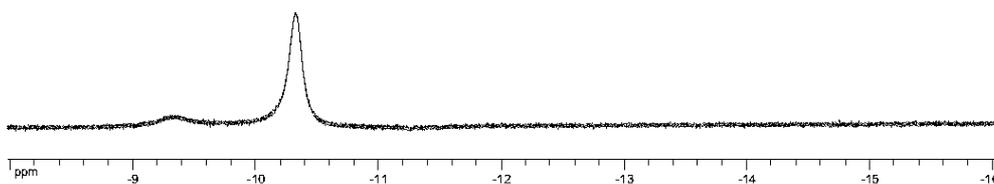


Figure 16 : Spectre RMN ^1H à champ fort [-8,-16 ppm] du complexe **4** en présence de deux équivalents d'acide $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dans CD_2Cl_2 à $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$

L'observation d'un singulet serait compatible avec un hydrure ponté entre les deux atomes de fer non substitués par la diphosphine (Schéma 11), ce qui serait également cohérent avec les calculs théoriques qui ont été réalisés par ailleurs.

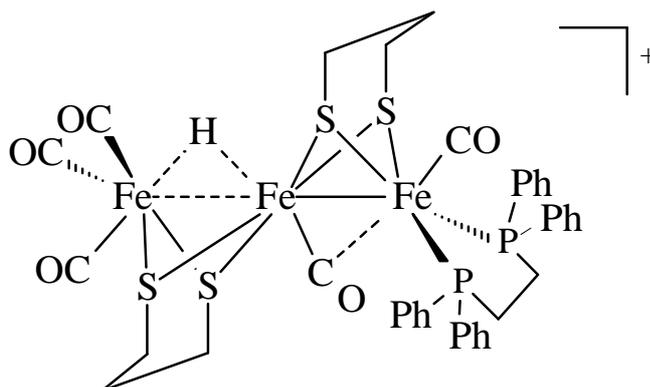


Schéma 11 : Hypothèse de structure de la forme $[\mathbf{4H}]^+$

Les résultats concernant les processus de protonation des dérivés **5** sont encore préliminaires et il est anticipé de les commenter de façon développée et définitive. Des suivis IR et RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la protonation de **5a** avec un excès $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dans le dichlorométhane indiquent un déplacement des bandes carbonyle du complexe d'environ 15 cm^{-1} ainsi que l'absence d'apparition d'un signal à champ fort sur le spectre RMN ^1H traduisant l'absence de formation d'une espèce hydrure. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ suggère une transformation propre et présente l'apparition d'un nouveau signal à 68,2 ppm. Cet ensemble de résultats suggère une N-protonation du complexe **5a**.

4.2. Etude électrochimique du dérivé $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**) en présence d'acide

L'addition croissante d'acide $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{pK}_a = 8,4$ dans MeCN) à une solution de complexe **4** dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ n'entraîne aucune modification sur l'intensité du courant de pic d'oxydation ce qui signifie que cet acide n'est pas assez fort pour protoner le complexe **4** (Figure 17). On détecte malgré tout un signal catalytique de la réduction de protons à $-2,0$ V qui résulte de la protonation de l'espèce réduite (Figure 18).

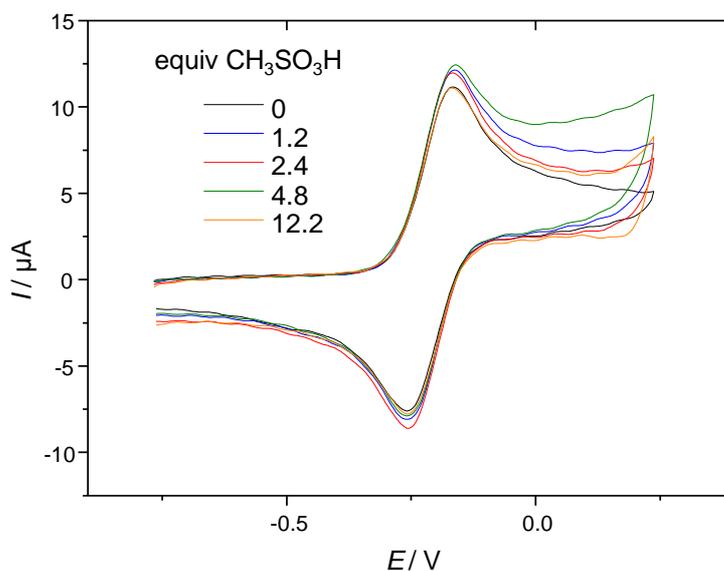


Figure 17 : Voltammétrie cyclique de $\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2$ (**4**) (0,52 mM) en absence et en présence d'acide $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2M (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

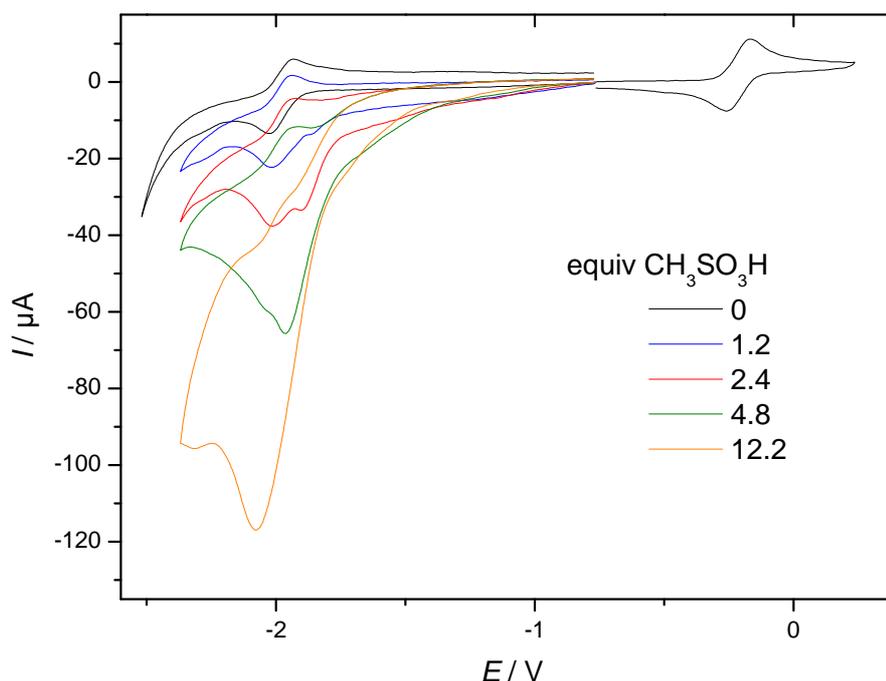


Figure 18 : Voltammétrie cyclique de $\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2$ (**4**) (0,52 mM) en absence et en présence d'acide $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2M (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$).

L'addition de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ conduit à la protonation du complexe ce qui se traduit par la diminution croissante du pic d'oxydation au fur et à mesure des ajouts d'acide (Figure 19) et l'apparition en réduction d'un nouveau pic à -1,0 V (Figure 20). Un large excès d'acide est nécessaire pour protoner totalement le complexe **4** indiquant que la constante d'équilibre de protonation est faible. La différence de potentiel de 0,98 V entre le pic de réduction de l'espèce protonée et celui du complexe neutre **4** est en accord avec le fait que l'espèce protonée est un hydrure ponté. Malheureusement aucune activité catalytique n'est observée au potentiel de réduction de cet hydrure. La hauteur du pic relatif à l'hydrure ponté augmente au fur et à mesure de la protonation du complexe mais demeure constante lorsque la protonation est complète.

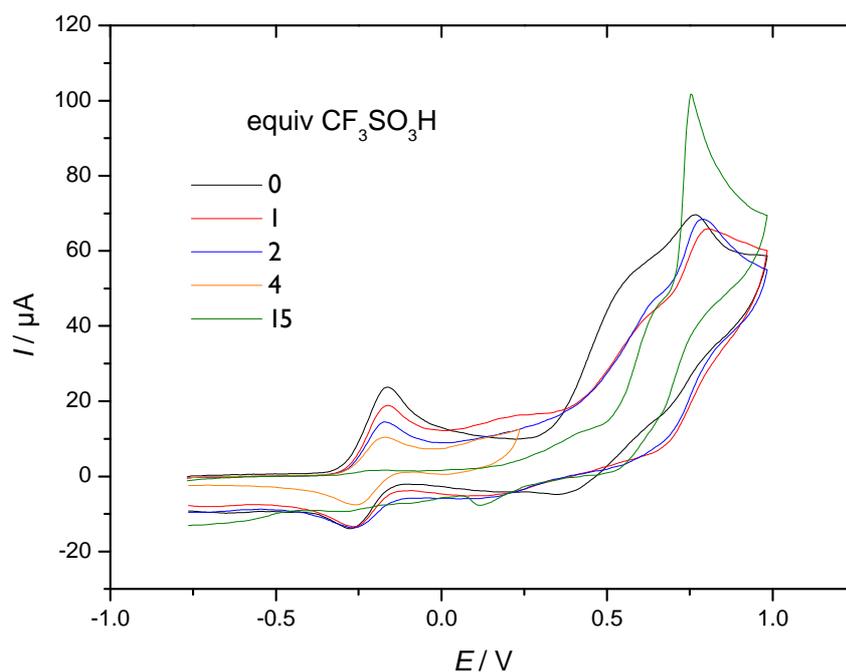


Figure 19 : Voltammétrie cyclique du complexe **4** (1,08 mM) en l'absence et en présence d'acide $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$)

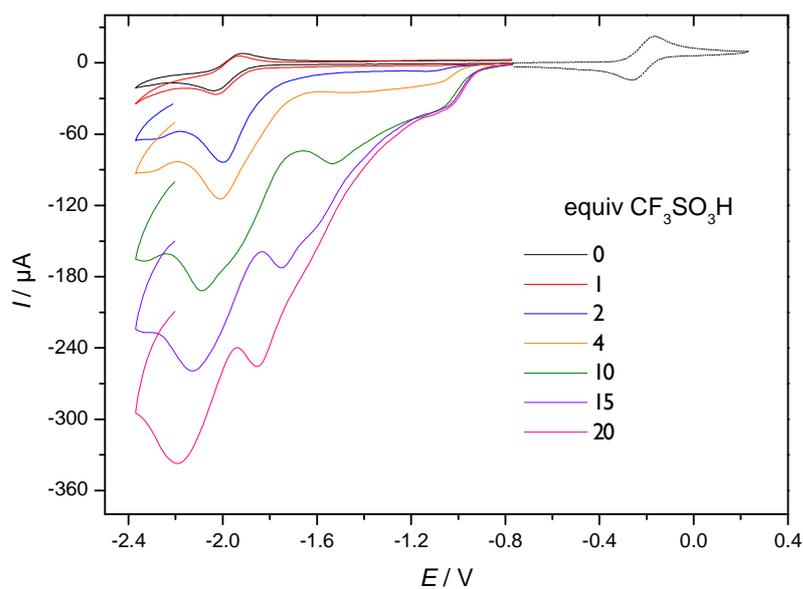


Figure 20 : Voltammétrie cyclique du complexe **4** (1,08 mM) en l'absence et en présence d'acide $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (électrode de carbone vitreux ; $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$)

5. Tentative de synthèse d'un complexe trinuéculaire hétérométallique {NiFe₂}

Nous avons tenté d'étendre la stratégie de synthèse développée pour la synthèse des espèces trinuéclaires du fer à l'élaboration de complexes hétéro-trinuéclaires en remplaçant le dérivé mononucléaire du fer [Fe(CO)₂(κ²-dppe)(κ²-pdt)] par un composé du nickel [Ni(κ²-dppe)(κ²-pdt)]. Ce complexe est un précurseur qui a été utilisé pour la synthèse de complexes modèles des hydrogénases [NiFe].³ Sa synthèse a été décrite en 1977 à partir du produit commercial [NiCl₂(κ²-dppe)] selon la réaction décrite sur le schéma 12.²⁷

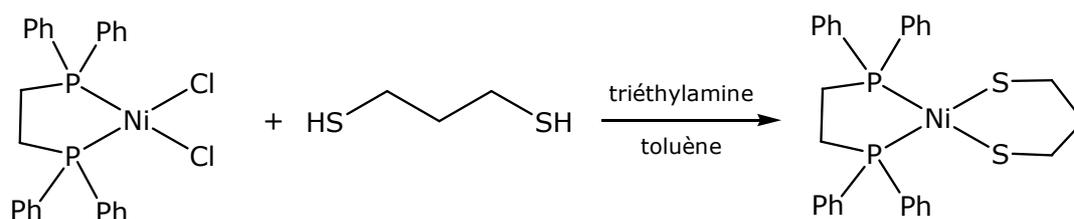


Schéma 12 : Synthèse du complexe [Ni(κ²-dppe)(κ²-pdt)]

Ce monomère de nickel a ensuite été mis à réagir avec le complexe dinuéculaire du fer [Fe₂(μ-pdt)(CO)₆] dans les mêmes conditions expérimentales que celle décrites pour la synthèse des dérivés **4-5**. La purification du produit brut de la réaction n'a malheureusement permis que d'isoler et d'identifier, par comparaison de leurs spectres IR, en solution dans le dichlorométhane, et de leurs spectres RMN ³¹P{¹H} dans CDCl₃, les complexes du fer suivants : [Fe₂(CO)₄(κ²-dppe)(μ-pdt)], [Fe₂(CO)₅(μ-pdt)₂(μ-dppe)], [Fe₂(CO)₄(μ-dppe)(μ-pdt)] et [Fe₃(CO)₅(κ²-dppe)(μ-pdt)₂] (**4**). Ce résultat suggère que dans ces conditions expérimentales la diphosphine est principalement transférée sur le complexe dinuéculaire du fer et que des réarrangements peuvent avoir lieu pour induire la formation de l'espèce trifer **4**. Par ailleurs, la formation de **4** dans ces conditions réactionnelles pourrait également s'expliquer par la présence du complexe [Fe₃(CO)₇(μ-pdt)₂] avec le précurseur [Fe₂(CO)₆(μ-pdt)]. En effet, ce dérivé peut, parfois, être observé comme un co-produit, difficilement séparable, du composé [Fe₂(CO)₆(μ-pdt)] au cours de sa synthèse. Sa présence, en faible quantité, peut ne pas être détectée par IR.

6. Conclusion

Une nouvelle voie de synthèse a été développée pour obtenir de façon systématique des clusters trinuécléaires du fer présentant la particularité d'avoir un enchaînement quasi linéaire des trois atomes de fer.²⁸ Les rendements, de l'ordre de 50%, avec lesquels ces dérivés sont obtenus permettent d'envisager leur étude et le développement de leur chimie contrairement à ce qui avait été décrit dans la littérature jusqu'alors. La stratégie de synthèse utilisée devrait permettre d'étendre cette série à d'autres dérivés dans lesquels les propriétés électroniques et stériques pourront être modulées par le choix des ligands dithiolate, la nature des diphosphines ainsi que des ligands terminaux déjà présents dans les deux précurseurs $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-diphosphine})(\kappa^2\text{-dithiolate})]$ et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x(\mu\text{-dithiolate})]$ (Schéma 13).

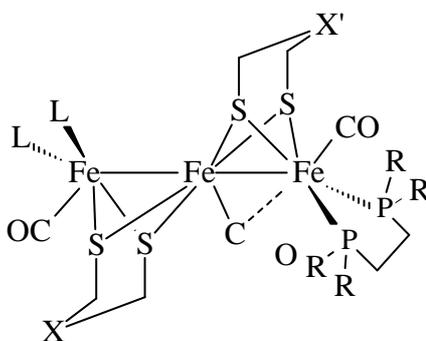


Schéma 13 : Modifications de la sphère de coordination des complexes trifer envisagées

La réactivité de ces dérivés n'a encore été abordée que de façon préliminaire. En particulier, les études concernant les processus de protonation et les processus redox de ces espèces doivent être approfondies.

Le remplacement dans la sphère de coordination de ces composés, par voie thermique ou par photolyse, d'un ou de plusieurs CO par des ligands phosphine, isocyanure ou encore diphosphine devrait également permettre de moduler la réactivité de ces dérivés.

Bien que les premières tentatives de synthèse aient échoué, l'obtention de clusters hétérométalliques de cette famille reste un objectif pour la poursuite de ce travail.

7. Partie expérimentale

Pour toutes les indications sur les méthodes et les appareillages qui ont permis de réaliser les analyses spectroscopiques, se reporter à l'**Annexe 1** « Méthodes et matériels ».

7.1. Synthèse du complexe $[Fe(CO)_2(\kappa^2-dppe)(\kappa^2-pdt)]$

1 g de chlorure de fer (II) est solubilisé et mis sous agitation dans 120 mL d'acétone, et un bullage intense de monoxyde de carbone est fait dans la solution pendant 15 min. Ensuite, 2,20 mL (2 équivalents) de triéthylamine sont ajoutés dans la solution et l'intensité du bullage de monoxyde de carbone est réduite mais néanmoins prolongée de 5 min. Puis, 0,79 mL (1 équivalent) de 1,3-propanedithiol est ajouté dans la solution ; le bullage de monoxyde de carbone est maintenu. Après 10 min, il y a ajout dans la solution de 3,14 g (1 équivalent) de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane. La solution est laissée sous agitation pour la nuit et sous une atmosphère saturée en monoxyde de carbone. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100 % CH_2Cl_2 ; élution du produit : 100 % CH_2Cl_2). Le complexe $[Fe(CO)_2(\kappa^2-dppe)(\kappa^2-pdt)]$ est obtenu sous forme de poudre marron.

Rendement : m = 1,857 g ; 38 %

IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{CO} = 2008, 1968 \text{ cm}^{-1}$

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 25 °C, 400 MHz, δ en ppm) : 76,66 (d, $J_{PH} = 30 \text{ Hz}$) ; 72,00 (s) ; 50,43 (d, $J_{PH} = 30 \text{ Hz}$)

7.2. Synthèse du complexe $[Fe_3(CO)_5(\kappa^2-dppe)(\mu-pdt)_2]$ (4)

Dans 80 mL d'acétonitrile, 0,75 g du complexe $[Fe_2(CO)_6(\mu-pdt)]$ et 0,432 g (2 équivalents) de $Me_3NO \cdot 2H_2O$ sont mis au reflux et sous agitation. Après 5 minutes, 1,198 g (1 équivalent) du monomère de fer $[Fe(CO)_2(\kappa^2-dppe)(\kappa^2-pdt)]$ sont ajoutés dans la solution et l'agitation et le reflux sont maintenus pendant 3 h. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100 % hexane ; élution du produit : 40:60 mélange hexane: CH_2Cl_2)

Rendement : m = 0,482 g ; 41 %

Analyse élémentaire pour $C_{37}H_{36}O_5Fe_3P_2S_4$:

théorique (%) : C = 48,39 ; H = 3,95

trouvé (%) : C = 48,35 ; H = 3,96

IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{CO} = 2023, 1951, 1930$ (épaulement), 1812 cm^{-1}

RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, $25\text{ }^\circ C$, 400 MHz, δ en ppm) : 66,6 (s)

RMN 1H ($CDCl_3$, $-25\text{ }^\circ C$, 500 MHz, δ en ppm) : 7,86 - 7,05 (m, 20H, H_{Ph}) ; 3,20 (m, 2H, PCH_2) ; 2,94 (m, 2H, PCH_2) ; 2,55 (m, 1H, $H_{\mu-pdt}$) ; 2,49 (m, 2H, $H_{\mu-pdt}$) ; 2,08 (m, 1H + 2H, $H_{\mu-pdt}$) ; 1,81 (m, 2H, $H_{\mu-pdt}$) ; 1,02 (m, 4H, $H_{\mu-pdt}$)

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, $30\text{ }^\circ C$, 500 MHz, δ en ppm) : 243,6 (t, $J_{PC} = 5,4\text{ Hz}$, $\mu-CO$) ; 217,2 (t, $J_{PC} = 13,4\text{ Hz}$, $Fe(CO)$) ; 212,1 (s, 1 CO, $Fe(CO)_3$) ; 209,4 (s, 2 CO, $Fe(CO)_3$) ; 136,9 (m, $J_{PC} = 49,1\text{ Hz}$, $2C_{ipso}$, C_{Ph}) ; 135,4 (m, $J_{PC} = 37,7\text{ Hz}$, $2C_{ipso}$, C_{Ph}) ; 132,2 (t, $4C_{ortho/méta}$, C_{Ph}) ; 131,2 (t, $4C_{ortho/méta}$, C_{Ph}) ; 129,7 (s, $2C_{para}$, C_{Ph}) ; 129,6 (s, $2C_{para}$, C_{Ph}) ; 128,5 (t, $4C_{ortho/méta}$, C_{Ph}) ; 128,2 (t, $4C_{ortho/méta}$, C_{Ph}) ; 31,8 (s, 1C, $C_{\mu-pdt}$) ; 30,9 (s, 1C, $C_{\mu-pdt}$) ; 26,7 (dd, 2C, $^1J_{PC} = 20,1\text{ Hz}$, $^2J_{PC} = 18,9\text{ Hz}$, PCH_2) ; 22,2 (s, 2C, $C_{\mu-pdt}$) ; 19,5 (s, 2C, $C_{\mu-pdt}$)

7.3. Synthèse des chloroamines

Dans 30 mL de dichlorométhane, x mL d'amine (x = 3,3 pour la benzylamine et x = 2,6 pour l'isopropylamine) et 2 g (2 équivalents) de paraformaldéhyde sont mis sous agitation pendant 3 heures. Ensuite, 8,8 mL (4 équivalents) de $SOCl_2$ sont ajoutés à la solution. Après 1 heure, le solvant est évaporé et la chloroamine est extraite à l'éther diéthylique (5 x 15 mL). Après évaporation de l'éther diéthylique, l'extrait obtenu est une huile jaune.

N,N-di(chlorométhyl)-2-benzylamine

Rendement : m = 4,1 g ; 66 %

RMN 1H ($CDCl_3$, $25\text{ }^\circ C$, 400 MHz, δ en ppm) : 7,5 - 7,3 (m, 5H, H_{Ph}) ; 5,17 (s, 4H, NCH_2Cl) ; 4,11 (s, 2H, NCH_2Ph)

N,N-di(chlorométhyl)-2-isopropylamine

Rendement : m = 2,3 g ; 48 %

RMN ^1H (CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$, 400 MHz, δ en ppm) : 5,23 (s, 4H, NCH_2Cl) ; 3,31 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1,16 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 6H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$)

7.4. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-adt})]$ (avec $\text{adt} = (\text{SCH}_2)_2\text{NBn}$, $(\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$)

1 g de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2)]$ est solubilisé dans 50 mL de THF, puis la solution est placée dans un bain à $T = -78$ $^\circ\text{C}$. Ensuite, 5,8 mL (2 équivalents) de LiBEt_3H sont ajoutés dans la solution. Après 20 minutes sous agitation et à la température maintenue à $T = -78$ $^\circ\text{C}$, x g (1,5 équivalents) ($x = 0,89$ pour la benzylamine et $x = 0,68$ pour l'isopropylamine) préalablement solubilisé dans 10 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte dans la solution. Le tout est laissé encore 15 minutes sous agitation et à $T = -78$ $^\circ\text{C}$. La solution est ensuite laissée revenir à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Une extraction est faite à l'éther diéthylique (5 x 20 mL). Après évaporation du solvant et purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100 % hexane ; élution du produit : 70:30 mélange hexane: CH_2Cl_2), le produit est obtenu.

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-adt})]$ (avec $\text{adt} = (\text{SCH}_2)_2\text{NBn}$)

Rendement : $m = 0,92$ g ; 66 %

IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 2073, 2034, 1996$ cm^{-1}

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-adt})]$ (avec $\text{adt} = (\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$)

Rendement : $m = 0,39$ g ; 31 %

IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 2073, 2034, 1996$ cm^{-1}

7.5. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-adt})]$ ($\text{adt} = (\text{SCH}_2)_2\text{NBn}$ (**5a**) et $(\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$ (**5b**))

Dans 80 mL d'acétonitrile, 0,75 g du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-adt})]$ et x g (2 équivalents) ($x = 0,35$ pour le complexe **5a** et $x = 0,39$ pour le complexe **5b**) de $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont mis au reflux et sous agitation. Après 5 minutes, x g (1 équivalent) ($x = 0,97$ pour le complexe **5a** et $x = 1,08$ pour le complexe **5b**) du monomère de fer $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$ sont ajoutés dans la solution et l'agitation et le reflux sont maintenus pendant 3 h. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100 % hexane ; élution du produit : 40:60 mélange hexane: CH_2Cl_2)

[Fe₃(CO)₅(κ²-dppe)(μ-pdt)(μ-adt)] (avec adt = (SCH₂)₂NBn (**5a**))

Rendement : m = 0,82 g ; 52 %

Analyse élémentaire pour C₄₃H₄₁O₅Fe₃NP₂S₄ :

théorique (%) : C = 51,16 ; H = 4,09 ; N = 1,39

trouvé (%) : C = 50,76 ; H = 4,15 ; N = 1,28

IR (CH₂Cl₂) : ν_{CO} = 2025, 1950, 1932 (épaulement), 1811 cm⁻¹

RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz, δ en ppm) : 66,0 (s)

RMN ¹H (C₆D₆, 25 °C, 500 MHz, δ en ppm) : 7,66 - 6,93 (m, 25H, H_{Ph}) ; 3,10 (s, 2H, NCH₂Ph) ; 3,01 (d, J_{HH} = 11,5 Hz, 2H, NCH₂S) ; 2,78 (m, 2H, PCH₂) ; 2,46 (m, 2H, PCH₂) ; 2,39 (m, 2H, H_{μ-pdt}) ; 2,24 (d, J_{HH} = 11,5 Hz, 2H, NCH₂S) ; 2,18 (m, 2H, H_{μ-pdt}) ; 1,95 (m, 2H, H_{μ-pdt})

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 30 °C, 500 MHz, δ en ppm) : 243,9 (d, J_{PC} = 5,2 Hz, μ-CO) ; 217,7 (t; J_{PC} = 13,8 Hz, Fe(CO)) ; 212,7 (m, 3 CO, Fe(CO)₃) ; 137,8 (s, C_{ipso}, C_{Bn}) ; 137,8 (m, J_{PC} = 43,8 Hz, 2C_{ipso}, C_{Ph}) ; 135,8 (m, J_{PC} = 35 Hz, 2C_{ipso}, C_{Ph}) ; 130,1 (s, C, C_{Bn}) ; 129,9 (s, C, C_{Bn}) ; 132,6 (t, 4C_{ortho/méta}, C_{Ph}) ; 131,5 (t, 4C_{ortho/méta}, C_{Ph}) ; 129,1 (s, 2C_{para}, C_{Ph}) ; 128,8 (t, 4C_{ortho/méta}, C_{Ph}) ; 128,6 (s, 2C_{para}, C_{Ph}) ; 128,4 (t, 4C_{ortho/méta}, C_{Ph}) ; 127,5 (s, C_{para}, C_{Bn}) ; 63,2 (s, NCH₂PH) ; 48,2 (s, NCH₂S) ; 32,3 (s, C_{μ-pdt}) ; 26,7 (dd, 2C, ¹J_{PC} = 31 Hz, ²J_{PC} = 10,4 Hz, PCH₂) ; 22,5 (s, C_{μ-pdt})

[[Fe₃(CO)₅(κ²-dppe)(μ-pdt)(μ-adt)] (avec adt = (SCH₂)₂NiPr (**5b**))

Rendement : m = 0,46 g ; 27 %

IR (CH₂Cl₂) : ν_{CO} = 2024, 1952, 1944 (épaulement), 1813 cm⁻¹

RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz, δ en ppm) : 66,6 (s)

RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz, δ en ppm) : 7,80-7,05 (m, 20H, Ph), 3,18 (m, 2H, CH₂, dppe), 3,01 (d, ³J_{HH} = 11,2 Hz, 2H, S-CH₂-N), 2,93 (m, 2H, CH₂, dppe), 2,71-2,41 (m, 4H + 1H, CH₂(pdt) + CH(iPr)), 2,06 (d, ³J_{HH} = 11,2 Hz, 2H, S-CH₂-N), 2,01 (m, 2H, pdt), 0,78 (d, ³J_{HH} = 4,5 Hz, 6H, CH₃, iPr)

7.6. Synthèse du complexe $[Ni(\kappa^2\text{-dppe})(\kappa^2\text{-pdt})]$

0,6 g de $[NiCl_2(\kappa^2\text{-dppe})]$ est solubilisé dans 50 mL de toluène et mis sous agitation. Ensuite, 0,11 mL (1 équivalent) de propanedithiol est ajouté dans le milieu, puis 0,32 mL (2 équivalents) de triéthylamine est ajouté au goutte à goutte dans le ballon. La solution est laissée sous agitation pour la nuit. Le solvant est évaporé, et le résidu est lavé à l'éthanol (3 x 15 mL) puis à l'eau distillée (3 x 15 mL). Le produit obtenu est une poudre rouge.

Rendement : $m = 0,476$ g ; 74 %

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz, δ en ppm) : 55,8 (s, isomère majoritaire) ; 50,9 (s, isomère minoritaire)

RMN 1H CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz, δ en ppm) : 7,84 - 7,79 (m, 8H, H_{Ph}) ; 7,51 - 7,31 (m, 12H, H_{Ph}) ; 2,30 (m, 4H, $H_{\mu\text{-pdt}}$) ; 2,17 (d, $J_{HH} = 16,8$ Hz, 4H, PCH_2) ; 1,92 (qt, $J_{HH} = 6$ Hz, $H_{\mu\text{-pdt}}$)

8. Bibliographie

- (1) Gordon, J. C.; Kubas, G. J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4682-4701.
- (2) (a) Simmons, T. R.; Berggren, G.; Bacchi, M.; Fontecave, M.; Artero, V. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 127-150. (b) Lubitz, W.; Ogata, H.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081-4148. (c) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4671-4681. (d) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 842-851. (e) Gloaguen, F.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100-108. (f) Tard, C.; Pickett, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245-2274. (g) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1476-1494. (h) Darensbourg, M. Y.; Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 994-1004. (i) Tschierlei, S.; Ott, S.; Lomoth, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2340-2352. (j) Wang, N.; Wang, M.; Chen, L.; Sun, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12059-12071.
- (3) Zhu, W.; Marr, A. C.; Wang, Q.; Neese, F.; Spencer, D. J. E.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Wilson, C.; Schröder, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 18280-18285.
- (4) (a) Tard, C.; Liu, X.; Hughes, D. L.; Pickett, C. J. *Chem. Commun.* **2005**, 133-135. (b) Best, S. P.; Borg, S. J.; White, J. M.; Razavet, M.; Pickett, C. J. *Chem. Commun.* **2007**, 4348-4350.
- (5) Volkers, P. I.; Boyke, C. A.; Chen, J.; Rauchfuss, T. B.; Whaley, C. M.; Wilson, S. R.; Yao, H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7002-7008.
- (6) Peter, U.-A.; Troegel, D.; Halpin, Y.; Tschierlei, S.; Uhlemann, U.; Görls, H.; Schmitt, M.; Popp, J.; Dunne, P.; Venkatesan, M.; Coey, M.; Rudolph, M.; Vos, J. G.; Tacke, R.; Weigand, W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10117-10132.
- (7) Lounissi, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Matoussi, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 878-880.
- (8) Ghosh, S.; Hogarth, G.; Holt, K. B.; Kabir, S. E.; Rahaman, A.; Unwin, D. G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11222-11224.
- (9) Charreteur, K.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1038-1042.
- (10) Rahaman, A.; Ghosh, S.; Unwin, D. G.; Modi-Basak, S.; Holt, K. B.; Kabir, S. E.; Nordlander, E.; Richmond, M. G.; Hogarth, G. *Organometallics* **2014**, *33*, 1356-1366.
- (11) (a) Cheah, M. H.; Tard, C.; Borg, S. J.; Liu, X.; Ibrahim, S. K.; Pickett, C. J.; Best, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11085-11092. (b) Surawatanawong, P.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5737-5747.
- (12) (a) Liu, T.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7008-7009. (b) Justice, A. K.; De Gioia, L.; Nilges, M. J.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R.; Zampella, G. *Inorg. Chem.*

- 2008**, *47*, 7405–7414. (c) Singleton, M. L.; Bhuvanesh, N.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9492-9495. (d) Justice, A. K.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6152-6154.
- (13) Winter, A.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1430-1436.
- (14) Barton, B. E.; Whaley, M.; Rauchfuss, T. B.; Gray, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6942-6943.
- (15) Takács, J.; Markó, L.; Párkányi, L. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 109-116.
- (16) (a) Gao, H.; Huang, J.; Chen, L.; Liu, R.; Chen, J. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3557-3565. (b) Carroll, M. E.; Chen, J.; Gray, D. E.; Lansing, J. C.; Rauchfuss, T. B.; Schilter, D.; Volkers, P. I.; Wilson, S. R. *Organometallics* **2014**, *33*, 858-867.
- (17) Bouchard, S.; Clémancey, M.; Blondin, G.; Bruschi, M.; Charreteur, K.; De Gioia, L.; Le Roy, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11345–11347.
- (18) Laurence, J. D.; Li, H.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1482-1483.
- (19) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9863-9872.
- (20) (a) Adam, F. I.; Hogarth, G.; Kabir, S. E.; Richards, I. *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 890-905. (b) Adam, F. I.; Hogarth, G.; Richards, I. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *629*, 3957-3968. (c) Gao, W.; Ekström, J.; Liu, J.; Eriksson, L.; Weng, L.; Åkermark, B.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1981-1991. (d) Wang, N.; Wang, M.; Liu, T.; Zhang, T.; Darensbourg, M. Y.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6948-6955.
- (21) Munery, S.; Capon, J.-F.; De Gioia, L.; Elleouet, C.; Greco, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Zampella, G. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15458–15461.
- (22) Gütllich, P.; Eckhard, B.; Trautwein, A. X. *"Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications"*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**, DOI 10.1007/978-3-540-88428-6.
- (23) Schilter, D.; Nilges, M. J.; Chakrabarti, M.; Lindahl, P. A.; Rauchfuss, T. B.; Stein, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2338-2348.
- (24) Stoian, S. A.; Hseih, C.-H.; Singleton, M. L.; Casuras, A. F.; Darensbourg, M. Y.; McNeely, K.; Sweely, K.; Popescu, C. V. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2013**, *18*, 609-622.
- (25) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2000.
- (26) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9863–9872.
- (27) Schmidt, M.; Hoffmann, G. G. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, C5–C8.
- (28) Beaume, L.; Clémancey, M.; Blondin, G.; Greco, C.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics*, **2014**, *33*, 6290-6293.

Chapitre 4

**Synthèse et caractérisation d'un complexe
dinucléaire du fer azadithiolate comportant une
diphosphine $(PPhCH_2NRCH_2)_2$**

1. Introduction

Il est désormais admis que le pont dithiolate du cluster-H est fonctionnalisé avec une amine.¹ Les calculs théoriques et certains résultats récents obtenus à l'aide de molécules modèles suggèrent fortement le rôle de cette amine comme un relais de protons (Schéma 1).^{2,3} L'addition du premier proton se ferait d'abord sur la fonction amine du pont dithiolate. Il serait suivi de son transfert sur le fer distal. La protonation de la fonction amine, à nouveau disponible, conduirait à une espèce doublement protonée, particulière favorable à la formation de H₂. Ce dispositif favoriserait la rupture hétérolytique de la liaison H-H dans les conditions où l'activation de H₂ est considérée.

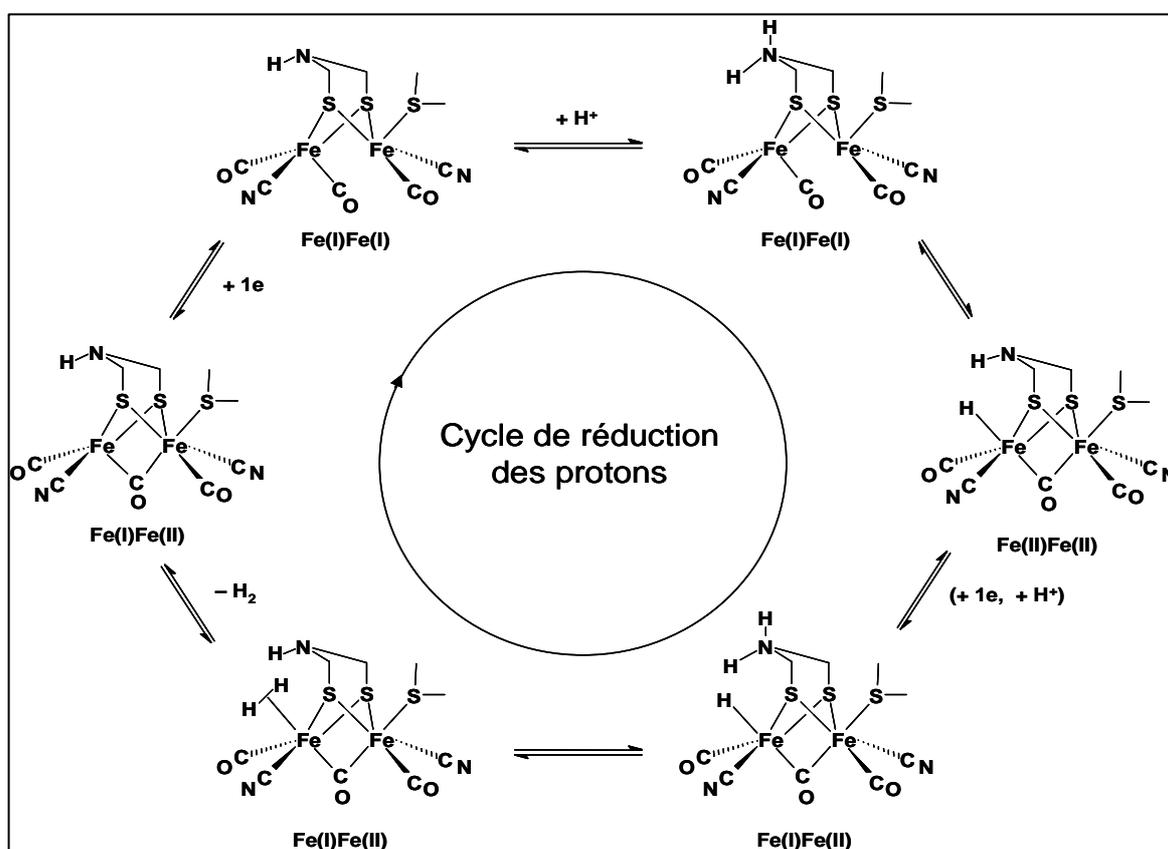


Schéma 1. Cycle de réduction des protons proposé pour l'enzyme hydrogénase [FeFe] avec un pont dithiométhylamine (les charges ne sont pas indiquées).²

L'introduction d'une base relais dans la seconde sphère de coordination du site bimétallique, soit par l'introduction de groupements azadithiolatopontés $\{\mu\text{-(SCH}_2\text{)}_2\text{NR}\}$ ou à l'aide de ligands terminaux fonctionnalisés par un groupement amine, doit permettre de contrôler la circulation intra et intermoléculaire des protons. Il a été montré que l'introduction

d'une fonction amine dans la structure de complexes modèles de type [Fe-Fe] peut accélérer la protonation et/ou la rendre possible⁴ et, récemment, le dérivé $[\text{Fe}_2\text{H}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dppv})_2(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NH}_2)]^{2+}$ a été décrit comme un des électrocatalyseurs bioinspirés les plus actifs en raison de la présence d'une interaction proton-hydrure favorable.³

Par ailleurs, de nombreux travaux ont démontré l'intérêt d'introduire dans des complexes mononucléaires du fer, du nickel et du cobalt, des ligands diphosphine fonctionnalisés par une ou deux fonctions amines, du type $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ (PNP^{R}), $(\text{PPhCH}_2\text{NRCH}_2)_2$ ($\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{R}}$; $\text{R}=\text{Ph}$, Bn , $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$) pour l'activation (activation hétérolytique de H_2) ou la production de H_2 (interaction hydrure-proton).⁵

En s'inspirant de ces travaux, des ligands de type PNP^{R} ($\text{PNP}^{\text{R}} = (\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$) ou $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{R}}$ ont été combinés avec des complexes dinucléaires du fer dithiolato-pontés afin d'introduire une fonction basique non coordinante dans la seconde sphère de coordination de ces dérivés et d'en évaluer l'effet sur leur activité.^{6,7} L'étude de complexes combinant un pont propane dithiolate et des ligands PNP^{R} ($\text{PNP}^{\text{R}} = (\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$) ou $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{R}}$ a été développée dans le laboratoire,^{6a,7,8} avec l'idée de poursuivre ce travail, par la suite, en nous intéressant à des composés analogues possédant un pont azadithiolate et présentant ainsi plusieurs bases relais à proximité du site bimétallique.

Enfin, la description, très récemment, d'une structure révélant que la présence d'un pont azadithiolate dans une molécule dissymétriquement substituée, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dmpe})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NBn})]$, pouvait permettre de favoriser une conformation inversée, nous a incité également à développer de nouvelles molécules du type $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{R}})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NR})]$.⁹

Nous présenterons dans ce chapitre court, les premiers résultats que nous avons obtenus concernant la synthèse et la caractérisation du dérivé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{Ph}})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**6**).

2. Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{Ph}})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**6**)

La substitution de ligands carbonyle, dans un complexe dinucléaire du fer, avec des diphosphines de type $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{R}}$ ($\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}_2^{\text{Ph}}$ = 1,3,5,7-tétraphényl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane) a déjà été étudiée au laboratoire avec le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pdt})]$.^{7a,8} Le protocole établi dans cette étude a été suivi pour obtenir le dérivé dinucléaire du

fer disubstitué $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**6**). La réaction du précurseur hexacarbonylé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ avec la diphosphine $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2$, synthétisée préalablement selon l'équation 1 dans le schéma 2,¹⁰ conduit à la formation majoritaire du dérivé **6** (Schéma 2, équation 2).

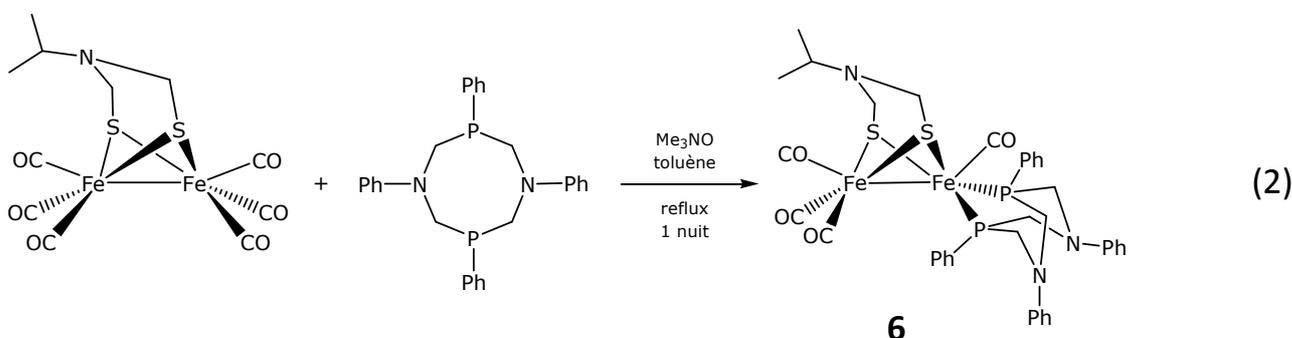
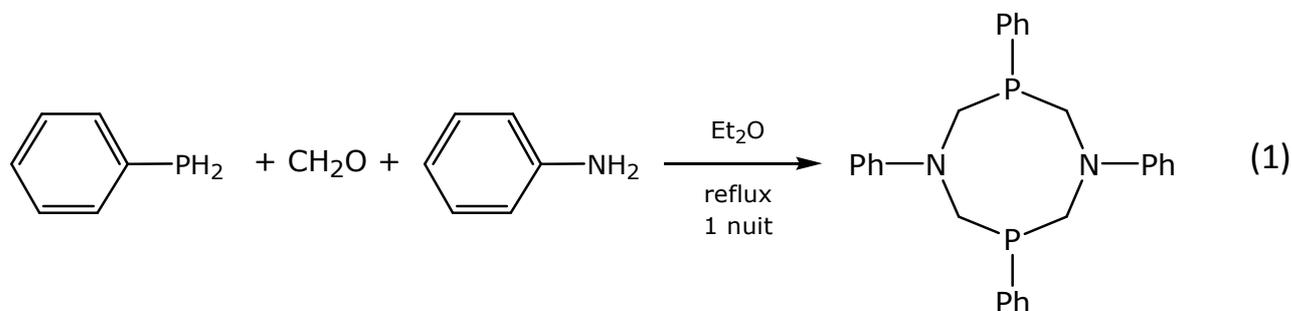


Schéma 2 : Voie de synthèse du complexe **6**

Le spectre IR du produit formé présente plusieurs bandes de vibration des groupements carbonyle, à 2024, 1948 et 1901 cm^{-1} , d'allure similaire à celles observées pour le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (bandes $\nu_{\text{CO}} = 2019, 1947, 1905 \text{ cm}^{-1}$) dans le dichlorométhane) ce qui suggère un pouvoir électrodonneur de ces deux diphosphines, dppe et $\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2$, proche.¹¹ Les nombres d'ondes de ces bandes sont logiquement plus faibles que ceux observés pour les bandes des mêmes groupements du complexe de départ (bandes $\nu_{\text{CO}} = 2073, 2034, 1995 \text{ cm}^{-1}$ dans le dichlorométhane) (Figure 1).

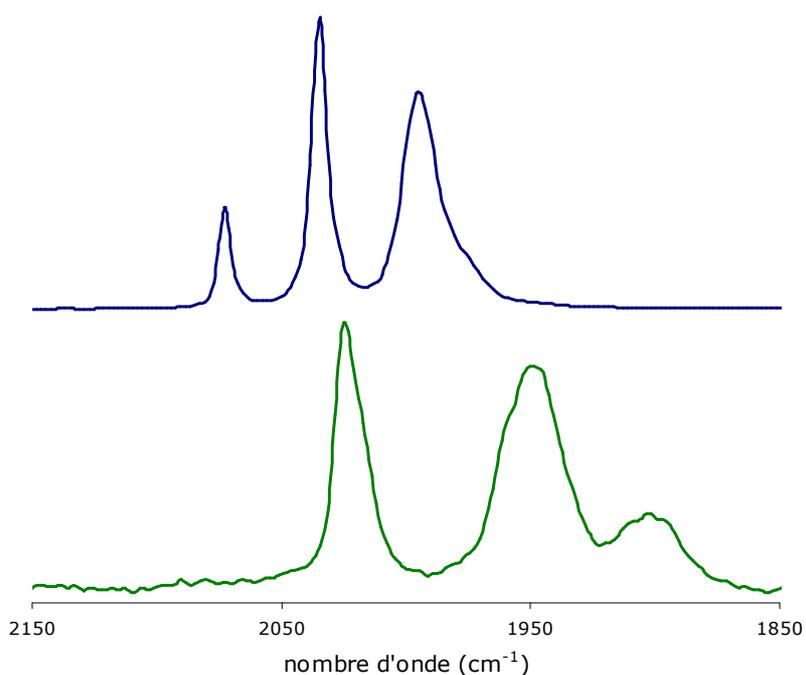


Figure 1 : Spectres IR des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (en bleu) et **6** (en vert) dans le dichlorométhane

Sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **6**, enregistré à 25 °C dans CD_2Cl_2 , deux signaux sont observés à 57,2 et 54,1 ppm (Figure 2). L'allure de ces pics suggère l'existence d'un phénomène dynamique en solution à température ambiante, comme cela a déjà été observé pour d'autres complexes étudiés au laboratoire.^{6a,12} Une étude RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à basse température a confirmé l'existence de ce phénomène. En effet, à $T = -80$ °C, le spectre présente trois signaux : deux doublets à 63,2 et 54,8 ppm, avec une constante de couplage $^2J_{\text{PP}}$ de 78 Hz environ, ainsi qu'un singulet à 55,3 ppm (Figure 2). Les deux doublets observés à -80 °C correspondent à l'isomère dans lequel la diphosphine est en position apicale-basale (Schéma 3), ses deux atomes de phosphore n'étant pas dans des positions équivalentes. Une seule résonance est visible pour l'isomère avec la diphosphine en position basale-basale, isomère dans lequel les deux atomes de phosphore sont équivalents (Schéma 3). Une autre isomérisation, associée à l'orientation du pont azadithiolate, est possible, mais elle n'est pas observée ici (cf chapitre 1). Cette isomérisation aurait été mise en évidence par un jeu de signaux supplémentaires sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

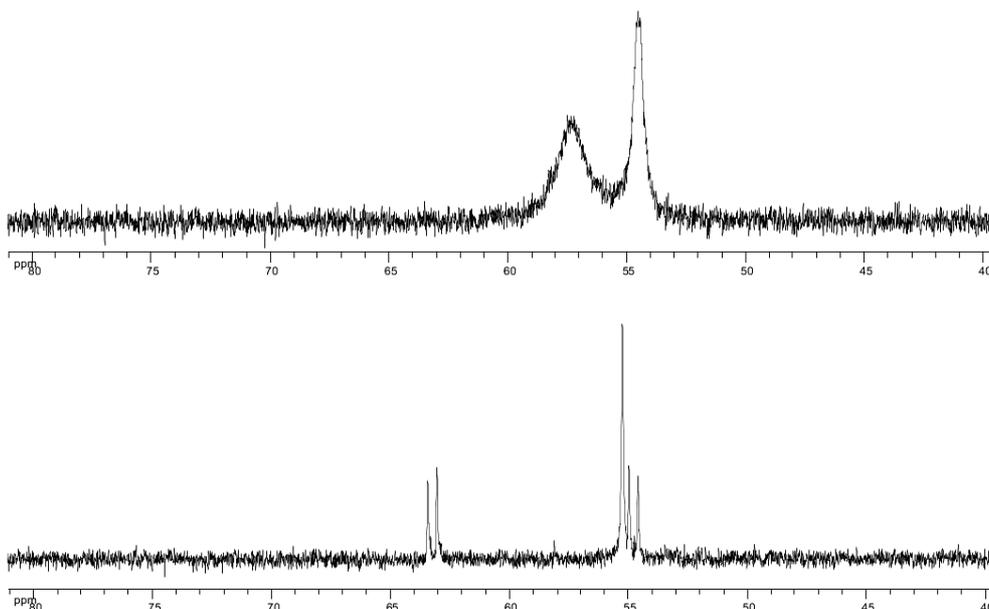


Figure 2 : Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **6** à $T = 25\text{ °C}$ (en haut) et $T = -80\text{ °C}$ (en bas) en solution dans CD_2Cl_2

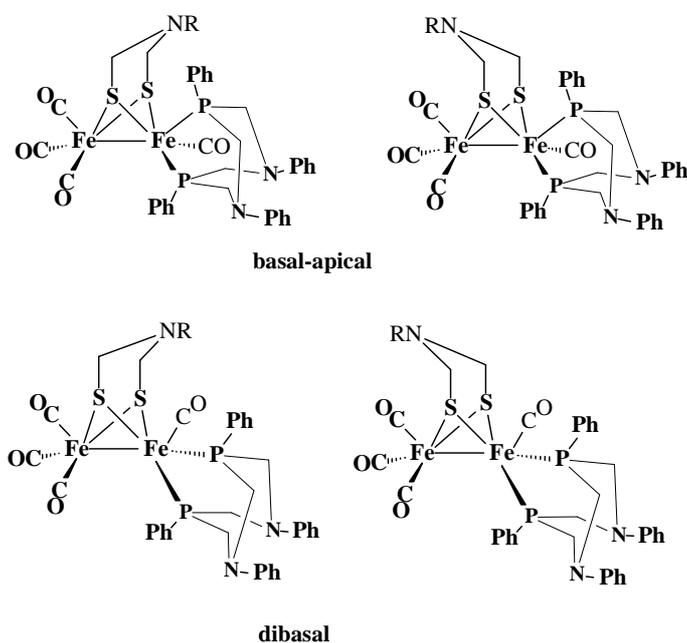


Schéma 3 : Isomères possibles du dérivé **6**

Le spectre RMN ^1H , enregistré dans CDCl_3 , indique la présence des signaux, larges, attribuables aux groupements portés par la diphosphine et le pont dithiolate. L'obtention de monocristaux par cristallisation dans des mélanges dichlorométhane : pentane a permis de

réaliser une analyse par diffraction des rayons X du composé **6** (Figure 3). Quelques longueurs de liaisons et valeurs d'angles de ce complexe sont proposées dans le tableau 1 ainsi que celles obtenues pour le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (Tableau 1).¹¹ Les caractéristiques structurales des deux composés sont logiquement peu différentes et indique que **6** possède une structure typique pour ce type de dérivés. Sa structure présente deux atomes de fer pontés par un pont dithiolate. L'environnement des atomes de fer, si on ne prend pas en considération l'interaction métal-métal, est une pyramide à base carrée. La diphosphine, chélatée sur un seul atome de fer, adopte une position basale-apicale à l'état solide. Elle forme avec l'atome de fer deux cycles accolés {FePCNCP} qui adoptent une conformation bateau et chaise. Le groupement porté par l'atome d'azote dans le pont dithiolate est orienté de façon équatoriale par rapport aux métallacycles {FeSCNCS}. La distance entre les deux atomes de fer (2,5805(10) Å) est compatible avec une liaison simple Fe-Fe dans ce type de complexe du fer (I).

Tableau 1 : Quelques longueurs de liaisons (Å) et valeurs d'angles (°) pour les complexes **6** et $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]^{11}$

	6	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]^{11}$
Fe ₁ -Fe ₂	2,5805(10)	2,545
Fe ₁ -CO _{terminal}	1,747(6)	1,78
Fe ₂ -CO _{terminal}	1,757(6)-1,789(6)	1,74
Fe ₁ -S ₁	2,2385(15)	2,278
Fe ₁ -S ₂	2,2430(15)	2,262
Fe ₂ -S ₁	2,2631(14)	2,255
Fe ₂ -S ₂	2,2672(15)	2,252
Fe ₂ -P ₁	2,1836(14)	2,198
Fe ₂ -P ₂	2,1752(14)	2,231
Fe ₁ -S ₁ -Fe ₂	69,95(4)	68,31
Fe ₁ -S ₂ -Fe ₂	69,80(5)	68,63
P ₂ -Fe ₁ -P ₁	81,98(5)	

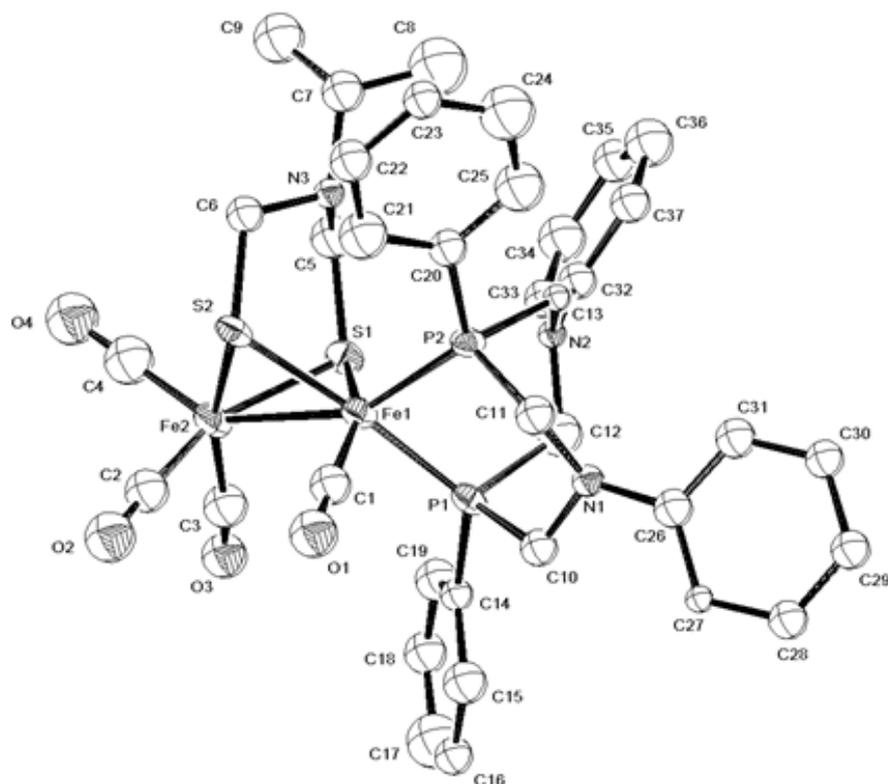


Figure 3 : ORTEP du complexe **6**

3. Etude préliminaire de la réactivité du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)(\mu\text{-}\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr})]$ (**6**) vis-à-vis des protons.

Une étude préliminaire de la réactivité du complexe **6** vis-à-vis des protons a été débutée. Que ce soit en présence d'un équivalent de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ou de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, on observe en IR un léger déplacement des $\nu(\text{CO})$ vers des nombres d'onde plus élevés (10 à 30 cm^{-1}). Après l'ajout supplémentaire d'acide, le produit semble se décomposer. Ce résultat suggère que la première étape du processus de protonation est une N-protonation comme cela est observé pour d'autres complexes dinucléaires présentant des fonctions amine dans leur seconde sphère de coordination.^{6a,7}

4. Conclusion

Ce travail préliminaire a démontré la possibilité d'étendre la série de complexes dinucléaires du fer $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}_2)(\mu\text{-dithiolate})]$, comprenant des ligands diphosphine de type P_2N_2 , à des complexes possédant un pont azadithiolate. L'étude du comportement en milieu acide n'a pas été suffisamment développée, pour le moment, pour décrire, de façon certaine, les processus de protonation mis en jeu.

Ce travail devra être étendu à des complexes dans lesquels les groupements des fonctions amine de la diphosphine et du pont azadithiolate seront changés pour moduler leur pKa. L'utilisation de diphosphines du type $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ pourra également être envisagée.^{6a}

Enfin, le comportement électrochimique des dérivés devra être exploré en présence et en l'absence de protons.

5. Partie expérimentale

Pour toutes les indications sur les méthodes et les appareillages qui ont permis de réaliser les analyses spectroscopiques, se reporter à l'**Annexe 1** « Méthodes et matériels ».

5.1. Synthèse de la diphosphine ($\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2$)

Dans 40 mL d'éthanol, 0,550 mL de phénylphosphine et 0,3 g (2 équivalents) de paraformaldéhyde sont solubilisés et mis au reflux sous agitation. Après 40 minutes, le reflux est arrêté et la solution est laissée revenir à température ambiante. Ensuite, 0,455 mL (1 équivalent) d'aniline est ajouté dans la solution qui est mise au reflux et sous agitation pour la nuit. Le solvant est ensuite évaporé, puis une extraction à l'éther diéthylique (3 fois 25 mL) est effectuée. Le produit est obtenu sous forme de poudre blanche.

Rendement : $m = 1,82 \text{ g}$; 80 %

RMN ^1H (CDCl_3 , 25 °C, 300 MHz, δ en ppm) : 7,62 (s, 4H, H_{Ph}) ; 7,47 (s, 6H, H_{Ph}) ; 7,20 (t, 4H, H_{Ph}) ; 6,72 (d, 6H, H_{Ph}) ; 4,47 (t, 4H, CH_2) ; 4,01 (d, 4H, CH_2)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz, δ en ppm) : - 49,41 (s)

5.2. Synthèse du complexe $[Fe_2(CO)_4((\kappa^2-P^{Ph}_2N^{Ph}_2)(\mu-\{SCH_2\}_2NiPr)]$ (**6**)

Dans 50 mL de toluène, 0,5 g du complexe $[Fe_2(CO)_6(\mu-\{SCH_2\}_2NiPr)]$ et 0,259 g (2 équivalents) de $Me_3NO \cdot 2H_2O$ sont solubilisés. La solution est mise sous agitation quelques minutes puis 0,530 g (1 équivalent) de la diphosphine ($P^{Ph}_2N^{Ph}_2$) est ajouté dans le milieu. La solution est mise au reflux pour la nuit. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le produit est obtenu après purification par chromatographie sur gel de silice (colonne : 100 % hexane ; élution du produit : 60:40 mélange hexane:CH₂Cl₂). Le complexe **6** est obtenu sous forme de poudre marron.

Rendement : m = 0,127 g ; 13 %

Analyse élémentaire pour $C_{37}H_{39}O_4Fe_2N_3P_2S_2$:

théorique (%) : C = 53,70 ; H = 4,75 ; N = 5,08

trouvé (%) : C = 55,57 ; H = 5,06 ; N = 5,02

IR (CH₂Cl₂) : ν_{CO} = 2024, 1948 et 1901 cm⁻¹

RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃, 25 °C, 300 MHz, δ en ppm) : 57,2 (s) ; 54,1 (s)

RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C, δ en ppm) : 7,82 - 6,71 (m, 20H, H_{Ph}) ; 4,35 – 3,61 (m, 8H, NCH₂P) ; 3,12 (m, 2H, CH₂, dppe), 2,72 (large, 2H, S-CH₂-N), 2,36-2,05 (large, 5H, S-CH₂-N + CH₂ (dppe) + CH(iPr)), 0,82 (large, 6H, CH₃, iPr)

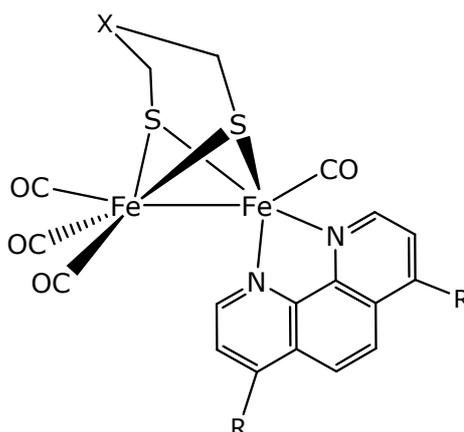
6. Bibliographie

- (1) (a) Berggren, G.; Adamska, A.; Lambertz, C.; Simmons, T.R. ; Esselborn, J. ; Atta, M.; Gambarelli, S.; Mouesca, J.-M. ; Reijerse, E. ; Lubitz, W. ; Happe, T.; Artero, V.; Lubitz M. Fontecave, *Nature* **2013**, *499*, 66-69; (b) A. Silakov, B. Wenk, E. Reijerse, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 6592-6593.
- (2) (a) Greco, C. ; Bruschi, M. ; De Gioia, L. ; Ryde, U. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5911-5921 ; (b) Fan, H.-F. ; Hall, M.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3828-3829; (c) Liu, Z.P. ; Hu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5175-5182.
- (3) Carroll, M. E.; Barton, B. E.; Rauchfuss, T. B.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18843–18852.
- (4) (a) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y. Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4671-4681 ; (b) Capon, J.-F.; Gloaguen, F. ; Pétilion, F.Y. ; Schollhammer, P. ; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1476-1494 ; (c) Gloaguen, F.; Rauchfuss, T.B. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100-108; (d) Tard, C.; Pickett, C.J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245-2274 ; (e) Tschierlei, S.; Ott, S.; Lomoth, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2340; (f) Wang, N.; Wang, M. ; Chen, L.; Sun, L. *Dalton Trans*, **2013**, 12059-12071.
- (5) (a) Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 62-72 ; (b) Rakowski DuBois, M.; DuBois, D.L. *C.R Chimie* **2008**, *11*, 805-817; (c) Le Goff, A.; Artero, V.; Jusselme, B.; Tran, P.D. ; Guillet, N.; Métyayé, R.; Fihiri, A.; Palacin, S. ; Fontecave M. *Science*, **2009**, *326*, 1384-1387; (d) Helm, M.L. ; Stewart, M.P. ; Bullock, R.M. ; DuBois, M.R. ; DuBois, D.L. *Sciences*, **2011**, *333*, 863-866; (e) Henry, R. M. ; Shoemaker, R. K. ; Newell, R. H. ; Jacobsen, G. M.; DuBois, D. L. ; Rakowski DuBois, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 2481-2491.
- (6) (a) Ezzaher, S. ; Capon, J.-F. ; Gloaguen, F. ; Kervarec, N. ; Pétilion, F. Y. ; Schollhammer, P. ; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2-4 ; (b) Wang, N.; Wang, M. ; Zhang, T. ; Li, P.; Liu, J.; Sun, L. *Chem Commun.* **2008**, 5800-5802 ; (c) Wang, N.; Wang, M.; Liu, J.; Jin, K.; Chen, L.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11551-11558 ; (d) Lounissi, S.; Capon, J.-F. ; Gloaguen, F. ; Matoussi, F. ; Pétilion, F.Y. ; Schollhammer, P. ; Talarmin, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 1296-1301 ; (e) Ezzaher, S.; Gogoll, A. ; Bruhn, C.; Ott, S. *Chem Commun.* **2010**, 5775-5777 ; (f) Wang, Y.; Wang, M.; Sun, L. ; Ahlquist, M.S.G. *Chem Commun.* **2012**, 4450-4452; (g) Yang, Y. ; Ahlquist, M.S.G. *Chem Commun.* **2013**, 7816-7818.
- (7) (a) Lounissi, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Matoussi, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 878–880; (b) Lounissi, S.; Zampella, G. ; Capon, J.-F. ; De Gioia, L.; Matoussi, F.; Mahfoudhi, S.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11123-11138.
- (8) Lounissi, S., Thèse de Doctorat, **2013**, Université de Bretagne Occidentale
- (9) Munery, S.; Capon, J.-F.; De Gioia, L.; Elleouet, C.; Greco, C.; Pétilion, F. Y.;

- Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Zampella, G. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15458–15461.
- (10) (a) Märkl, V. G.; Jin, G. Y.; Schoerner, C. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1409–1412; (b) Wilson, A.D. ; Newell, R.H. ; McNevin, M.J. ; Muckerman, J.T. ; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D.L. ; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 358-366.
- (11) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9863–9872.
- (12) Ezzaher, S.; Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Pichon, R.; Kervarec, N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3426–3428.

Conclusion générale

La première étude qui a été menée dans ce travail de thèse concernait la compréhension du comportement électrochimique de dérivés phénanthroline $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-L}_2)(\mu\text{-dithiolate})]$ (dithiolate = pdt, $\text{L}_2 = \text{phen}$, **(1)** ; dithiolate = $(\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$, $\text{L}_2 = \text{phen}$, **(2)** ; dithiolate = pdt, $\text{L}_2 = \text{BPS}$ **(3)**) (Schéma 1) dont les synthèses avaient été décrites précédemment. Elle avait pour objectif de poursuivre des travaux qui avaient été débutés avec la bathophénanthrolinedisulfonate en vue d'obtenir des complexes hydrosolubles. Ces études ont mis en évidence que ces complexes se réduisent en une seule étape à deux électrons aux faibles vitesses de balayage et en deux étapes monoélectroniques successives aux vitesses plus élevées, de façon similaire à ce qui a été décrit pour les complexes dans lesquels la phénanthroline est remplacée par une bipyridine. Ce comportement est identique à celui des complexes hexacarbonylés mais diffère notablement de celui observé dans le cas des complexes disubstitués par d'autres ligands chélatants (diphosphine, bis NHC). L'instabilité du complexe hydrosoluble, et d'une façon plus générale, l'instabilité de ces dérivés à ligand phénanthroline en milieu acide, a limité leur étude dans ces conditions.



- 1** : R = H; X = CH₂
2 : R = H; X = NiPr
3 : R = C₆H₄SO₃⁻, Na⁺; X = CH₂

Schéma 1

Au cours d'une deuxième étude, présentée dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à des complexes trinuécléaires originaux du type $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-xdt})]$ (xdt = propanedithiolate (pdt) **(4)** ou azadithiolate (adt) avec adt = $\{\text{SCH}_2\}_2\text{NBn}$ **(5a)**, $\{\text{SCH}_2\}_2\text{NiPr}$ **(5b)**). Nous avons mis au point une voie systématique pour synthétiser ces dérivés, qui sont

généralement obtenus fortuitement, avec de faibles rendements, comme co-produits au cours de réactions menées pour préparer des molécules modèles difer du site actif des hydrogénases [FeFe] (Schéma 2). Les propriétés électrochimiques du complexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**), sa description à l'aide de la spectroscopie Mössbauer et d'une étude théorique par DFT ainsi que son comportement en milieu acide ont été également présentés.

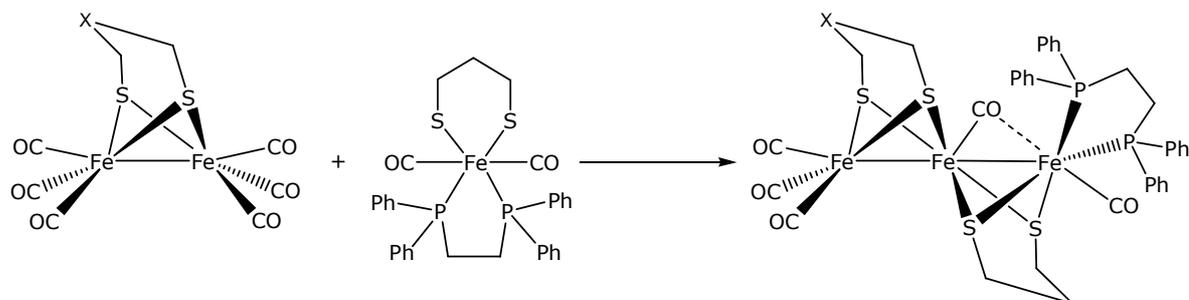


Schéma 2

Enfin, nous avons débuté l'étude de complexes dinucléaires du fer, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}_2)(\mu\text{-adt})]$, possédant un pont azadithiolate et étant dissymétriquement disubstitués par des diphosphines fonctionnalisées par des groupements amine (Schéma 3). Nous avons démontré la possibilité d'obtenir de tels dérivés mais cette série de composés reste encore à être étendue. Les études de leur comportement en présence de protons ainsi que de leurs propriétés électrochimiques devront être réalisées.

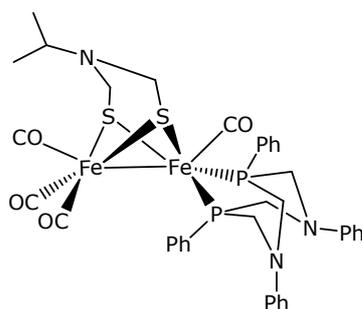


Schéma 3

ANNEXES

1. Méthodes et matériels

▪ Généralités

Les manipulations ont été réalisées sous atmosphère inerte (diazote, argon), en utilisant la technique de Schlenk. Les solvants sont fraîchement distillés sur desséchants appropriés (sodium et benzophénone, hydrure de calcium) puis désoxygénés par bullage de diazote ou d'argon.

Les solvants deutérés sont séchés sur tamis moléculaire et dégazés par la méthode « freeze and pump ».

Les réactifs commercialement disponibles ont été utilisés sans purification préalable.

▪ Analyses

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre NICOLET NEXUS (FT-IR) pour les échantillons en solution et sur un spectromètre VERTEX 70 BRUKER muni d'un accessoire Platinum ATR pour les échantillons en phase solide. Les fréquences d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

Les spectres RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés sur des spectromètres de type BRUKER AC 300 (300MHz) et Avance 400 (400 MHz). Les expériences RMN à deux dimensions ainsi que les suivis de protonation à basse température ont été réalisés sur les spectromètres BRUKER Avance III HD 500 ou Avance 500 muni d'une cryosonde (500 MHz). Les références utilisées sont SiMe_4 (^1H et ^{13}C) et H_3PO_4 (^{31}P). Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et les constantes de couplage sont exprimées en hertz.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse ICSN-CNRS situé à Gif sur Yvette.

▪ Structures cristallographiques

Les données cristallographiques ont été collectées par le Dr. François Michaud au service commun de DRX de l'Université de Bretagne Occidentale, sur un diffractomètre CCD Xcalibur 2 (Oxford Diffraction) utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite équipé d'un système cryogénique (azote liquide) permettant des enregistrements à basse température. Les structures ont toutes été enregistrées et intégrées grâce au logiciel CRYSALIS 171.13. Elles ont été résolues en utilisant le logiciel SIR97 puis affinées par la méthode

des moindres carrés avec le logiciel SHELXL-97, ces deux logiciels se trouvant dans l'application WINGX.

- *Electrochimie*

Le montage électrochimique utilisé en voltammétrie cyclique comprend trois électrodes reliées à un potentiostat autolab PGSTAT128N (ou à un potentiostat μ -autolab III) piloté par le logiciel GPES. L'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux ; elle est nettoyée après chaque tracé (polissage sur un feutre à l'aide de poudre d'alumine, rincage à l'eau et à l'acétone puis séchage). L'électrode de référence est un fil d'argent plongeant dans une solution d'acétonitrile contenant des ions Ag^+ (sel de tétraphénylborate d'argent), séparée de la solution à analyser par un compartiment contenant une solution d'électrolyte support. L'électrode auxiliaire est un fil d'acier inoxydable.

Le ferrocène, ajouté à la fin des manipulations, a été utilisé comme référence interne de potentiel, tous les potentiels (sauf indication contraire) sont exprimés par rapport au couple ferricinium/ferrocène (Fc^+/Fc).

Les voltammétries cycliques ont été réalisées sous atmosphère inerte de diazote ou d'argon afin de chasser l'oxygène dissous. Le solvant CH_2Cl_2 a été distillé avant utilisation. Le CH_3CN commercial (qualité HPLC) a été utilisé sans purification préalable ainsi que les acides méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique et tétrafluoroborique (dans le diéthyléther) (Aldrich). La préparation et la purification de l'électrolyte support $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ sont effectuées suivant un protocole classique, par réaction de Bu_4NOH avec HPF_6 conduisant à la précipitation dudit sel. La concentration de l'électrolyte support en solution est de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (0,8 g dans 10 mL de solution), les espèces à analyser étant quant à elles à la concentration d'environ un millimolaire. Les courbes sont traitées à l'aide du logiciel Origin version 6.0.

- *Calculs théoriques par DFT*

Les calculs théoriques par DFT (Density Functional Theory) ont été effectués par Dr Claudio Greco de l'Université de Milan (Italie). Ces calculs ont été réalisés *in vacuo* en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base TZVP pour tous les atomes. A cet effet les programmes TURBOMOLE et Gaussian09 ont été utilisés.

- *Mössbauer*

Les spectres Mössbauer ont été effectués par le Dr Martin Clemancey et le Dr Geneviève Blondin à l'Institut de Recherches en Technologies et Sciences pour le Vivant de Grenoble. Ces spectres ont été enregistrés sur les échantillons à l'état solide à $T = 4,2$ K, à la fois sur un spectromètre Mössbauer à bas champ Janis SVT-400 et sur un spectromètre Mössbauer à champ fort équipé d'un cryostat Spectromag 4000 (Oxford Instruments) contenant un aimant supraconducteur de 8 T. Les deux spectromètres ont fonctionné avec un mode d'accélération constante dans une géométrie de transmission. L'analyse des données a été faite avec le programme WMOSS4 Mössbauer Spectral Analysis Software et un programme conçu par le laboratoire.

2. Données cristallographiques

- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})_2]$ (**4**)

Formule	$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{Fe}_3\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_4$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	918,39
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2_1
a (Å)	12,1768(2)
b (Å)	12,1280(2)
c (Å)	26,0194(4)
α (°)	90
β (°)	90,017(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	3842,55(11)
Z	4
couleur	rouge foncé
Densité (calculée) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,588
F (000)	1880
μ (cm^{-1})	1,46
Température (K)	170(2)
Nombre de réflexions collectées	43342
Intervalle θ des données collectées	2,84 - 30,51
Intervalle h ; k ; l	-17,17 ; -17,17 ; -26,37
Nombre de réflexions indépendantes	22745
R(int)	0,0245
Nombres de variables	919
R ₁	0,0434
R ₂	0,0314
Goodness of fit	1,01
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	0,497 / -0,348

- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-pdt})(\mu\text{-adt})], \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (adt = $(\text{SCH}_2)_2\text{NBn}$) (**5a**)

Formule	$\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{Fe}_3\text{NO}_5\text{P}_2\text{S}_4$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1094,42
Système cristallin	
Groupe d'espace	
a (Å)	13,2436(6)
b (Å)	22,8649(11)
c (Å)	15,4358(9)
α (°)	90,00
β (°)	101,143(5)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	4586,1(4)
Z	4
couleur	
Densité (calculée) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,585
F (000)	2240
μ (cm^{-1})	1,351
Température (K)	170(2)
Nombre de réflexions collectées	40478
Intervalle θ des données collectées	3,29 - 28,28
Intervalle h ; k ; l	-17,16 ; -29,30 ; -16,20
Nombre de réflexions indépendantes	11377
R(int)	0,0691
Nombres de variables	556
R ₁	0,1029
R ₂	0,0445
Goodness of fit	0,882
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	

- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_5(\kappa^2\text{-dppe})(\mu\text{-adt})(\mu\text{-pdt})]$ (adt = $(\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$) (**5b**)

Formule	$\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{Fe}_3\text{NO}_5\text{P}_2\text{S}_4$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	961,46
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{c}$
a (Å)	11,3342(3)
b (Å)	17,0608(4)
c (Å)	21,4765(5)
α (°)	90,00
β (°)	93,382(2)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	4145,7(2)
Z	4
couleur	
Densité (calculée) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,540
F (000)	1976
μ (cm^{-1})	1,358
Température (K)	170(2)
Nombre de réflexions collectées	31282
Intervalle θ des données collectées	2,95 - 26,37
Intervalle h ; k ; l	-12,14 ; -21,20 ; -24,26
Nombre de réflexions indépendantes	8477
R(int)	0,0473
Nombres de variables	488
R ₁	0,0622
R ₂	0,0339
Goodness of fit	0,893
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	0,426/-0,266

- $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)(\mu\text{-adt})], \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (adt = $(\text{SCH}_2)_2\text{NiPr}$) (**6**)

Formule	$\text{C}_{75}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{Fe}_4\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_4$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1739,87
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	29,469(3)
b (Å)	10,7434(7)
c (Å)	25,733(2)
α (°)	90,00
β (°)	110,185(10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	7646,6(11)
Z	4
couleur	rouge foncé
Densité (calculée) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,511
F (000)	3592
μ (cm^{-1})	1,066
Température (K)	170(2)
Nombre de réflexions collectées	19394
Intervalle θ des données collectées	2,8 - 21,97
Intervalle h ; k ; l	-31,31 ; -9,11 ; -26,27
Nombre de réflexions indépendantes	4671
R(int)	0,0828
Nombres de variables	453
R ₁	0,0822
R ₂	0,0394
Goodness of fit	0,814
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	0,643 / -0,467

Synthèse et étude de complexes di- et tri-nucléaires du fer inspirés du site actif des hydrogénases [FeFe]

Il existe dans la Nature des métalloenzymes, les hydrogénases, capables de produire et consommer du dihydrogène de façon catalytique. La résolution des structures de ces hydrogénases a révélé la présence de sites actifs de nature organométallique, pouvant être décrits comme des entités bimétalliques à base de fer et de nickel. Dès lors, de nombreux complexes dinucléaires du fer ont été synthétisés en vue de comprendre et de reproduire les processus de conversion H^+/H_2 réalisés par les hydrogénases [FeFe]. En particulier, des composés dithiolato-pontés dinucléaires du fer, possédant des ligands bidentates ont été élaborés suite aux résultats d'études théoriques ayant proposé qu'une disubstitution dissymétrique sur un des atomes de fer de ces molécules pouvait permettre de reproduire certaines caractéristiques structurales clés du site actif. Une partie des travaux décrits dans ce mémoire s'inscrit dans la suite des études entreprises dans le laboratoire concernant l'utilisation de ligands bidentates chélatants dans des complexes dinucléaires du fer inspirés par le site actif des hydrogénases [FeFe], comme la 1,10-phénanthroline ou encore les diphosphines. L'autre partie concerne le développement d'une voie de synthèse systématique pour l'obtention de complexes trinucléaires originaux du fer présentant un agencement quasi-linéaire des trois atomes de fer. Le comportement électrochimique des espèces synthétisées ainsi que leur réactivité en milieu acide ont été étudiés.

Mots-clés : hydrogénase, complexes de fer, modèles bioinspirés, électrochimie

Synthesis and study of di- and tri-iron clusters bioinspired by [Fe-Fe] hydrogenases site

Hydrogenases are metalloenzymes found in Nature which are able to catalyse the production and the uptake of dihydrogen. Reports on the structures of these hydrogenases have revealed the organometallic nature of their active sites, which are based on bimetallic assemblies containing nickel and iron atoms. Therefore, many diiron complexes have been synthesized in order to understand and to reproduce the high efficiency of [FeFe]-hydrogenases towards the reversible conversion of protons into dihydrogen. In particular, dithiolato-bridged diiron compounds, with bidentate ligands, have been developed in reason of results of theoretical studies which have suggested that an asymmetrical disubstitution at one iron atom of such bioinspired molecules may allow to reproduce some structural key features of the active site. One part of the works reported in this thesis concerns pursuing studies previously undertaken in the laboratory on the use of bidentate chelating ligands with diiron bioinspired models of [FeFe] hydrogenases, such as 1,10-phenanthroline or diphosphines. Another part reports the development of a systematic way for the synthesis of original trinuclear iron clusters having a quasi-linear arrangement of the three iron atoms. Electrochemical behaviours of the synthesized species as well as their reactivity in acidic medium have been studied.

Keywords : hydrogenase, iron clusters, bioinspired models, electrochemistry