



**HAL**  
open science

# Catalyseurs moléculaires et matériaux à base de graphène pour le développement de processus multicatalytiques "one pot" bio-inspirés et durables

Ikram Yagoub

## ► To cite this version:

Ikram Yagoub. Catalyseurs moléculaires et matériaux à base de graphène pour le développement de processus multicatalytiques "one pot" bio-inspirés et durables. Chimie organique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALV035 . tel-03774816

**HAL Id: tel-03774816**

**<https://theses.hal.science/tel-03774816>**

Submitted on 12 Sep 2022

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Chimie organique

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Ikram YAGOUB**

Thèse dirigée par **GENEVIEVE BLONDIN**, DR2  
et co-encadrée par **Amélie KOCHER**, CNRS

préparée au sein du **Laboratoire Laboratoire de Chimie et  
Biologie des Métaux**  
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

**Catalyseurs moléculaires et matériaux à base  
de graphène pour le développement de  
processus multicatalytiques "one pot" bio-  
inspirés et durables**

**Molecular catalysts and graphene-based  
materials for the development of sustainable  
bio-inspired multicatalytic 'one pot' processes**

Thèse soutenue publiquement le **13 avril 2022**,  
devant le jury composé de :

**Madame Geneviève BLONDIN**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes, Directrice de  
thèse

**Madame Marine DESAGE-EL MURR**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Strasbourg ,  
Présidente

**Monsieur Ally AUKAULOO**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Paris-Saclay, Rapporteur

**Monsieur Adrien QUINTARD**

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Provence et Corse,  
Examineur

**Monsieur Nicolas LECONTE**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Grenoble Alpes ,  
Examineur





## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Liste des abréviations</b> .....   | <b>5</b>  |
| <b>Chapitre 1 : Introduction</b> .....  | <b>9</b>  |
| <b>1. Intérêts de la catalyse et des procédés multi-catalytiques monotopes</b> .....                                    | <b>11</b> |
| 1.1. Intérêts de la catalyse .....  | 11        |
| 1.2. Avantages et inconvénients des procédés de synthèse multi-catalytiques .....                                       | 12        |
| 1.3. Exemples de procédés catalytiques monotopes .....  | 15        |
| <b>2. Les amines : intérêts et méthodes de synthèse</b> .....   | <b>18</b> |
| 2.1. Exemples de méthodes de synthèse des amines .....  | 19        |
| 2.2 Cas et intérêts de la <i>N</i> -alkylation d'amines à partir d'alcools.....   | 20        |
| 2.3. Catalyseurs moléculaires développés pour la <i>N</i> -alkylation d'amines à partir d'alcools .....                 | 22        |
| <b>3. Catalyseurs moléculaires à base de fer pour la <i>N</i>-alkylation d'amines à partir d'alcools</b> .....          | <b>24</b> |
| 3.1. Le fer en catalyse .....   | 25        |
| 3.2. Mode de fonctionnement des catalyseurs à base de Fer pour la <i>N</i> -alkylation d'amine à partir d'alcools ..... | 27        |
| 3.3. Champs d'application des complexes de fer(cyclopentadiénone)carbonyle en catalyse .....                            | 30        |
| 3.4. La <i>N</i> -alkylation d'amines à partir d'alcools .....  | 32        |
| 3.5. Défis qu'il reste à relever .....  | 34        |
| <b>4. Matériaux à base de graphène</b> .....  | <b>35</b> |
| 4.1. Brève histoire du graphène .....   | 35        |
| 4.2. Structure et propriétés du graphène .....  | 37        |
| 4.3. Matériaux à base de graphène (G-mats) .....  | 38        |
| 4.4. Techniques de synthèse du graphène .....   | 40        |
| <b>5. Présentation du projet de la thèse</b> .....  | <b>41</b> |
| <b>6. Références bibliographiques</b> .....   | <b>45</b> |
| <b>Chapitre 2 : Étude de l'activation chimique du complexe [LFe(CO)<sub>3</sub>]</b> .....                              | <b>53</b> |
| <b>1. Introduction</b> .....  | <b>54</b> |
| 1.1. Mode d'activation photochimique .....  | 54        |
| 1.2. Mode d'activation chimique.....  | 56        |
| <b>2. Les complexes 1 et 2</b> .....  | <b>57</b> |
| 2.1. Synthèses des complexes 1 et 2 .....   | 57        |
| 2.2. Études par spectroscopie Mössbauer des complexes 1 et 2 .....  | 58        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>3. Action de Me<sub>3</sub>NO sur [LFe(CO)<sub>3</sub>] .....</b>                                    | <b>62</b>  |
| 3.1. Étude par spectroscopie UV-Vis .....   | 62         |
| 3.2. Étude par spectroscopie Mössbauer .....  | 63         |
| 3.3. Conclusions des études par UV-vis et spectroscopie Mössbauer .....                                 | 66         |
| <b>4. Études par chimie théorique .....</b>   | <b>66</b>  |
| 4.1. Étude des complexes 1 et 2.....  | 66         |
| 4.2. Calculs des paramètres Mössbauer pour l'espèce 3 .....   | 67         |
| 4.3. Calculs des paramètres Mössbauer pour l'espèce 4 .....   | 71         |
| 4.4. Conclusions des calculs DFT .....  | 73         |
| <b>5. Étude par spectroscopie RMN <sup>13</sup>C. ....</b>  | <b>74</b>  |
| 5.1. Calibration de la séquence RMN <sup>13</sup> C sur le complexe 1.....                              | 75         |
| 5.2. Étude de la solution obtenue en présence de 2 éq de Me <sub>3</sub> NO.....                        | 76         |
| 5.3. Étude par RMN DEPT135.....   | 78         |
| <b>6. Discussion .....</b>  | <b>79</b>  |
| <b>7. Conclusion.....</b>   | <b>80</b>  |
| <b>8. Experimental section .....</b>  | <b>82</b>  |
| <b>9. Références bibliographiques .....</b>   | <b>85</b>  |
| <b><i>Chapitre 3 : Développement d'une nouvelle stratégie pour la synthèse de composés fluorés</i></b>  | <b>87</b>  |
| <b>1. Introduction .....</b>  | <b>88</b>  |
| 1.1. Propriétés et intérêts des molécules fluorées en industrie pharmaceutique .....                    | 88         |
| 1.2. Introduction de groupements fluorés au sein de molécules organiques .....                          | 89         |
| <b>2. Étude de l'influence des paramètres de réaction sur les rendements de la réaction de catalyse</b> | <b>93</b>  |
| 2.1. Le mode d'activation.....  | 93         |
| 2.2. Le temps de réaction.....  | 95         |
| <b>3. Études par spectroscopie RMN.....</b>   | <b>98</b>  |
| 3.1. Étude de la réaction de catalyse.....  | 98         |
| 3.2. Étude de la réaction de déshydrogénation du difluoroéthanol .....                                  | 101        |
| 3.3. Étude du devenir du complexe suite à une activation chimique et/ou thermique .....                 | 107        |
| <b>4. Conclusion.....</b>   | <b>112</b> |
| <b>5. Experimental section .....</b>  | <b>114</b> |

|  |            |
|--|------------|
| 6. Annexes .....   | 117        |
| 7. Références bibliographiques .....   | 120        |
| <b>Chapitre 4 : Vers des catalyseurs hétérogènes à base de fer .....</b>   | <b>123</b> |
| <b>1. Introduction .....</b>   | <b>124</b> |
| 1.1. Greffage covalent.....  | 126        |
| a. État de l'art .....   | 126        |
| b. Résultats préliminaires.....  | 129        |
| c. Résultats de l'analyse par XPS .....  | 131        |
| d. Réduction du GO en rGO.....   | 133        |
| 1.2. Le greffage non-covalent (supramoléculaire) .....   | 134        |
| a. État de l'art .....   | 134        |
| b. Cas des dérivés du pérylène.....  | 138        |
| c. Structure et propriétés des dérivés du pérylène .....   | 141        |
| <b>2. Synthèse des espèces de type pérylène-CM.....</b>  | <b>143</b> |
| 2.1. Stratégie générale de synthèse et de greffage.....  | 143        |
| 2.2. Synthèse de l'ancre pérylène .....  | 143        |
| 2.3. Synthèse de PEI-[L <sup>NH</sup> Fe(CO) <sub>3</sub> ] .....  | 145        |
| 2.4. Synthèse de PEI-[Fe(PN <sub>5</sub> P)Br <sub>2</sub> ].....  | 148        |
| <b>3. Conclusion et perspectives.....</b>  | <b>155</b> |
| <b>4. Experimental section .....</b>   | <b>158</b> |
| <b>5. Annexes .....</b>  | <b>168</b> |
| <b>6. Références bibliographiques .....</b>  | <b>177</b> |
| <b>Chapitre 5 : Conclusions générales .....</b>  | <b>183</b> |
| <b>Article: Mössbauer Spectroscopic and Computational Investigation of An Iron<br/>Cyclopentadienone Complex .....</b> | <b>187</b> |



# Liste des abréviations

**Å:** Ångstrom ( $10^{-10}$  m).

**Ac:** Acétyle.

**APTS:** Acide *para*-toluène sulfonique.

**Ar:** Aromatique.

**ARN:** Acide ribonucléique.

**BH:** Borrowing hydrogen.

**Boc:** *tert*-butoxycarbonyle.

**Cat:** Catalyseur.

**CCM/TLC:** Chromatographie sur couche mince/ Thin-layer chromatography.

**CDCl<sub>3</sub>:** Chloroforme deutéré.

**CM:** Catalyseur moléculaire.

**cod:** Cycloocta-1,5-diène.

**CPME:** Méthoxycyclopentane.

**Cp\*:** 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène.

**Cy:** Cyclohexyle.

**DCM:** Dichlorométhane.

**δ (mm.s<sup>-1</sup>):** Déplacement isomérique.

**δ (ppm):** Déplacement chimique.

**ΔE<sub>Q</sub>:** Eclatement quadripolaire.

**DEPT:** Distortionless Enhancement by Polarization Transfer.

**DIBAL-H:** Hydrure de diisobutylammonium.

**DIPEA:** Diisopropyléthylamine.

**DMF:** Diméthylformamide.

**DMSO:** Diméthylsulfoxyde.

**DRX:** Diffraction des rayons X.

**Et :** Éthyle.

**Et<sub>3</sub>N :** Triéthylamine.

**EtOAc :** Acétate d'éthyle.

**EtOH :** Ethanol.

**FLP :** Frustrated Lewis Pair/ Pair de Lewis Frustrée.

**GC** : Chromatographie en phase gazeuse.

**GO**: Oxyde de Graphène.

**HAT**: Auto-Transfert d'Hydrogène.

**HIPTO**: O-2,6(2,4,6-trisisopropylephényle) $C_6H_3$ .

**HOMO**: Orbitale moléculaire la plus haute occupée

**iPrOH**: Isopropanol.

**$J$ (Hz)**: Constante de couplage.

**$K_3PO_4$** : Tripotassium phosphate.

**KOH**: Hydroxyde de potassium.

**$\lambda$  (nm)**: Longueur d'onde.

**LUMO**: Orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

**Me**: Méthyle.

**MeCN**: Acétonitrile.

**MeOH**: Méthanol.

**MET**: Microscopie électronique à transmission.

**mol%**: Pourcentage molaire.

**nBu**: *n*-Butyle.

**NHC**: Carbène *N*-hétérocyclique.

**NMe<sub>3</sub>** : Triméthylamine.

**OAc**: Acétate.

**OTf**: Triflate.

**PF<sub>6</sub>**: Hexafluorophosphate.

**Ph** : Phényl.

**PPh<sub>3</sub>** : Triphénylphosphine.

**ppm**: Partie par million.

**Pr**: Propyl.

**rGO**: Oxyde de graphène réduit.

**RMN**: Résonance magnétique nucléaire.

**SET**: Transfert d'électron simple.

**TA**: Température ambiante.

**tBu**: *tert*-butyle.

**TFA**: Acide trifluoroacétique.

**THF:** Tétrahydrofurane.

**TMS:** Triméthylsilyle.

**UV:** Ultraviolet.



# Chapitre 1 : Introduction

Durant les dernières décennies, le développement durable est devenu un sujet important de discussion dans les domaines politiques, sociétaux et scientifiques. En effet, avec l'augmentation de la population mondiale, le besoin de production industrielle et énergétique ne fait qu'augmenter. Cette augmentation est aussi accompagnée par l'explosion des prix des matières premières telles que les métaux précieux, nécessaires à la production de batteries par exemple.

Dans le domaine de la chimie, le développement durable est devenu un pivot de la recherche avec l'émergence, en 1998, des douze principes de la chimie verte<sup>1</sup> qui sont résumés dans la Figure 1. La chimie verte est décrite comme étant « la conception de produits et de processus chimiques visant à réduire ou à éliminer l'utilisation et/ou la production de substances dangereuses ». Les douze principes de la chimie verte constituent une feuille de route à suivre pour les chimistes afin de développer une chimie plus durable.



*Figure 1 : Les douze principes de la chimie verte.*

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à l'application de certains de ces principes, notamment la prévention et la réduction des déchets et des produits intermédiaires, l'économie d'atomes et d'énergie, l'utilisation de réactifs moins toxiques, l'usage de ressources renouvelables et l'application de procédés catalytiques. Le but est de développer des voies de synthèse plus économiques mais aussi plus écologiques qui pourraient ensuite être utilisées à plus grande échelle en industrie pharmaceutique. Dans ce contexte, nous allons nous intéresser au développement et à l'étude de procédés multi-catalytiques monotopes.

## 1. Intérêts de la catalyse et des procédés multi-catalytiques monotopes

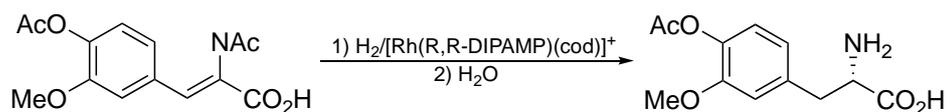
### 1.1. Intérêts de la catalyse

La catalyse est considérée comme une solution appropriée pour le développement de procédés de synthèse plus durables car elle permet de respecter plusieurs principes de la chimie verte en même temps : l'économie d'atomes et d'énergie, la réduction des déchets et des temps de réaction. En effet, elle facilite les réactions en abaissant la barrière énergétique requise ce qui permet d'accéder à des produits autrement difficiles, sinon impossibles, à synthétiser. De plus, elle augmente la sélectivité de la réaction catalysée. On obtient ainsi le produit cible de manière plus « directe » en produisant le minimum de sous-produits. Ceci permet de limiter les déchets et d'augmenter l'économie d'atomes.

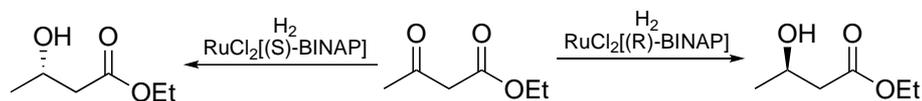
Ces avantages lui ont permis de devenir un outil important et largement utilisé dans les procédés industriels (énergies, plastiques, produits pharmaceutiques, agroalimentaire), si bien que 85% des produits chimiques qui en sont issus utilisent au moins une étape catalytique. Plusieurs prix Nobel ont été attribués à des travaux dans le domaine de la catalyse employant des complexes moléculaires à base de métaux précieux. Notamment celui de 2001 attribué à Sharpless<sup>2</sup> « pour ses travaux sur la catalyse chirale de réactions d'oxydation », Knowles<sup>3</sup> et Noyori<sup>4</sup> « pour leurs travaux sur la catalyse chirale de réactions d'hydrogénation » ; et celui de 2010 attribué à Heck,<sup>5</sup> Negishi<sup>6</sup> et Suzuki<sup>7</sup> « pour leurs travaux sur le couplage croisé catalysé au Palladium » (Schéma 1).

Bien que catalysées, certaines réactions dans les procédés de synthèses multi-étapes sont considérées comme des événements indépendants les uns des autres. En effet, à chaque étape, il est nécessaire de purifier les produits intermédiaires obtenus. Ceci se traduit par l'utilisation de quantités conséquentes de solvants, d'énergie et de temps.

Prix Nobel 2001

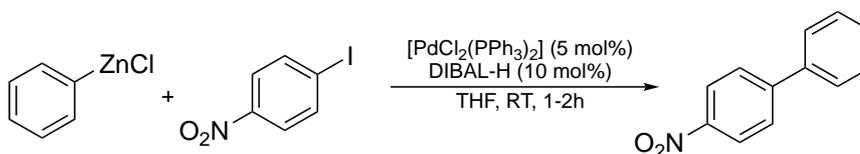


Hydrogénation catalytique (Knowles)

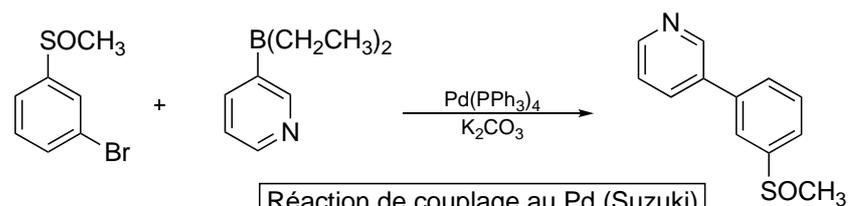


Hydrogénation catalytique (Noyori)

Prix Nobel 2010



Réaction de couplage au Pd (Negishi)



Réaction de couplage au Pd (Suzuki)

*Schéma 1 : Réactions catalysées par des complexes métalliques ayant conduit à des prix Nobel de chimie.*

## 1.2. Avantages et inconvénients des procédés de synthèse multi-catalytiques

Dans cette optique, le développement de procédés **monotopes** (dits « one-pot ») représente un enjeu de taille au sein de la communauté scientifique.<sup>8</sup> Les réactions monotopes sont des réactions durant lesquelles un réactif subit **plusieurs transformations simultanées** et/ou **successives**, dans un **même milieu réactionnel**. Ceci permet d'éviter d'éventuelles étapes de purification des intermédiaires et donc d'économiser du temps, de l'énergie mais aussi du solvant. De plus, ce type de procédé permet d'envisager des synthèses autrement dangereuses à réaliser dans des conditions classiques. Par exemple, si une des étapes de synthèse génère un intermédiaire instable (volatil, explosif ou autre), celui-ci sera consommé directement dans la réaction suivante. Il ne s'accumulera donc pas dans le milieu réactionnel et n'aura pas besoin d'être isolé ni purifié.

L'utilisation de cette méthodologie a connu un réel essor dans les années 1990 et est souvent associée aux termes domino, cascade, tandem... Le terme « one-pot » regroupe en effet plusieurs catégories de réactions. Pendant des années, la distinction entre ces différentes catégories est restée floue. La Figure 2<sup>9</sup> propose un organigramme qui permet de classer les différentes réactions monotopes.

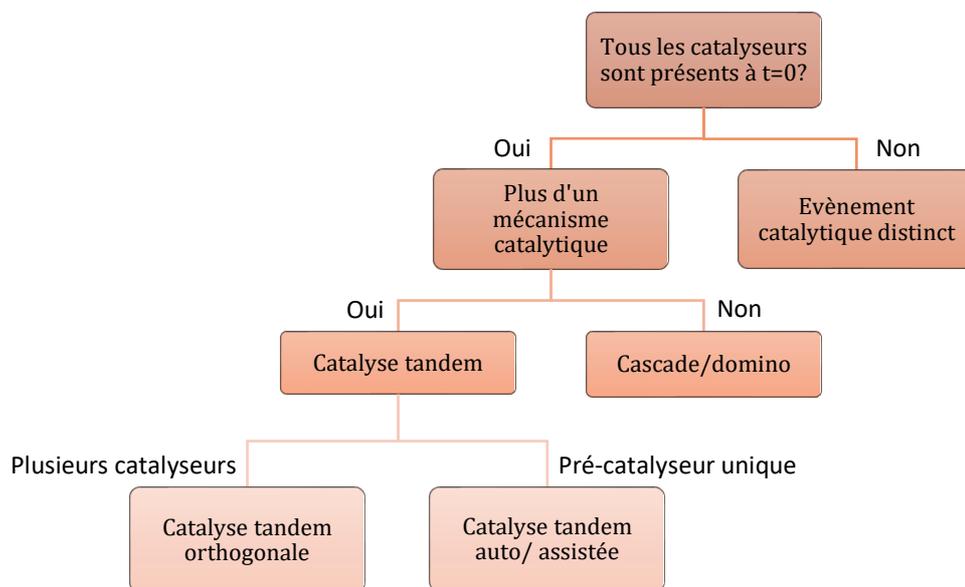


Figure 2 : Classification des différents types de procédés monotopes muticatalytiques<sup>10</sup>.

Les **réactions « domino »** (ou cascades) sont des réactions qui permettent la formation d'au moins deux liaisons covalentes entre les réactifs utilisés. Le(s) catalyseur(s) et les éventuels additifs sont présents dès le départ dans le milieu réactionnel.<sup>10</sup> La réaction a donc lieu sans changement de conditions et n'implique qu'un **seul mécanisme catalytique global**. Chaque étape du procédé de synthèse est le résultat de la fonctionnalité qui a été formée durant la réaction précédente et les intermédiaires réactionnels ne peuvent souvent pas être isolés (Schéma 2).

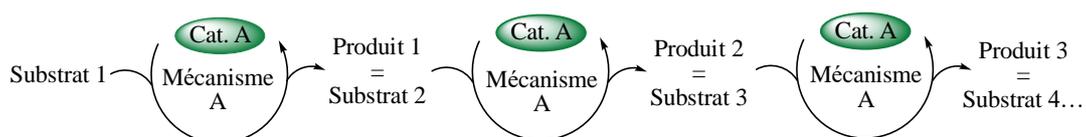
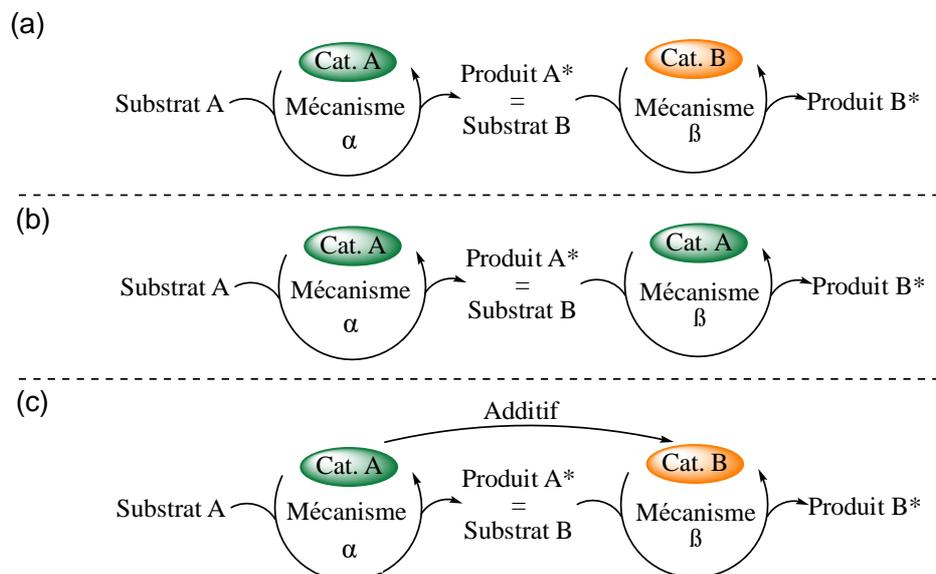


Schéma 2 : Schéma général d'une réaction domino.

Les réactions « tandem » sont quant à elles des réactions qui requièrent **au moins deux mécanismes catalytiques distincts** (Schéma 3).



**Schéma 3** : Schéma général expliquant les différentes catégories des catalyses tandem. (a) catalyse tandem orthogonale; (b) catalyse auto-tandem; (c) catalyse tandem assistée.

On distingue trois catégories de catalyses tandem :

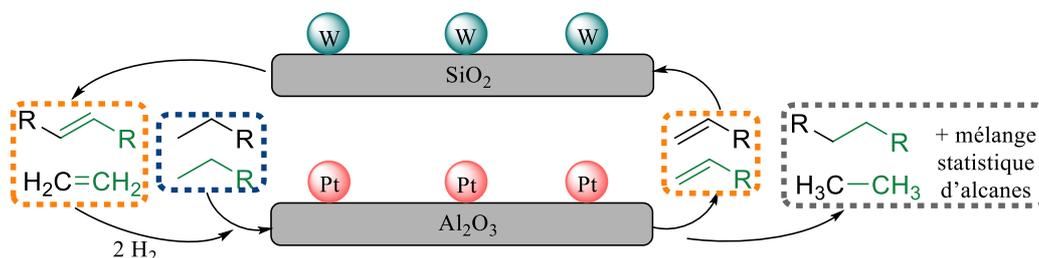
- (1) Les réactions tandem *orthogonales* : nécessitent au moins **deux catalyseurs** ou pré-catalyseurs de **deux fonctionnalités** différentes pour effectuer les réactions. Un substrat « A » réagit avec un catalyseur « CatA » pour former un produit « A\* », le produit « A\* » agit à son tour en tant que substrat « B » du catalyseur « CatB » afin de former le produit « B\* ». Les deux cycles catalytiques opèrent simultanément : le substrat « A » conduit au produit « B\* » via l'action successive des catalyseurs CatA et CatB (Schéma 3, (a)).
- (2) Les réactions *auto-tandem* : ne nécessitent **qu'un seul pré-catalyseur** qui agit avec au moins **deux mécanismes différents**. Durant ce processus, un substrat « A » est transformé en produit « A\* » via un mécanisme « *alpha* ». Le produit « A\* » agit alors en tant que substrat « B » pour le même catalyseur via un mécanisme « *bêta* » afin de former le produit « B\* ». Si le CatA est capable de fonctionner via un mécanisme « *gamma* », alors le produit « B\* » peut réagir en tant que substrat « C » pour former un produit C\* et ainsi de suite... Tout comme les catalyses tandem orthogonales, les deux mécanismes ont lieu simultanément (Schéma 3, (b)).
- (3) Les réactions tandem *assistées* : dans ce type de processus, un catalyseur « A » réagit

avec un substrat « A » afin de former le produit « A\* » qui devient le substrat « B ». Un additif est ensuite ajouté afin de transformer le catalyseur « A » en catalyseur « B » qui réagit ensuite avec le substrat « B ». Cette fois-ci, les deux mécanismes ne peuvent avoir lieu en même temps car les deux catalyseurs ne coexistent à aucun moment. La première réaction doit donc être suivie afin de déterminer le moment où il faut rajouter l'additif (Schéma 3, (c)).

Même si les procédés monotopes offrent de nombreux avantages (économie d'atomes, de solvant, de temps et d'étapes de purifications), leur mise en place reste une opération compliquée. En effet, ils nécessitent une compatibilité totale des réactifs, catalyseurs et solvants utilisés. Or, les conditions idéales pour une transformation ne le sont pas forcément pour une autre transformation, surtout du point de vue des températures de réaction. Il faut donc réfléchir en amont afin d'optimiser chaque étape de chaque réaction du procédé multicatalytique monotope.

### 1.3. Exemples de procédés catalytiques monotopes

Un des premiers exemples appliqués en industrie de ces méthodes a été développé par Burnett et Hughes et remonte aux années 1970.<sup>11</sup> Un système **hétérogène** de catalyse tandem orthogonale pour la valorisation d'hydrocarbures a été développé. Il combine un catalyseur solide (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour des réactions de déshydrogénation/hydrogénation avec un catalyseur solide de métathèse d'oléfines (W/SiO<sub>2</sub>) au sein d'un même réacteur (Schéma 4).

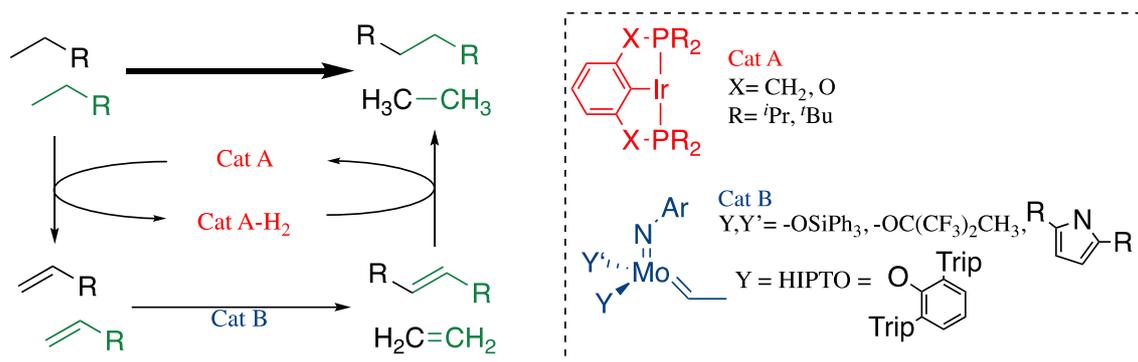


*Schéma 4 : Système de catalyseurs hétérogènes développés par Burnett et Hughes (catalyse tandem orthogonale). Pointillés bleus : produits de départ, pointillés orange : produits intermédiaires, pointillés gris : produits finaux.*

Ce système fonctionne en 3 étapes : (i) déshydrogénation d'alcane afin de former des oléfines ; (ii) métathèse des oléfines nouvellement formées ; (iii) hydrogénation des produits

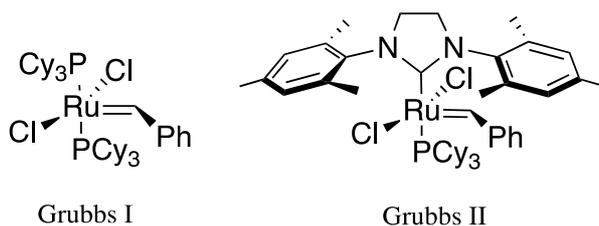
insaturés formés. Les réactions nécessitaient cependant de très hautes températures (>340°C) et produisaient une distribution statistique d'alcane de longueurs différentes.

Brookhart et Goldman développent alors une version similaire de ce procédé avec des catalyseurs **homogènes** en 2012.<sup>12</sup> Ils emploient un catalyseur à base d'Ir portant des ligands de type pince pour l'étape de déshydrogénation/hydrogénation et un catalyseur de type Schrock à base de Mo ou de W pour la métathèse d'oléfines (Schéma 5). Ce système opère quant à lui à 125°C.



**Schéma 5** : Système de catalyseurs homogènes développé par Brookhart et Goldman.<sup>12</sup> HIPTO = *O*-(2,6-Trip)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Trip = 2,4,6-triisopropylphényl.

Ce sont les systèmes moléculaires homogènes qui dominent ce domaine avec plusieurs applications en industrie. En 2001, Grubbs et son équipe décrivent la première synthèse de petites molécules via une catalyse tandem.<sup>13</sup> En utilisant un seul complexe moléculaire à base de Ru (catalyseurs de Grubbs de 1<sup>ère</sup> ou 2<sup>nd</sup>e génération, Figure 3), ils ont pu enchaîner une réaction de métathèse d'oléfines, une réaction d'hydrogénation et une réaction de transfert d'hydrogène.



**Figure 3** : Catalyseurs à base de Ruthénium développés par Grubbs (Grubbs I= première génération, Grubbs II= seconde génération)<sup>7</sup>. Cy=cyclohexyl.

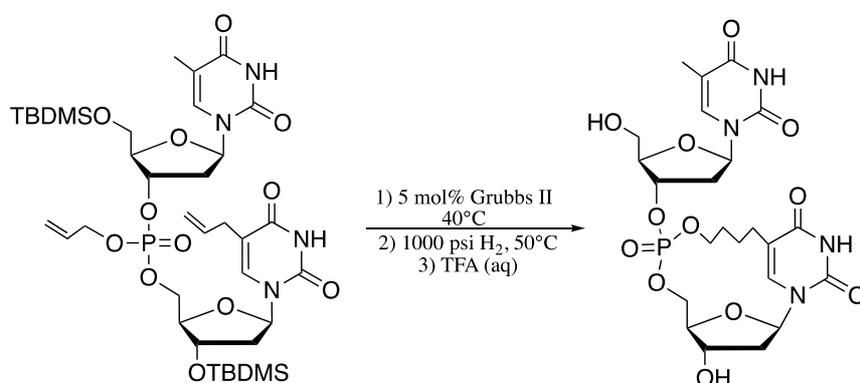
Plusieurs petites molécules ont été synthétisées grâce à ce procédé dont quelques exemples sont donnés dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Réactions tandem catalysées par les catalyseurs de Grubbs I et II.<sup>13</sup>**

| Entrée | Substrats | Produit de métathèse | Produit d'hydrogénation |
|--------|-----------|----------------------|-------------------------|
| 1      |           |                      |                         |
| 2      |           |                      |                         |
| 3      |           |                      |                         |

Conditions de réaction : 3 mol% catalyseur. 40°C (métathèse), 70°C (100 psi H<sub>2</sub>, hydrogénation). 0,1 M du substrat dans le dichloroéthane.

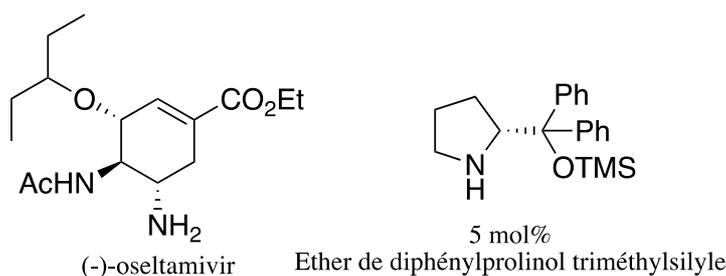
Avec cette même méthodologie, le catalyseur de Grubbs a ensuite été utilisé pour la synthèse de dinucléotides cycliques :<sup>14</sup> des structures mimant la boucle de l'anticodon de l'ARN de transfert de certaines bactéries qui possèdent des applications potentielles importantes en thérapeutique et diagnostic<sup>15</sup> (Schéma 6). Dans ce cas-là, la réaction de métathèse est cyclisante.



**Schéma 6 :** Catalyse tandem assistée pour la synthèse de dinucléotides cycliques.<sup>15</sup> TBDMS = Chlorure de tert-butyl diméthylsilyle.

Un autre exemple intéressant de l'application des procédés monotypes pour la synthèse de produits **d'intérêt pharmacologique** a été décrit en 2009 par Ishikawa, Suzuki et leur équipe.<sup>16</sup> Avec un total de 9 réactions séparées en trois procédés de synthèse monotypes et une seule étape de purification par chromatographie sur colonne, ils ont pu synthétiser le phosphate de (-)oseltamivir. Ce composé commercialisé sous le nom Tamiflu est un antiviral contre le virus de la grippe H5N1. Le rendement global de la réaction est de 57% (contre 35% avec les méthodes habituellement utilisées).<sup>17</sup> Tous les produits utilisés sont peu chers et disponibles. Seule la première réaction nécessite un organocatalyseur, l'éther de diphenylprolinol

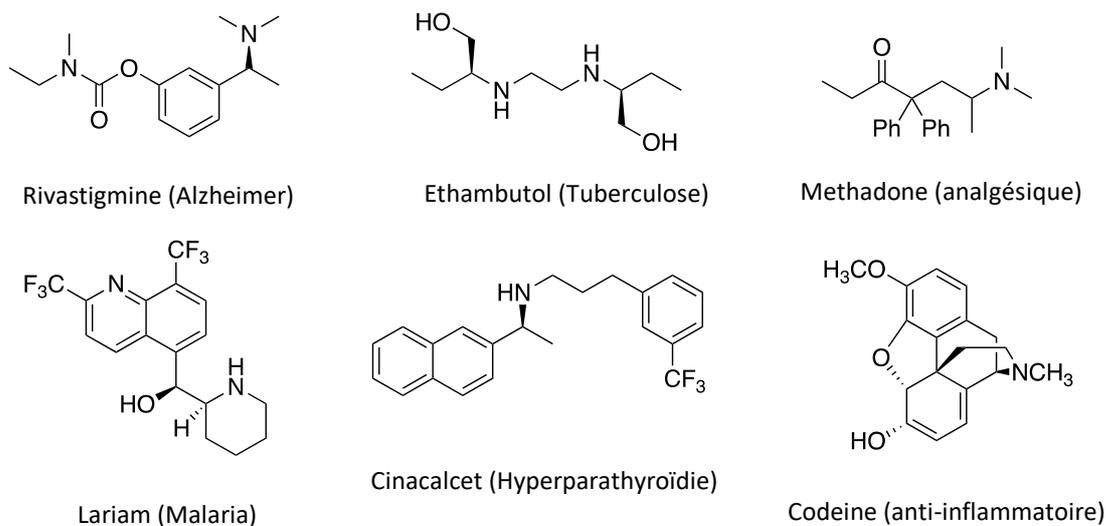
triméthylesilyle, ce qui rend le procédé global très économique (Figure 4).



**Figure 4 :** Structure du Tamiflu (à gauche) et de l'organocatalyseur (à droite) utilisé durant la première réaction du procédé de synthèse monotope.<sup>17</sup>

## 2. Les amines : intérêts et méthodes de synthèse

Les amines sont au cœur de l'industrie chimique en tant qu'intermédiaires dans la préparation de pigments, de polymères, d'additifs de l'industrie alimentaire ainsi que dans la synthèse de principes actifs pharmaceutiques (Figure 5).



**Figure 5 :** Structure chimique de différents exemples de produits pharmaceutiques contenant une amine.

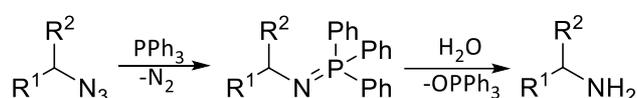
Plus spécifiquement, les amines aliphatiques portant des groupements alkyles ou des atomes d'hydrogène, sont considérées comme une des fonctionnalités les plus importantes en chimie organique.<sup>18</sup> Le groupement porté par l'atome d'azote contrôle non seulement les propriétés physiques de l'amine mais permet aussi de réguler les interactions biologiques de celle-ci. En effet, le doublet libre de l'azote augmente la solubilité tandis que les autres substituants augmentent le caractère lipophile de la molécule, une caractéristique essentielle qui lui permet de traverser la membrane cellulaire ainsi que la barrière hémato-encéphalique.<sup>19</sup>

Du fait du large champ d'application de ces molécules dans divers domaines, de nombreuses méthodologies de synthèse ont été développées pour accéder à ces produits aminés.

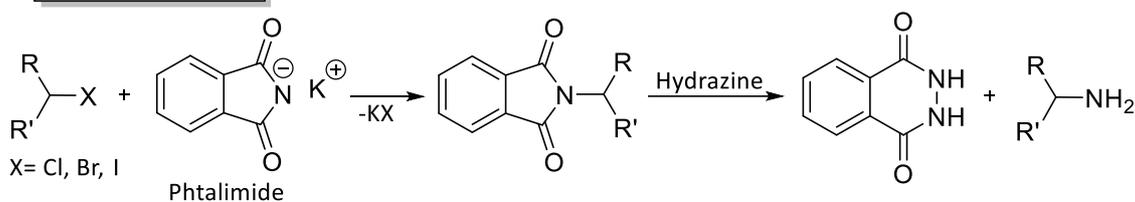
## 2.1. Exemples de méthodes de synthèse des amines

Parmi les différentes méthodologies développées au cours des années passées, on peut citer la réaction de Staudinger, de Gabriel ou encore celle de Schmidt (Figure 6). Cependant, ces méthodes ne respectent pas toujours les principes dictés par la chimie verte.

### Réaction de Staudinger



### Réaction de Gabriel



### Réaction de Schmidt

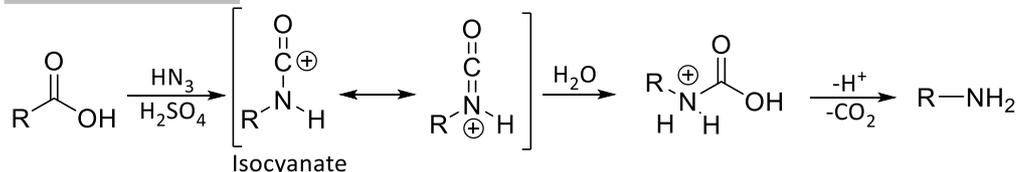


Figure 6 : Exemples de réactions de synthèse des amines.

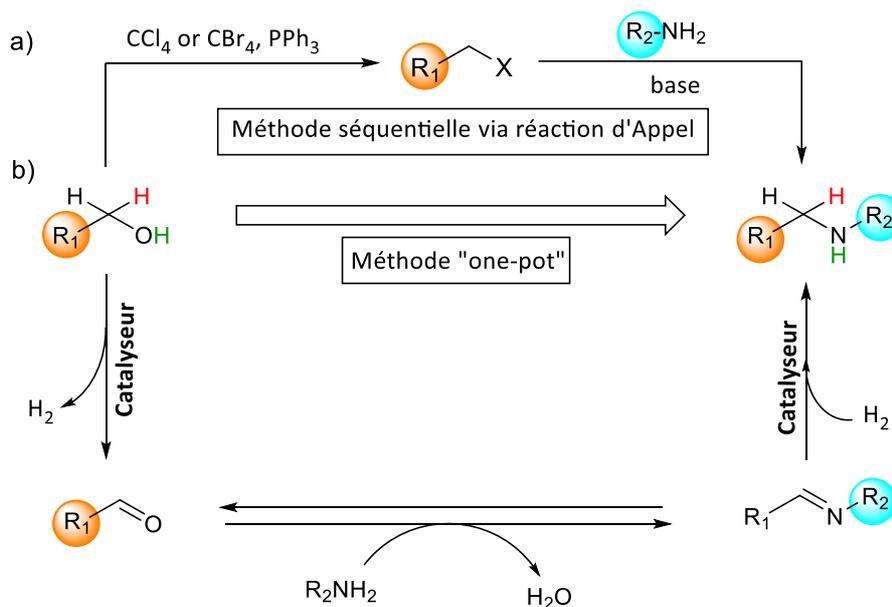
Par exemple, la réaction de Staudinger produit de l'oxyde de phosphine, qu'il sera nécessaire d'éliminer à la fin de la réaction. La réaction de Gabriel nécessite l'utilisation d'un réactif sacrificiel, le phtalimide, ainsi que de l'hydrazine, produit toxique. La réaction de Schmidt quant à elle nécessite l'utilisation d'azote d'hydrogène, pouvant être toxique et/ou explosif. D'autres méthodes plus efficaces et économiques en temps, en énergie et en atomes (généralement catalysées par des complexes moléculaires) ont dû être développées afin de répondre aux nouveaux critères de développement durable. Parmi ces méthodes, nous allons

nous intéresser à la *N*-alkylation d'amines avec des alcools.

## 2.2 Cas et intérêts de la *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools

Les alcools représentent un substrat de choix en tant qu'agent alkylant. En effet, ils sont produits via de nombreux procédés industriels, les rendant très abondants et peu chers. De plus, certains peuvent être bio-sourcés<sup>20</sup> à partir de biomasse non alimentaire (lignine, cellulose). Cependant, ils ne sont pas réactifs dans leur forme native. Une façon de les activer consiste à générer l'halogénure d'alkyle correspondant via une réaction d'Appel. Cet halogénure d'alkyle peut ensuite réagir avec une amine pour former l'amine fonctionnalisée (Figure 7-a). Cependant, ce procédé considéré dans son entièreté utilise des substrats toxiques et génère une quantité importante de déchets.

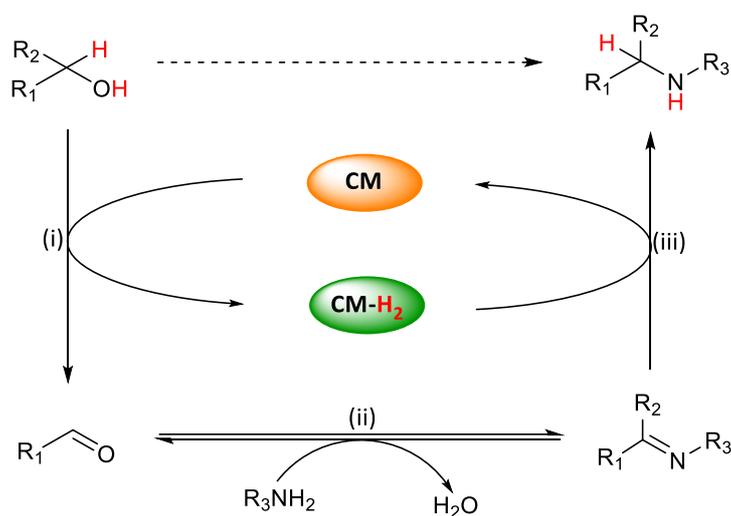
Une autre voie d'activation consiste à déshydrogéner l'alcool afin de générer un carbonyle plus réactif (Figure 7-b). Cette voie d'activation a d'abord été employée de manière séquentielle. Dans un premier temps, l'alcool est oxydé pour former le carbonyle correspondant (i). Une amine est ensuite ajoutée dans le milieu et la réaction de condensation entre cette amine et le carbonyle précédemment formé donne une imine ou un iminium (ii). La dernière étape est une réaction de réduction qui permet d'obtenir l'amine fonctionnalisée désirée, cette dernière nécessitant l'utilisation d'une source externe de dihydrogène (iii).



**Figure 7 :** Comparaison entre la méthode séquentielle (a) et la méthode "one-pot" (b) pour la *N*-alkylation d'amines.

La transformation globale étant une réaction d'amination réductrice, plusieurs catalyseurs pour ce type de réaction ont été développés. Or, dans une réaction d'amination réductrice « classique », il peut exister des réactions secondaires telle que la condensation d'aldols (due à l'augmentation de la concentration de l'aldéhyde formé pendant la première étape). De plus, cette méthode séquentielle n'est pas économe en atomes. En effet, la première réaction libère du dihydrogène mais celui-ci est perdu au lieu d'être utilisé comme réducteur pour la dernière étape. Une solution à tous ces désavantages est de réaliser cette série de réaction de manière « one-pot ».

C'est cette voie d'activation qui est empruntée dans la réaction de *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools. Le mécanisme de la réaction est basé sur une stratégie **d'auto-transfert d'hydrogène (HAT)** et la réaction a lieu en trois étapes (Schéma 7) :



*Schéma 7 : Schéma général de la N-alkylation d'amines à partir d'alcools. CM= complexe moléculaire.*

- (i) Déshydrogénation oxydante de l'alcool de départ et formation d'un carbonyle ;
- (ii) Condensation du carbonyle avec l'amine et formation d'un(e) imine/iminium avec libération d'une molécule d'eau ;
- (iii) Hydrogénation réductrice de l'imine/iminium et formation de l'amine fonctionnalisée désirée.

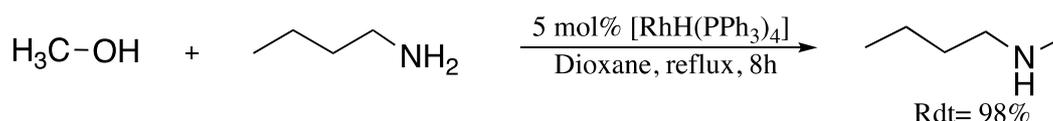
Comme le montre le Schéma 7, la réaction est auto-suffisante car elle est neutre d'un point de vue redox. Le dihydrogène issu de la première étape de déshydrogénation est ensuite utilisé pour réduire l'imine lors de la troisième étape. L'ingéniosité et l'élégance de cette

stratégie est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation d'un oxydant et/ou d'un réducteur sacrificiel. Ainsi, la *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools constitue une méthodologie de choix pour accéder de manière efficace et directe à des amines fonctionnalisées. En effet, elle permet de répondre parfaitement à plusieurs principes de la chimie verte : économie d'atomes et réduction des déchets, substrats utilisés et voies d'activation permettant de générer des espèces moins toxiques, utilisation de catalyseurs et donc économies d'énergie. De plus, elle permet de s'affranchir de certains problèmes de réactivité. Dans le cas des réactions d'auto-transfert d'hydrogène, on minimise les réactions secondaires car l'aldéhyde est formé en petite quantité et aussitôt consommé *in situ* pour former l'iminium. Enfin, cette réaction comprend tous les avantages inhérents aux procédés monotopes précédemment décrits.

### 2.3. Catalyseurs moléculaires développés pour la *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools

Le mécanisme de la réaction est basé sur l'auto-transfert d'hydrogène (HAT), réaction découverte en 1932 par Winan et Adkins qui avaient employé un **catalyseur hétérogène** à base de Nickel.<sup>21</sup> Cependant, les conditions de réaction étaient drastiques : il fallait une pression de H<sub>2</sub> de 75 atmosphères et des températures allant jusqu'à 200°C. De plus, la réaction n'était pas complète et peu sélective : les produits issus étaient des mélanges d'amines mono-alkylées et bi-alkylées.

La catalyse homogène a l'avantage de permettre le contrôle de la sélectivité et/ou de la réactivité. En effet, en utilisant des complexes moléculaires homogènes bien définis, leur structure peut être modifiée afin de contrôler leurs propriétés catalytiques. Le premier **catalyseur homogène** à base de rhodium capable de réaliser cette réaction a été introduit en 1981 par Grigg (Schéma 8).<sup>22</sup>



*Schéma 8 : N-alkylation d'amines catalysée par du Rhodium (Grigg et al.).*

Durant des années, les avancées dans ce domaine de la catalyse ont été réalisées en utilisant des complexes moléculaires comportant des métaux dits « nobles » (et donc chers et

toxiques). La popularité des métaux nobles est due à leurs caractéristiques uniques : leur résistance à la corrosion et à l'oxydation, leur affinité pour les liaisons  $\pi$ , leur sélectivité et la caractérisation facile par RMN des complexes moléculaires qu'ils forment. De plus, ils ont une certaine facilité à catalyser des processus à deux électrons contrairement à des métaux non nobles tel que le fer, qui favorisent plutôt des transferts à un seul électron (SET).

En 2002, Fujita<sup>23</sup> et collaborateurs développent un catalyseur à base d'Iridium  $[\text{IrCp}^*(\text{Cl})_2]_2$  couplé à une base  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , qui fut le premier exemple de *N*-hétérocyclisation oxydante d'alcools aminés à opérer dans des conditions « douces » ( $T = 110^\circ\text{C}$ ). En 2008,<sup>24</sup> ils remplacent la base utilisée par  $\text{NaHCO}_3$ , ce qui permet d'augmenter les rendements mais aussi d'élargir le champ de réaction afin de former des amines primaires et secondaires en utilisant des alcools primaires et secondaires (Schéma 9).

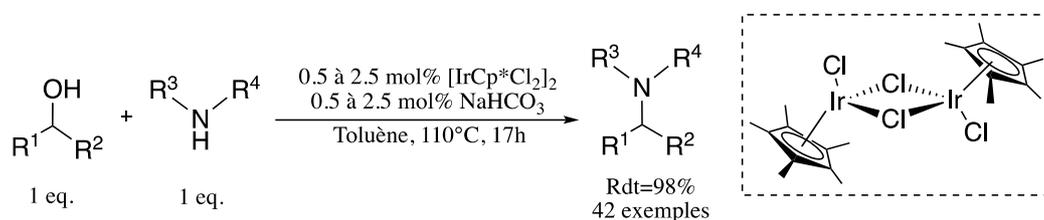


Schéma 9 : *N*-alkylation d'amines par le complexe de Fujita.

En 2009, Williams<sup>25</sup> et son équipe démontrent qu'un catalyseur similaire  $[\text{IrCp}^*\text{I}_2]_2$  est capable de réagir en absence de base et que la réaction peut être réalisée dans l'eau ou dans un liquide ionique (Schéma 10).

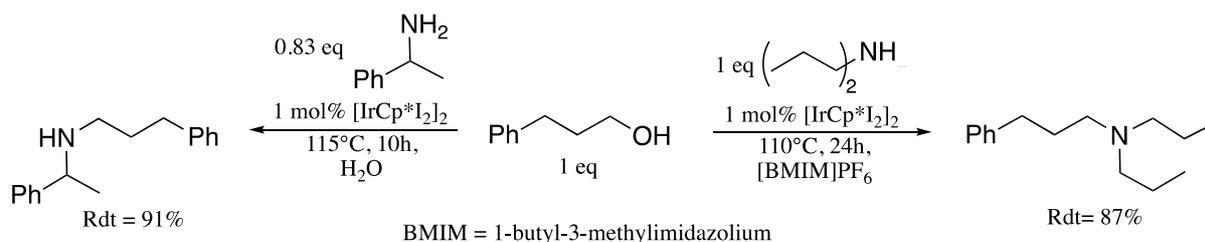
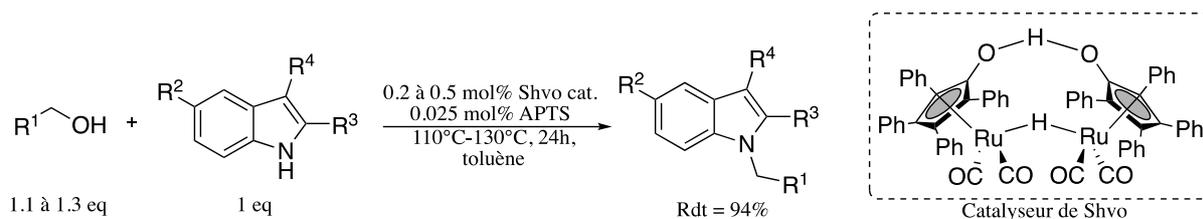


Schéma 10 : *N*-alkylation d'amines avec le complexe de Williams.

En 2010, Beller et Williams<sup>26</sup> décrivent la première réaction de *N*-alkylation d'indoles (nucléophiles très faibles) avec des alcools. Ils utilisent le catalyseur de Shvo à base de ruthénium en présence d'acide *para*-toluène sulfonique (Schéma 11).



**Schéma 11** : N-alkylation d'indoles catalysée par le catalyseur de Shvo (Beller et Williams).

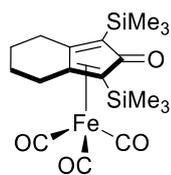
Plusieurs articles décrivent des réactions de N-alkylation d'amines utilisant d'autres métaux tels que l'argent,<sup>27</sup> l'or<sup>28</sup> ou le palladium.<sup>29</sup> Cependant, la plupart sont limités à la fonctionnalisation de substrats « réactifs » (alcools primaires).

### 3. Catalyseurs moléculaires à base de fer pour la N-alkylation d'amines à partir d'alcools

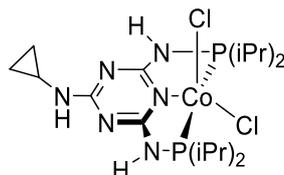
Depuis la fin des années 1990, de nombreux chimistes ont focalisé leurs travaux sur le développement de nouveaux catalyseurs et/ou l'optimisation de procédés existants afin d'augmenter leur efficacité et leur sélectivité notamment pour accéder à des molécules plus complexes telles que celles utilisées par les industries pharmaceutiques.

Cependant, la plupart des catalyseurs largement utilisés en chimie fine comportent des métaux de transition tardifs tels que : Ru, Os, Rh, Ir, Pt et Pd. Ces métaux sont non seulement toxiques mais ils sont aussi chers et peu abondants. Tous ces désavantages ont mené la communauté scientifique à se tourner vers l'utilisation de métaux plus abondants et donc moins chers et surtout moins toxiques tels que Fe, Mo, Mn...

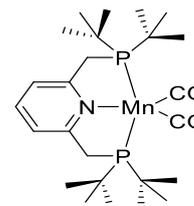
Ce n'est qu'en 2014 que le premier complexe de fer efficace pour la réaction de N-alkylation d'amines à partir d'alcools a été décrit par Barta et Feringa.<sup>30</sup> Leur travail a ouvert la voie à d'autres équipes de recherche qui ont développé de nouveaux complexes moléculaires à base de métaux non-précieux comme celui de Kempe<sup>31</sup> à base de cobalt ou de Milstein<sup>32</sup> à base de manganèse (Figure 8).



Barta, Feringa (2014)



Kempe (2015)

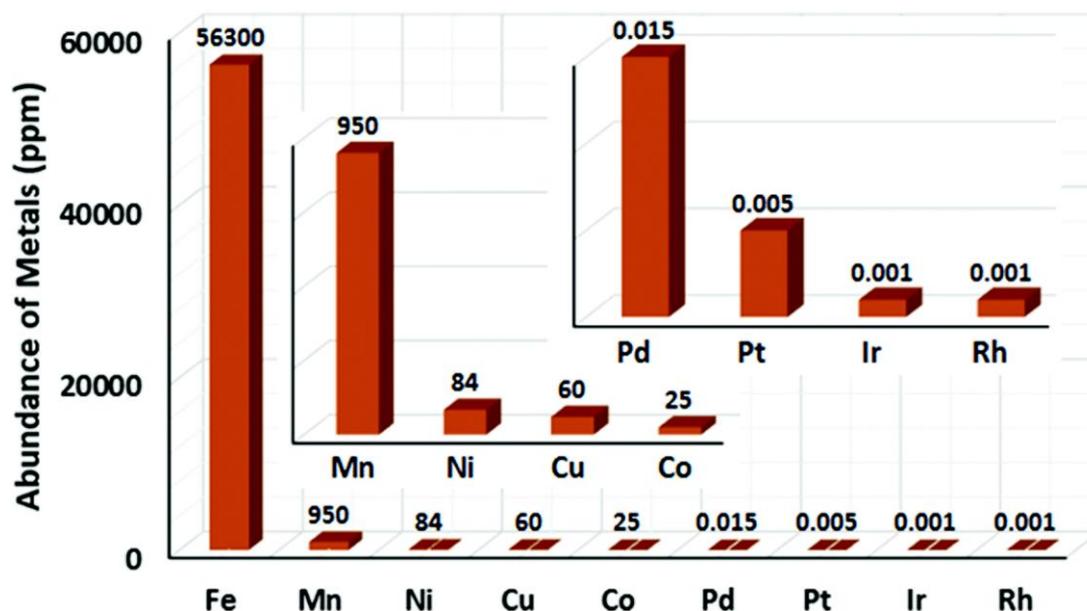


Milstein (2016)

**Figure 8** : Structure de quelques catalyseurs à base de métaux non précieux développés pour la N-alkylation d'amines par mécanisme HAT.

### 3.1. Le fer en catalyse

Dans le domaine de la catalyse, le fer tient une place de choix<sup>33</sup> pour de nombreuses raisons. Une des premières raisons est son abondance naturelle (Figure 9) : dans la croûte terrestre, le fer est le deuxième métal le plus abondant après l'aluminium<sup>34</sup> mais aussi le quatrième élément le plus abondant (après l'oxygène, le silicium et l'aluminium). Ceci le rend très peu cher et largement accessible (0,182 €/kg en octobre 2021 pour le fer métallique contre jusqu'à 27000€/kg pour le platine et 52000€/kg pour le palladium).<sup>35</sup>

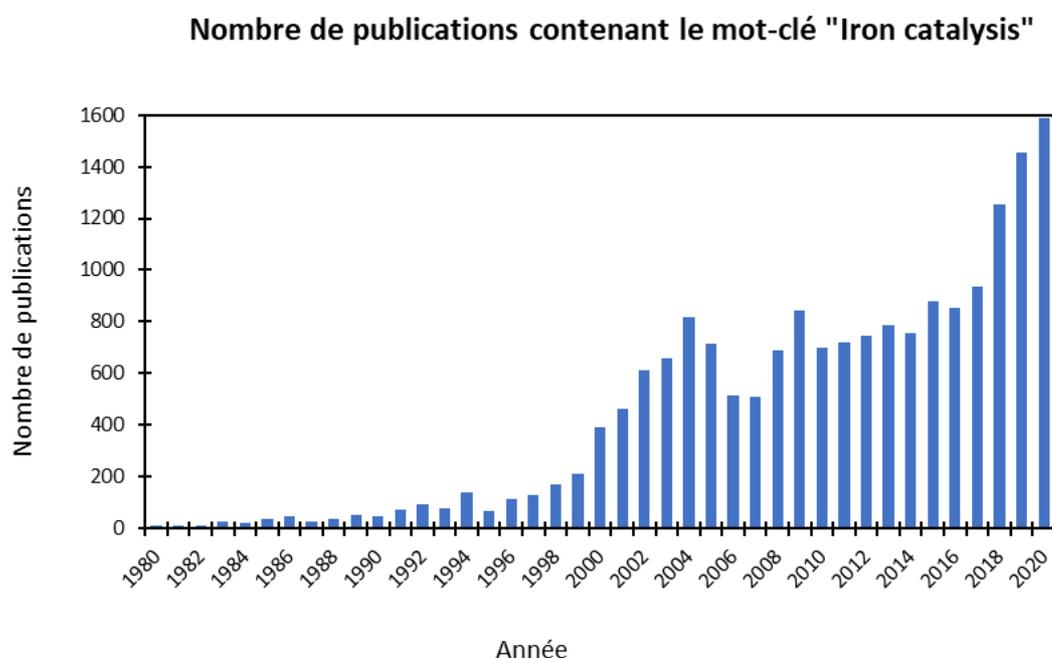


**Figure 9** : Abondance naturelle des métaux de transition dans la croûte terrestre continentale (concentration en ppm).

La seconde raison est sa présence naturelle dans de nombreux systèmes biologiques. En effet, la plupart des biocatalyseurs présents dans la Nature renferment en leur site actif un métal non précieux. Les enzymes contenant du Fer en leur sein sont vitales pour plusieurs organismes.<sup>36</sup> De plus, ce dernier présente une toxicité moindre (la présence de 1300 ppm dans les produits pharmaceutiques est acceptable, contre <10 ppm pour les métaux dits

précieux).<sup>37</sup> Une troisième raison et non la moindre est la présence du fer sous de nombreux états d'oxydation (entre -II et +VI), ce qui le rend aussi efficace dans les réactions d'oxydation que de réduction.

Le fer est aussi considéré comme un métal très versatile car il se situe au centre du bloc « d » du tableau périodique, juste au-dessus du ruthénium. Ceci lui permet de pouvoir participer à un large panel de réactions chimiques. En chimie de coordination, il offre un large champ de possibilités. En effet, les cations de Fer ont le pouvoir de se lier à de nombreux ligands (-N, -O, carbènes N-hétérocycliques...) et offrent donc une grande opportunité du point de vue de l'innovation dans la structure des catalyseurs développés. Tous ces avantages ont remis au goût du jour l'utilisation du fer dans le domaine de la catalyse. On remarque depuis une vingtaine d'années une augmentation du nombre de publications qui traitent du sujet de la catalyse à base de fer (Figure 10).



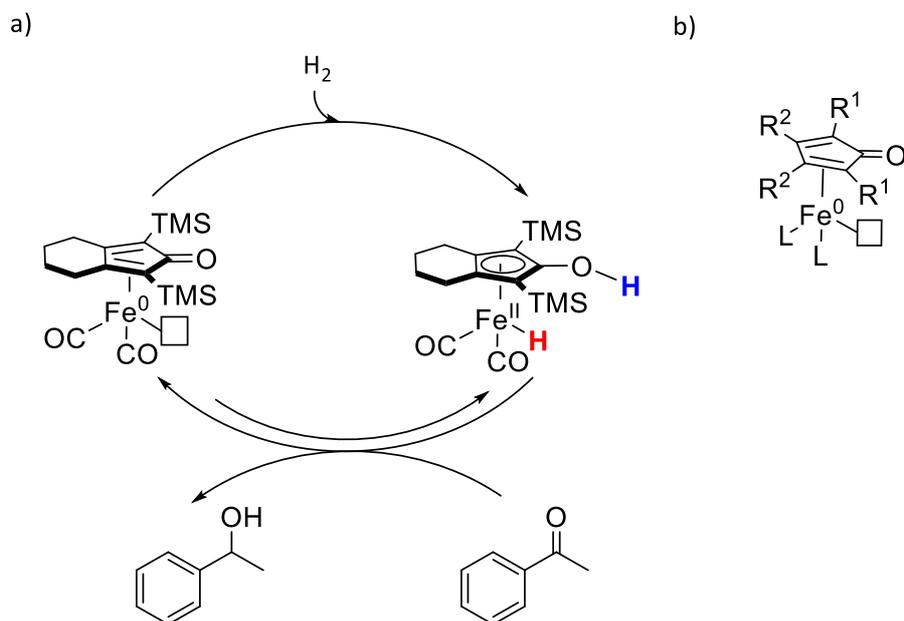
*Figure 10 : Évolution du nombre de publications contenant la phrase "Iron catalysis" depuis 1980 (Scopus, août 2021).*

Les complexes moléculaires à base de fer sont capables de jouer le rôle de catalyseur dans bon nombre de processus chimiques allant de la formation de liaisons C-C à la formation de liaisons C-hétéroatome (C-O/C-N) en passant par des réactions d'oxydoréduction (oxydation de Baeyer-Villiger, hydrogénation des alcènes et alcynes, hydrosylation...)<sup>38</sup>

### 3.2. Mode de fonctionnement des catalyseurs à base de Fer pour la *N*-alkylation d'amine à partir d'alcools

Deux grandes classes de catalyseurs moléculaires à base de fer ont été développées pour la *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools : les catalyseurs de type Knölker et les catalyseurs stabilisés par des ligands de type « pince ».

Le catalyseur homogène de type Fe(0)cyclopentadiénone a été le premier complexe de Fer utilisé pour la *N*-alkylation d'amines par des alcools par Barta et Feringa<sup>37</sup>. Même si ce type de catalyseur est utilisé pour de multiples réactivités (formation de liaisons C-O et C-N)<sup>39</sup>, la plupart des applications catalytiques reposent sur sa capacité à transférer une molécule de H<sub>2</sub> de manière réversible. Ceci est dû à la nature du ligand cyclopentadiénone qui peut basculer entre deux formes : la forme aromatique qui lui confère un caractère réducteur et la forme non-aromatique qui lui confère un caractère oxydant. Ceci permet une coupure hétérolytique de la molécule de dihydrogène en un hydruure porté par le métal et un proton porté par le ligand (Schéma 12).



**Schéma 12** : a) Coupure hétérolytique d'une molécule de dihydrogène en proton (bleu) et hydruure (rouge). b) Paire de Lewis frustrée au sein d'un complexe de fer(cyclopentadiénone).

Ainsi, le catalyseur passe par un état de transition péricyclique dans lequel le fer passe d'un état d'oxydation 0 à +II. Dans les deux états d'oxydation, le ligand est « non-innocent » subissant lui aussi des changements d'état d'oxydation : il passe d'un carbonyle à un alcool. Chirik et Wiegardt ont suggéré que les ligands redox-actifs, ou "non-innocents", pourraient

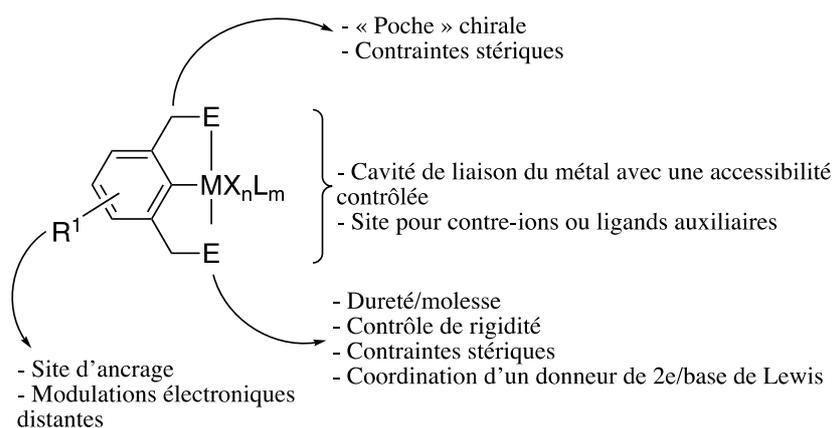
donner un caractère noble aux métaux de base en agissant comme réservoirs d'électrons.<sup>40</sup> Les ligands redox-actifs ont des niveaux d'énergie plus accessibles que ceux du métal. Ainsi, au cours d'une réaction d'oxydo-réduction, le changement l'état d'oxydation du ligand stabiliserait celui du métal.

Ces complexes ont aussi l'avantage de posséder des ligands très versatiles. En effet, la modification du squelette moléculaire en rajoutant un hétéroatome et/ou des substituants permet de moduler la réactivité et l'efficacité catalytique du complexe.

Dans le cas des complexes de Knölker, l'ajout d'un hétéroatome dans le squelette permet de stabiliser l'intermédiaire à 16 électrons.<sup>41</sup> Ce dernier avec le doublet du carbonyle de la cyclopentadiénone et le site vacant sur le fer peut être assimilée à une **paire de Lewis frustrée (FLP)**. Les ligands L devant être le plus acide possible pour augmenter cette stabilité, ce sont les ligands carbonyles CO qui sont généralement utilisés. De plus, ces ligands ont aussi l'avantage de stabiliser les espèces de fer bas spin et donc de favoriser une coupure hétérolytique du dihydrogène.

Les substituants R<sup>1</sup> doivent être constitués de groupements encombrés. Ceci permet d'éviter la formation de dimères du complexe et donc une éventuelle perte d'activité catalytique.

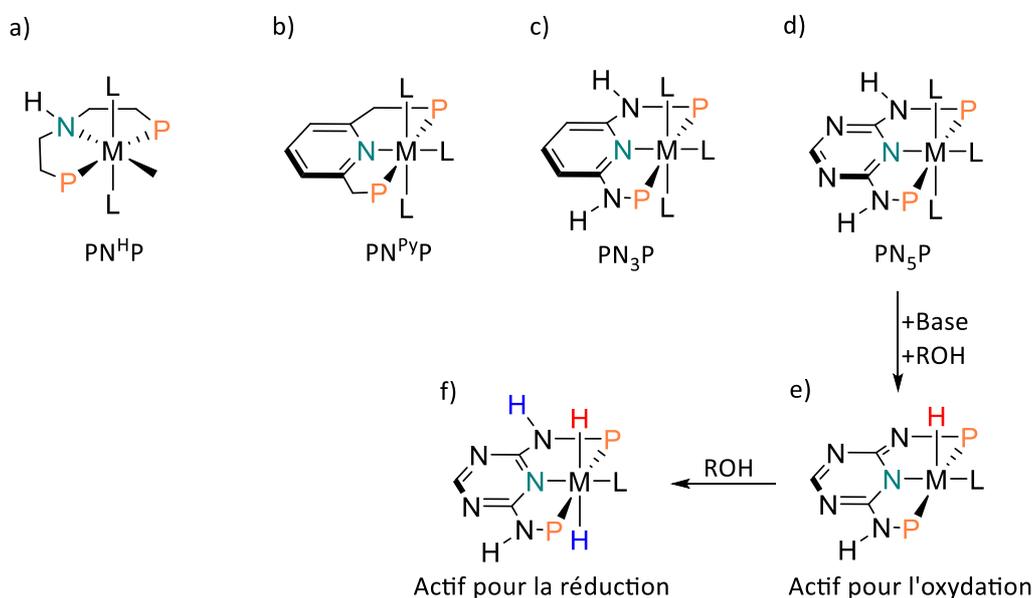
Les substituants R<sup>2</sup> permettent de moduler le caractère base de Lewis du carbonyle de la cyclopentadiénone et ainsi de créer une paire de Lewis plus ou moins frustrée (FLP) (Schéma 12-b).<sup>42,43</sup>



**Figure 11** : Ligands pinces avec différents sites de modifications et leur impact (van Koten).<sup>46</sup>

Dans le cas des complexes pince, l'effet chélate et les liaisons rigides entre le métal de transition et ses ligands lui confèrent une grande stabilité thermique. Cette famille de ligands permet de contrôler plusieurs paramètres des complexes par effet de substitution de

certaines parties du squelette moléculaire (Figure 11).<sup>44</sup> Ceci a participé à la large utilisation de ce type de complexes en catalyse et au développement de plusieurs autres types de ligands pinces (Figure 12).



**Figure 12** : Structures de complexes moléculaires (pré-catalyseurs) à coopérativité métal/ligand "pinces" développés pour les réactions de déshydrogénation.

Cependant, les ligands contenant des groupements -NH (Figure 12 c-d) sont considérés comme étant les plus efficaces dans les réactions d'hydrogénation/déshydrogénation. L'effet N-H a été démontré pour la première fois par Noyori sur des complexes de ruthénium utilisés pour catalyser des réactions d'hydrogénation de cétones.<sup>45</sup> En effet, en absence de groupements N-H, l'activité du catalyseur baisse drastiquement, le dihydrogène ne pouvant plus être stocké entre le métal et le ligand. Cette observation étai l'hypothèse de la coopérativité métal/ligand.

Contrairement aux complexes de Knölker, l'activation des complexes pince nécessite l'utilisation d'une quantité stœchiométrique de base afin de générer le complexe actif pour le cycle d'oxydation (Figure 12 – e). Une seconde réaction avec l'alcool de départ génère quant à elle le complexe actif pour le cycle de réduction (Figure 12 – f).

Ces deux familles de catalyseurs ont leurs avantages et leurs inconvénients. Les complexes de  $\text{Fe(0)}$ cyclopentadiénone sont stables à l'air et à l'humidité sous leur forme pré-catalytique  $[\text{FeL}(\text{CO})_3]$ . Cependant, les ligands CO qu'ils portent sont thermolabiles, ce qui rend ces complexes instables dès qu'ils sont activés. Les complexes de  $\text{Fe(II)}$  type pince sont quant à eux sensibles à l'air (oxydation des bras phosphine) mais ont l'avantage d'être

thermorésistants en plus d'avoir des ligands plus modulables. Cependant, leur utilisation nécessite la présence d'une quantité stœchiométrique de base (à minima).

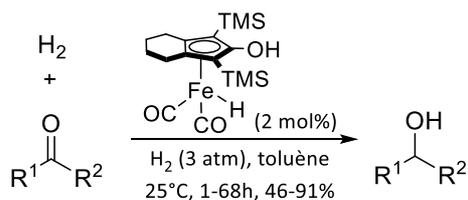
Pour les raisons évoquées, le travail de cette thèse va donc se focaliser sur l'études des complexes de fer(cyclopentadiénone)carbonyle.

### **3.3. Champs d'application des complexes de fer(cyclopentadiénone)carbonyle en catalyse**

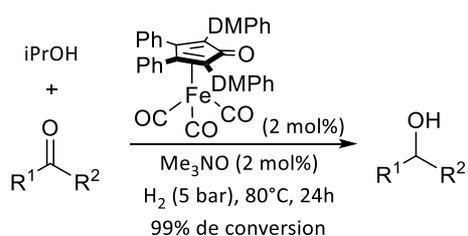
La première application en catalyse des complexes de fer(cyclopentadiénone) a été rapportée en 2007. Depuis, leurs propriétés catalytiques ont été étendues à une large variété d'applications représentées dans la Figure 13.

Cette liste n'est pas exhaustive mais elle permet de mettre en lumière la versatilité de ces complexes en termes de réactivité qui n'est pas limitée à la *N*-alkylation d'amines. La variété de réactions et de catalyseurs décrits rend compte de l'intérêt grandissant envers l'utilisation de cette famille de complexes dans le domaine de la catalyse homogène.

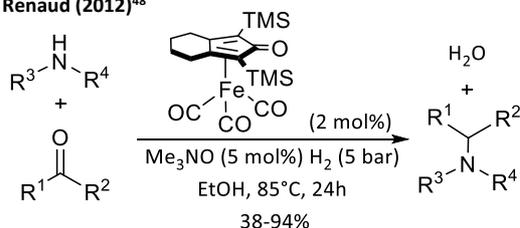
a) Hydrogénation de cétones  
Casey (2007)<sup>46</sup>



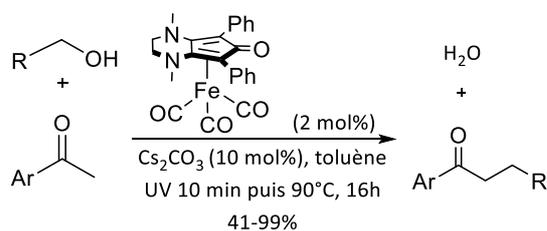
b) Transfert d'hydrogénation  
Funk (2018)<sup>47</sup>



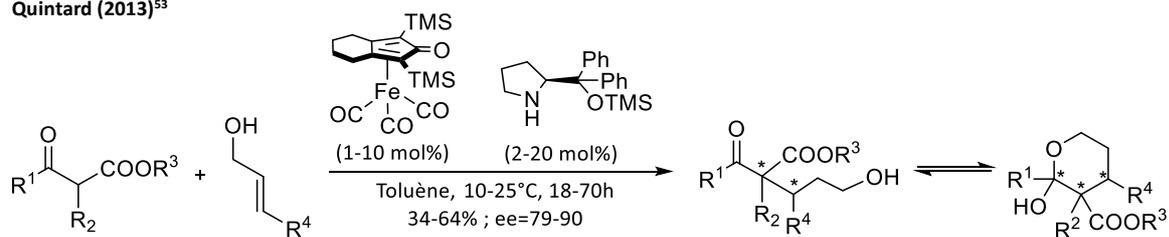
c) Amination réductrice directe  
Renaud (2012)<sup>48</sup>



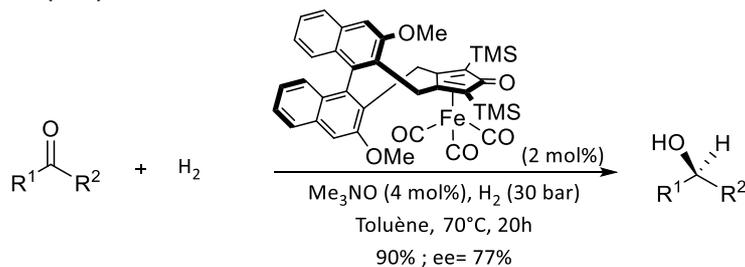
d)  $\alpha$ -Alkylation de cétones  
Renaud (2017)<sup>49</sup>



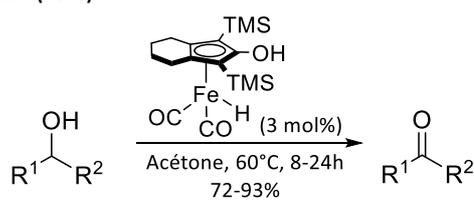
i) Double catalyse  
Quintard (2013)<sup>53</sup>



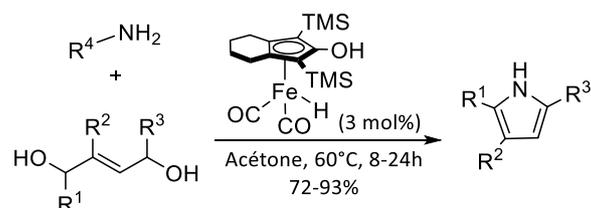
j) Complexe de fer chiral  
Pignataro (2015)<sup>54</sup>



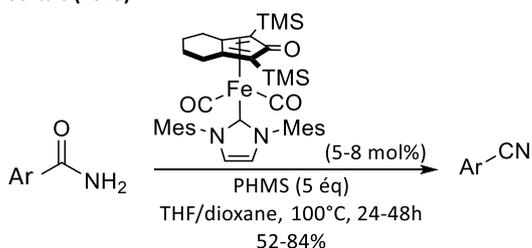
e) Oxydation d'alcools  
Guan (2010)<sup>50</sup>



f) Synthèse de pyroles via une stratégie BH  
Sundararaju (2017)<sup>51</sup>



g) Déshydratation d'amides  
Sortais (2015)<sup>52</sup>



h) Cyclisation de  $\beta$ -allenols  
Rueping (2017)<sup>39</sup>

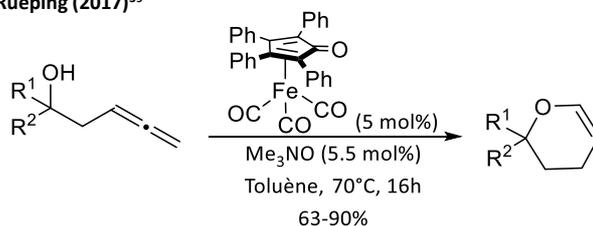


Figure 13 : Applications en catalyse des complexes de fer(cyclopentadiénone).

C'est donc en 2007 que Casey<sup>46</sup> et son équipe utilisent pour la première fois le complexe **[HFe(LH)(CO)<sub>2</sub>]** comme catalyseur pour l'hydrogénation de cétones et d'aldéhydes en conditions modérées (Figure 13-a). Ils obtiennent de bons rendements et les liaisons insaturées au sein du carbonyle ne sont pas impactées afin de générer les alcools insaturés correspondants.

Funk et son équipe décrivent un autre complexe capable de catalyser des réactions de transfert d'hydrogénation d'aldéhydes et de cétones mais aussi des réactions de déshydrogénation d'alcools (Figure 13-b).<sup>47</sup>

En présence de Me<sub>3</sub>NO dans l'éthanol, le complexe de Knölker **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** est aussi capable de catalyser des réactions d'amination réductrice directe d'aldéhydes avec des alkylamines comme reporté par Renaud *et al.* (Figure 13-c).<sup>48</sup>

Le même groupe décrit en 2017<sup>49</sup> l'alkylation de cétones en position α en présence de CsCO<sub>3</sub> comme base, étendant ainsi le champ d'application à des cétones aliphatiques (Figure 13-d).

Guan<sup>50</sup> et al. reportent l'oxydation d'alcools catalysée par le complexe **[HFe(LH)(CO)<sub>2</sub>]** en conditions douces (acétone, 60°C) (Figure 13-e). Le même complexe dans les mêmes conditions est ensuite utilisé par Sundararaju<sup>51</sup> et son équipe dans des réactions de synthèse de pyroles (Figure 13-f).

Sortais<sup>52</sup> et son équipe remplacent un ligand CO par un ligand carbène *N*-hétérocyclique (NHC) (Figure 13-g). Ces complexes sont capables de déshydrater des benzamides primaires pour fournir les benzonitriles correspondants. Ils sont aussi efficaces pour les déshydratations d'amides α-β-insaturés.

Enfin, Rueping<sup>39</sup> et son équipe décrivent pour la première fois en 2017 la cycloisomérisation de β-allenols catalysée par des complexes de fer (Figure 13-h).

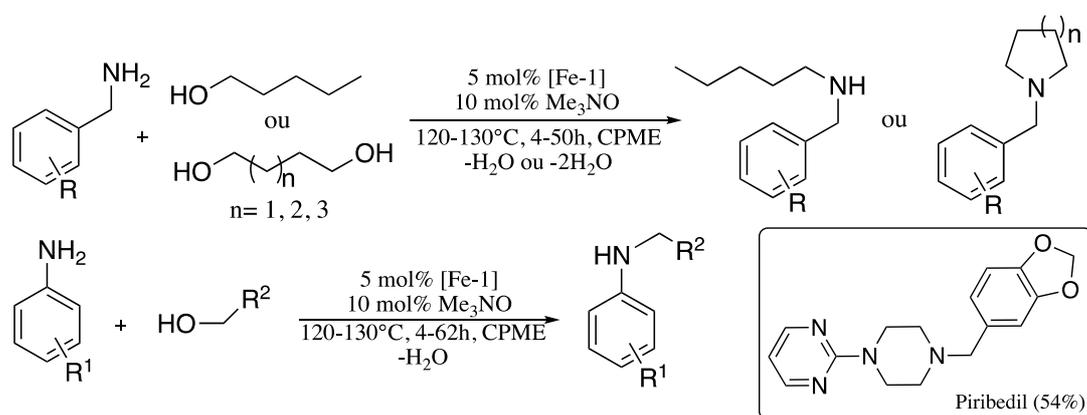
Quant à la catalyse énantiosélective, deux stratégies ont été développées à ce jour : 1) la double catalyse combinant un complexe de fer achiral et un organocatalyseur chiral, développée par Quintard<sup>53</sup> et son équipe (Figure 13-i) et 2) utilisation d'un complexe de fer chiral décrite par Pignataro<sup>54</sup> (Figure 13-j).

### 3.4. La *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools

Avec le complexe Fe(0)cyclopentadiénone, la *N*-alkylation d'amines se fait sans ajout de base et les conditions de réaction optimisées par Barta et Feringa comprennent l'utilisation du

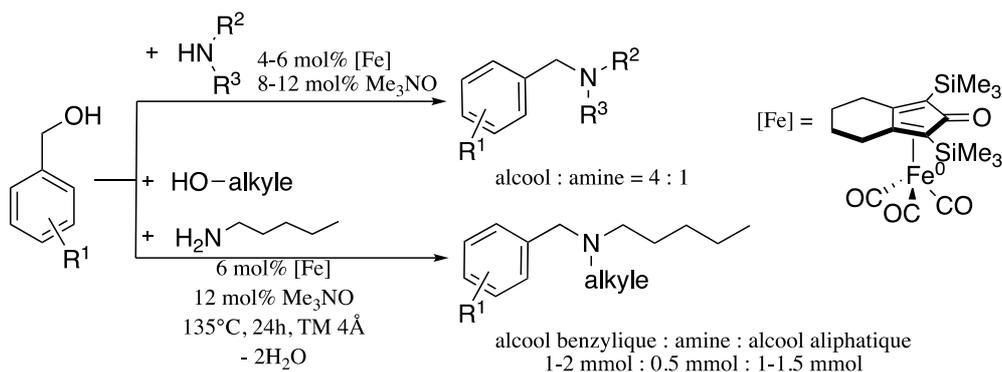
cyclopentylméthylether (CPME) comme solvant. L'utilisation du CPME comme solvant permet d'augmenter le taux de conversion mais aussi la sélectivité. En effet, après plusieurs essais d'optimisation, il s'est avéré que l'utilisation d'un solvant moins coordinant facilite l'étape de réduction de l'imine formée.<sup>55</sup> De plus, ce solvant est plus respectueux de l'environnement et moins toxique que le toluène couramment utilisé pour ce type de réaction.

Barta et Feringa ont démontré la vaste portée de leur méthodologie permettant d'obtenir différentes alkylamines. En effet, plusieurs anilines fonctionnalisées ont été monoalkylées avec différents alcools de manière sélective (23 exemples) et des amines aliphatiques ont été *N*-alkylées avec des alcools aliphatiques (3 exemples). Ils ont aussi réussi à former des *N*-hétérocycles à 5, 6 et 7 atomes en utilisant des diols comme source d'alcools (6 exemples), ainsi qu'à synthétiser la Piribedil, molécule utilisée pour le traitement de la maladie de Parkinson avec un rendement de 54% (Schéma 13).



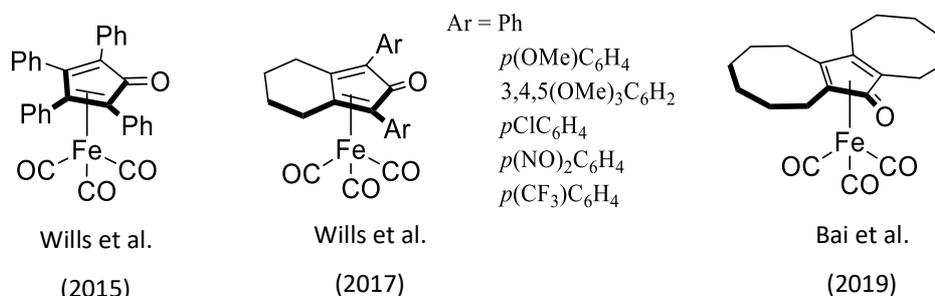
**Schéma 13** : Exemples de réactions de *N*-alkylation d'amines catalysées par le complexe de Knölker.

En 2016, le même catalyseur a été utilisé par Barta et collaborateurs pour l'amination directe d'alcools benzyliques avec des amines primaires (12 exemples) et secondaires (15 exemples), menant à la formation d'amines secondaires et tertiaires (Schéma 14).<sup>56</sup>



**Schéma 14** : Amination d'alcools benzyliques avec des amines primaires et secondaires.

D'autres équipes de recherche s'intéressent ensuite aux complexes de Fe(0)cyclopentadiénone et développent des dérivés du ligand (Figure 14) afin d'élargir la portée de cette réaction en matière de substrats. On peut citer les travaux des équipes de Wills<sup>57,58</sup> et Bai.<sup>59</sup>



**Figure 14** : Autres complexes Fe(0)cyclopentadiénone développés pour la N-alkylation d'amines avec des alcools.

Il est à noter que toutes les réactions décrites précédemment sont réalisées avec le pré-catalyseur **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** activé in situ en présence de Me<sub>3</sub>NO ou photochimiquement, ou bien avec le complexe pré-activé **[HFe(LH)(CO)<sub>2</sub>]**.

### 3.5. Défis qu'il reste à relever

Le domaine de la catalyse basée sur la stratégie HAT employant des complexes moléculaires à base de fer, est désormais dominé par les catalyseurs type Knölker ou pince. Malgré les nombreux avantages que présentent ces complexes, il subsiste encore quelques points négatifs concernant leur utilisation.

Le premier défi concerne la réactivité des substrats employés. À ce jour, la majeure partie des réactions décrites emploie les alcools primaires comme agents alkylants. Les alcools secondaires étant moins réactifs, leur activation par des complexes à base de fer reste très

difficile. Ceci limite donc la portée de cette méthodologie. Une étude mécanistique approfondie autour de ce type de complexes pourrait apporter une réponse à ce problème.

Un autre défi à surmonter concerne les conditions de réaction. En effet, quand il s'agit d'employer les complexes de Knölker, des températures élevées sont souvent nécessaires (120-130°C). De plus, le pré-catalyseur **[FeL(CO)<sub>3</sub>]** doit être activé in situ car le complexe à 16 électrons (décrit comme l'espèce active en catalyse) **[FeL(CO)<sub>2</sub>]** n'est pas stable. Plusieurs méthodes d'activation existent mais la plus employée reste l'activation chimique en utilisant 1,5 à 2 équivalents d'oxyde de triméthylamine (Me<sub>3</sub>NO). Cette quantité d'oxydant n'a quant à elle jamais été justifiée.

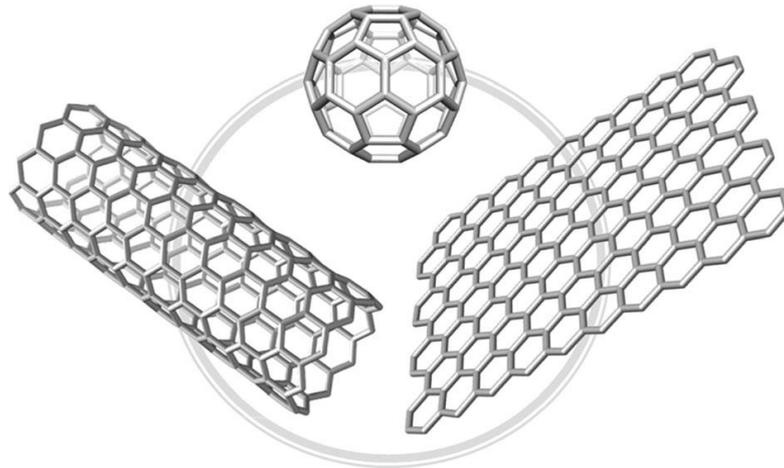
Enfin, le dernier défi qu'il reste à surmonter est leur recyclabilité. En effet, les deux types de catalyseurs décrits ci-dessus agissent en conditions homogènes, c'est-à-dire que le catalyseur est difficilement voire impossible à récupérer à la fin de la réaction. Ceci a pour effet de diminuer l'économie d'atomes. Une avancée considérable serait donc de pouvoir utiliser ces catalyseurs en conditions hétérogènes en les greffant sur un support tel que des matériaux à base de graphène. C'est cela que l'on se propose de faire durant ces travaux de thèse.

## 4. Matériaux à base de graphène

### 4.1. Brève histoire du graphène

Le mot « graphène » est apparu pour la première fois en 1987<sup>60</sup> pour décrire des monocouches de graphite. Le graphène est un nanomatériau bidimensionnel composé de monocouches d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  agencés sous forme de nid d'abeilles. Il représente la structure de construction des matériaux graphitiques (Figure 15) : fullerène (0D),

nanotubes de carbone (1D) et le graphite (3D).



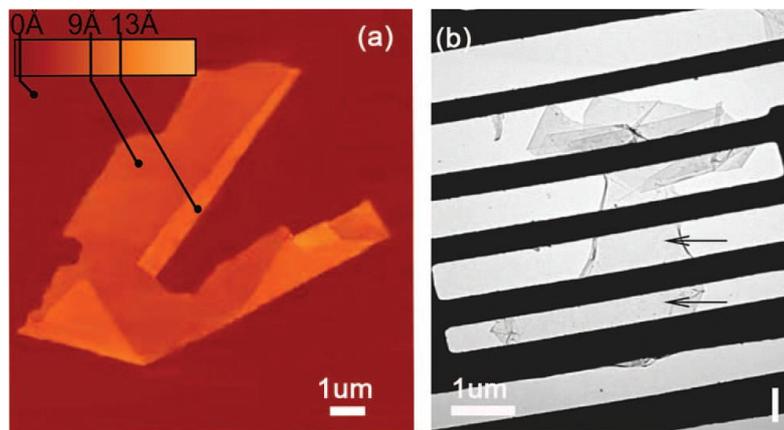
*Figure 15 : Structures de matériaux graphitiques. De gauche à droite: nanotube de carbone, fullerène, graphène.*

En 1855, l'anglais Benjamin Brodie<sup>61</sup>, prépare une structure hautement lamellaire en réduisant de l'oxyde de graphite. Il fait réagir du graphite avec du chlorate de potassium et de l'acide nitrique. De cette réaction résulte une suspension cristalline d'oxyde de graphène qui a ensuite été tissé dans du papier. La première étude sur les propriétés de ce graphène est publiée en 1919 par Kohlschutter et Haenni.<sup>62</sup>

En 1948, Ruess et Vogt<sup>63</sup> enregistrent la première image par microscopie électronique en transmission (MET) d'un graphène multicouches. Puis, en 1960,<sup>64</sup> Ubbelohde et Lewis isolent un feuillet de graphène monoatomique. En 1962,<sup>65</sup> Hanns-Peter Boehm et al. isolent et identifient des monocouches de graphène par microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction des rayons X (DRX). En 1969, ils mettent au point un nouveau modèle structural de l'oxyde de graphite.<sup>66</sup> C'est aussi Boehm qui a rédigé le rapport IUPAC qui définit formellement le graphène en 1994. L'image TEM enregistrée par Boehm est restée la meilleure observation pendant près de 40 ans.

Pourtant, la plupart des publications scientifiques suggèrent que ce n'est qu'en 2004 qu'un feuillet de graphène a été isolé pour la première fois<sup>67</sup> par André Geim et Konstantin Novoselov. Novoselov et Geim sont tout de même les premiers à avoir étudié les propriétés du graphène sous sa forme **monofeuillet**. Ils se sont vu attribuer le Prix Nobel de physique en 2010. Ils réussissent l'exploit d'isoler un feuillet de graphène de la manière la plus simple possible en exfoliant « mécaniquement » des flocons de graphite avec un simple ruban de

Scotch (Figure 16).



**Figure 16:** Le tout premier flocon de graphène produit par exfoliation mécanique.<sup>67</sup> (a) Image obtenue avec un microscope à force atomique (AFM) ; (b) Image obtenue avec un microscope à transmission électronique (TEM) d'un film de graphène.

Entre 1960 et 2000, la recherche autour du graphène s'est développée lentement mais sûrement. La plupart des études se focalisaient sur sa synthèse tandis que d'autres s'intéressaient à l'étude de ses propriétés, notamment électriques, qui étaient déjà considérées comme extraordinaires.

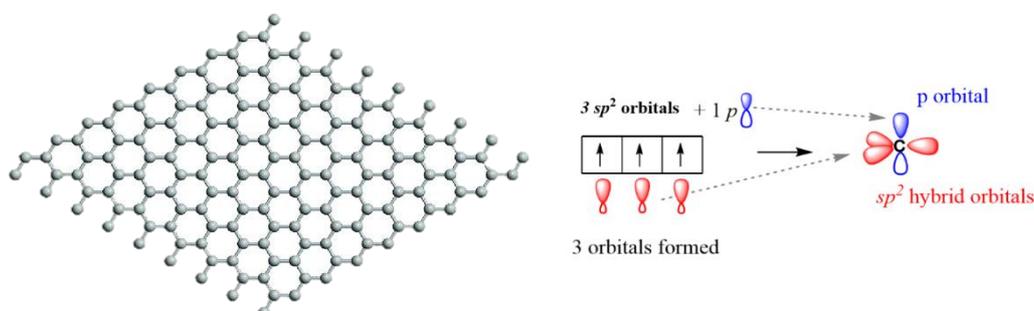
#### 4.2. Structure et propriétés du graphène

Les couches de graphite simples, doubles et triples constituent respectivement du graphène monocouche, bicouche et triple couche. Au sein du graphène, la distance des liaisons C-C est de 0.142 nm avec un espace entre les différentes couches de 0.33 nm. Sa réactivité et ses propriétés électroniques dépendent cependant du nombre de couches qui le compose et varient en fonction de la position relative des atomes de ces différentes couches.

Afin de pouvoir utiliser le graphène et ses dérivés comme support, le meilleur candidat reste le graphène mono-couche. Les paragraphes suivants vont donc être consacrés à ce type de graphène.

Sous sa forme la plus pure, le graphène (G) est formé d'une seule couche bidimensionnelle d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , disposés de manière hexagonale (Figure 17). Il possède des liaisons  $\pi$  conjuguées sur une longue distance, ce qui lui confère une haute stabilité chimique mais aussi une très bonne conductivité des électrons. C'est ce même réseau de liaisons  $\pi$  qui est responsable de sa complexation avec différentes espèces chimiques via des interactions  $\pi$ - $\pi$  ou via des processus de transfert d'électrons.

Comme illustré dans la Figure 17, chaque atome de carbone forme trois liaisons  $\sigma$  avec trois atomes de carbone adjacents, constituant ainsi le squelette hexagonal rigide propre au graphène. Il reste une orbitale p, perpendiculaire au plan, avec un électron formant une liaison  $\pi$ , qui permet de contrôler la communication entre les différentes couches de graphène.



*Figure 17 : Illustration de la structure du graphène pur et schéma représentatif des orbitales C hybridées  $sp^2$ .*

Le graphène mono-couche est un matériau flexible et très léger ( $0.77\text{kg/m}^2$ ). Ce matériau est transparent à la lumière visible à 90% mais tellement dense que pas même le plus petit atome d'hélium ne peut le traverser. Il conduit l'électricité de manière aussi efficace que le cuivre et dépasse tous les autres matériaux quand il s'agit de transfert de chaleur. Ce matériau est considéré comme le plus fin jamais décrit mais aussi le plus résistant (200 fois plus résistant que l'acier), et sa surface spécifique théorique est d'environ  $2630\text{ m}^2\text{ cm}^{-1}$ , ce qui en fait un **excellent support**.<sup>68</sup> Ces propriétés ouvrent ainsi la voie à une **chimie supramoléculaire** en solution et sur surface solide.<sup>69</sup> C'est donc cette propriété-là qui nous intéresse.

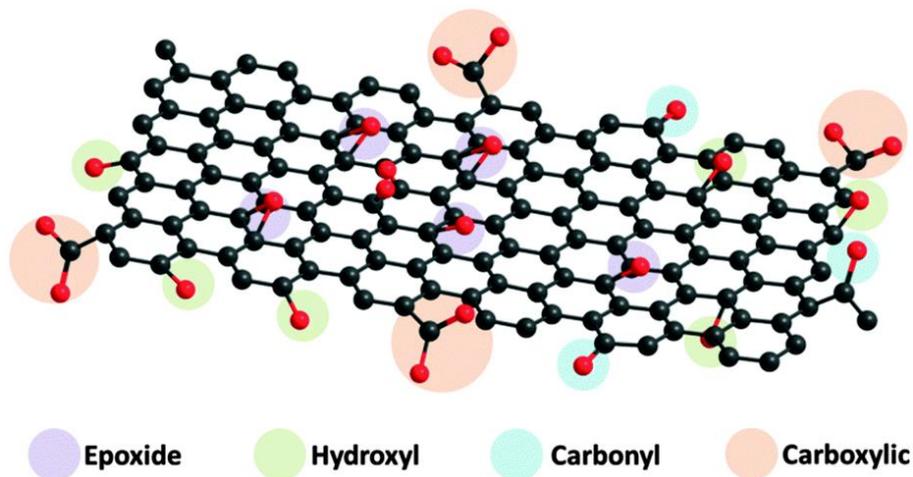
### 4.3. Matériaux à base de graphène (G-mats)

Le graphène pur (G) est insoluble dans les solvants organiques et forme des agrégats en solution aqueuse. De plus, sa production est coûteuse et ne permet d'obtenir que de petites quantités. La fonctionnalisation chimique du graphène est une solution efficace qui permet d'obtenir un graphène plus soluble et qui permet donc son utilisation à des fins plus pratiques. De ce fait, plusieurs matériaux à base de graphène ou « G-mat » ont été développés. Ils seront présentés dans la partie qui suit.

#### a. Oxyde de graphène (GO)

L'oxyde de graphène (GO) est la forme oxydée du graphène. Il est issu de l'oxydation du

graphite puis de son exfoliation. Tout comme le graphène, il est composé d'une monocouche d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  mais il contient aussi des atomes de carbone hybridés  $sp^3$  qui portent des groupements oxygénés : des hydroxyles et des époxydes sur la surface plane ainsi que des carboxyles et d'autres groupements carbonyles (aldéhydes et cétones) sur les bords (Figure 18). Cette perturbation dans la délocalisation du système  $\pi$  rend le GO isolant contrairement au graphène. Cette richesse en groupements oxygénés lui permet donc d'être **plus soluble dans les solvants organiques** mais surtout dans l'eau, un solvant de choix quand il s'agit de travailler avec du GO.



*Figure 18 : Structure et composition de l'oxyde de graphène (GO).*

En plus d'augmenter la solubilité, la présence de groupements oxygénés permet de **facilement fonctionnaliser la surface du matériau**. En effet, plusieurs réactions chimiques peuvent être envisagées afin de décorer la surface du GO et d'y introduire d'autres fonctionnalités : les groupements hydroxyles et carboxyles peuvent réagir avec des groupements isocyanates,<sup>70</sup> les acides carboxyliques peuvent être estérifiés<sup>71</sup> et les époxydes peuvent être fonctionnalisés par ouverture de cycle avec des groupements aminés.<sup>72</sup>

Un des désavantages du GO est qu'il est plus sensible aux températures élevées par rapport au graphène (G). En effet, chauffer du GO en présence d'oxygène même à des températures douces peut mener à sa décomposition.<sup>73</sup> Le GO ne doit donc être utilisé que pour des réactions à basses températures. Néanmoins, sa production est plus rapide, plus facile et moins coûteuse que celle du graphène pur.

### b. Oxyde de graphène réduit (rGO)

L'oxyde de graphène réduit (rGO) est un autre dérivé du graphène. Issu de la réduction incomplète de l'oxyde de graphène (rGO), c'est le matériau qui se rapproche le plus du graphène pur en termes de propriétés notamment pour ce qui est de la conductivité électronique et de la stabilité thermique. La réduction étant incomplète, le rGO contient de l'oxygène résiduel sous forme d'époxydes et de carboxyles (Figure 19)<sup>74</sup>. Ceci assure la bonne solubilité du rGO dans de nombreux solvants et en particulier en solution aqueuse. En effet, la présence des groupements carboxyles fait que le rGO est chargé négativement quand il se trouve à pH neutre, le rendant donc plus stable dans ces conditions. Cependant, il précipite dès que les valeurs du pH deviennent trop faibles.<sup>75</sup> En plus des groupements oxygénés, il peut exister des défauts sur la surface du rGO, notamment des trous au sein de la structure hexagonale.

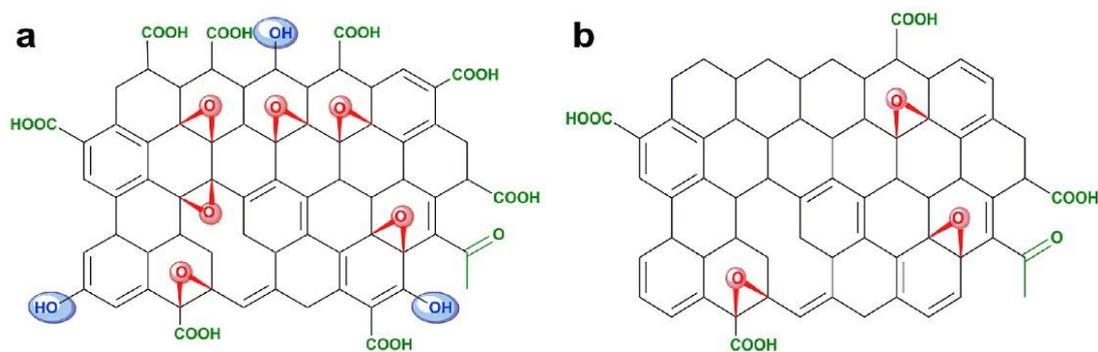


Figure 19 : (a) Structure de l'oxyde de graphène (GO), (b) Oxyde de graphène réduit (rGO) qui en résulte.<sup>71</sup>

Malgré cela, le rGO reste une excellente alternative au graphène (G) car sa production est beaucoup plus accessible d'un point de vue technique mais aussi en termes de quantité.

### 4.4. Techniques de synthèse du graphène

Plusieurs techniques de synthèse de ce matériau ont été développées, allant de la top-down (exfoliation mécanique, exfoliation chimique) à la bottom-up (dépôt de vapeurs chimiques (CVD), croissance épitaxiale sur une surface de silicium). Chaque méthode produit une qualité différente de graphène. Le diagramme ci-dessous résume les différentes techniques développées (Figure 20).<sup>76</sup>

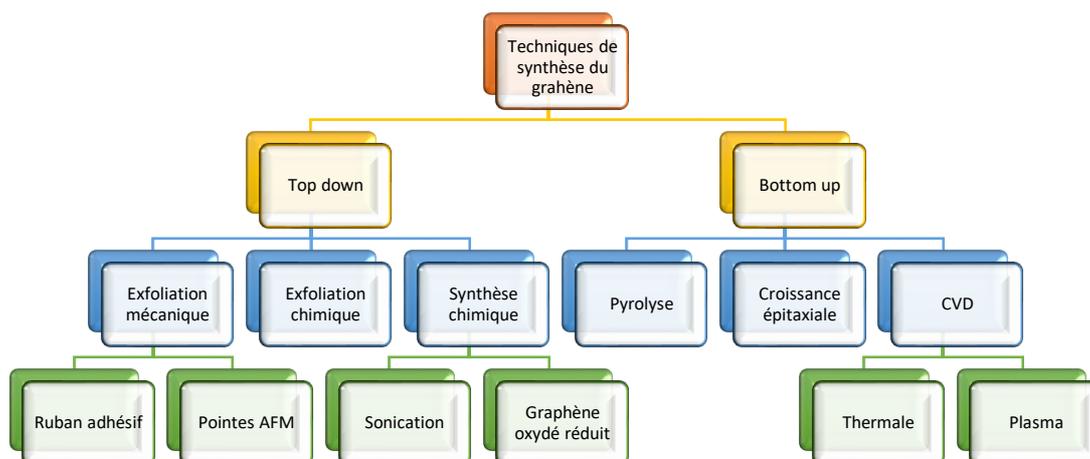


Figure 20 : Diagramme des techniques de synthèse du graphène.<sup>76</sup> CVD = chemical vapour deposition.

#### 4.5. Applications du graphène

Depuis sa découverte, plusieurs domaines d'application ont vu le graphène comme un matériau de prédilection surtout depuis l'avènement des technologies vertes. Ses propriétés mécaniques, électroniques, magnétiques et optiques ont permis le développement et la commercialisation de solutions innovantes dans de nombreux secteurs. On peut par exemple citer le développement de dispositifs ultra-haute fréquence à base de graphène pour des applications en photonique et en électronique. Le graphène a aussi été employé en tant qu'anode pour des batteries lithium<sup>77</sup> ou des supercondensateurs.<sup>78</sup>

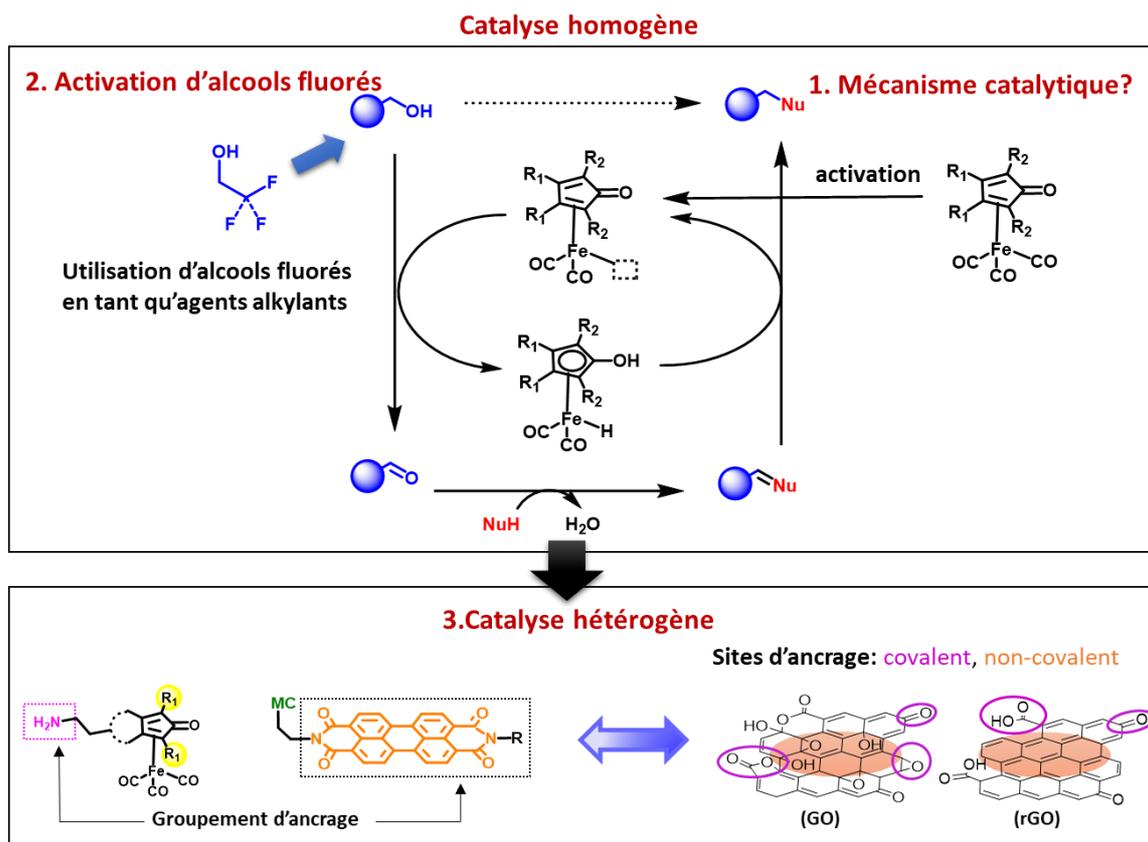
En catalyse, les G-mats sont employés comme **carbocatalyseurs** notamment pour les réactions d'oxydation d'alcools et d'alcènes en aldéhydes et cétones respectifs mais aussi pour l'hydratation d'alcynes. Ces réactions sont surtout observées avec du GO ou du rGO du fait de la présence de groupements oxygénés à leur surface qui ont un pouvoir oxydant.

En raison de leur large surface spécifique qui améliore la dispersion des métaux catalytiques et de leur stabilité chimique, les G-mats sont **considérés comme d'excellents supports**, en particulier pour les nanoparticules.<sup>79</sup>

#### 5. Présentation du projet de la thèse

La *N*-alkylation d'amines avec des alcools constitue un excellent moyen d'accéder à des composés d'intérêt pharmaceutique de manière plus durable. Ce domaine de catalyse est

désormais largement dominé par l'emploi de **complexes moléculaires en phase homogène** dont le mécanisme proposé se base sur l'auto-transfert d'hydrogène. Parmi les deux grandes familles de catalyseurs à base de fer qui ont été développées, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux catalyseurs de type fer(cyclopentadiénone). Comparés aux complexes pinces, ces catalyseurs présentent plusieurs avantages : stabilité à l'air et synthèse aisée en peu d'étapes. Ces catalyseurs sont efficaces mais plusieurs défis restent à relever. Le principal problème en termes de substrats concerne l'utilisation d'alcools primaires portant des groupements électro-attracteurs mais aussi les alcools secondaires qui sont intrinsèquement plus difficile à déshydrogéner. Ceci met en évidence la présence d'une barrière énergétique élevée au sein d'au moins une étape du cycle catalytique, limitant fortement l'application de ces complexes pour débloquent de nouvelles réactivités. De plus, ces catalyseurs moléculaires opèrent en conditions homogènes rendant leur recyclage difficile et diminuant l'économie d'atomes du procédé dans son ensemble. Par ailleurs, les catalyseurs moléculaires (CM) nécessitent souvent l'usage de températures élevées et/ou d'additifs non désirés. Les réactions sont le plus souvent effectuées à reflux du solvant ou dans des réacteurs clos pour des temps de réactions pouvant atteindre des jours. Le développement de catalyseurs efficaces pouvant opérer en conditions plus douces reste un défi à relever. Les travaux de cette thèse sont donc divisés en plusieurs objectifs afin de pouvoir relever ces défis (Figure 21).



*Figure 21 : Représentation schématique des objectifs de la thèse.*

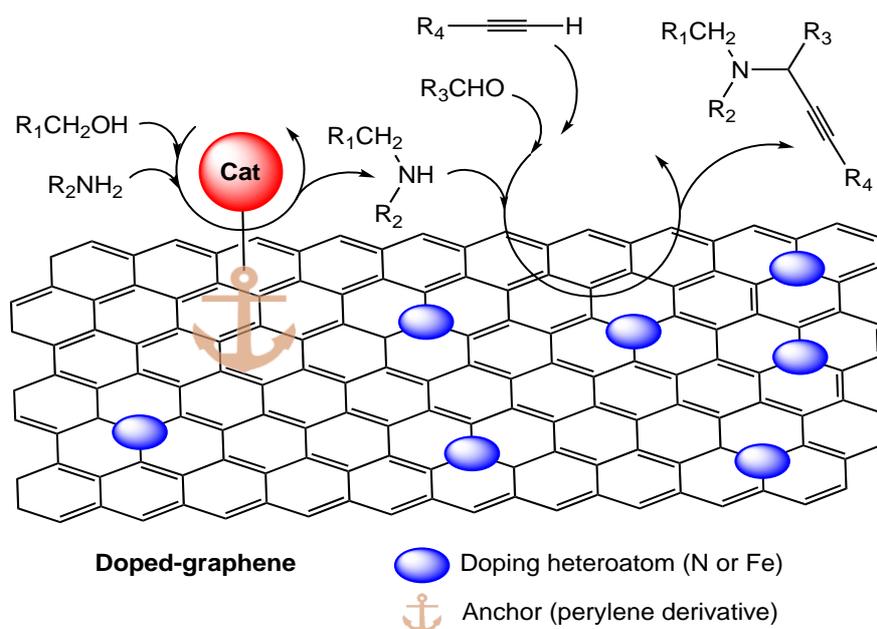
Dans un premier temps, une étude mécanistique approfondie sur le fonctionnement des complexes moléculaires connus de fer(cyclopentadiénon)tricarbonyle sera menée. Celle-ci nous permettra de mieux comprendre le fonctionnement de ces réactions et de mettre en lumière les espèces mises en jeu. De plus, cette étude aidera à comprendre comment améliorer les propriétés catalytiques de ces complexes sur les bases d'une réflexion rationnelle.

Dans un second temps, cette même stratégie sera appliquée dans le développement d'un nouveau procédé multi-catalytique pour la synthèse de composés pharmaceutiques fluorés. La réaction consistera à alkyler des cétones avec des alcools fluorés via une stratégie HAT. Ce serait le premier procédé à permettre de synthétiser ce type de composés de manière plus durable. Cette partie est en collaboration avec le Dr Adrien Quintard (iSm2, Aix-Marseille Université).

Enfin, le greffage des complexes de fer sur une surface de graphène sera envisagé. En effet, un des désavantages de ces catalyseurs est qu'ils agissent de manière homogène, rendant leur réutilisation impossible. Le but de cette partie est de développer des complexes moléculaires

possédant un groupe d'ancrage permettant leur greffage sur des matériaux de type graphène. Plusieurs types de greffage seront envisagés : covalent et supramoléculaire. Ceci permettrait de développer une **version hétérogène** et donc **recyclable** du catalyseur.

Une perspective sur le plus long terme serait d'utiliser le graphène en tant que support mais aussi en tant que co-catalyseur pour des réactions de couplage A3 (amines, aldéhydes et alcynes). Ces couplages permettent d'obtenir des propargylamines qui constituent un substrat de départ d'intérêt dans plusieurs domaines de la chimie organique. Ceci est dû à leur structure unique : leur groupement amine est situé en position  $\beta$  d'une fonction alcyne, ce qui leur permet d'agir à la fois en tant qu'électrophile mais aussi en tant que source d'électrons dans les réactions nucléophiles.<sup>80</sup> Des propargylamines telles que la rasagiline<sup>81</sup> et la pargyline<sup>82</sup> ont même trouvé des applications directes dans le traitement de maladies neurodégénératives telles que Parkinson et Alzheimer.



*Figure 22 : Schématisation du catalyseur hybride final avec l'immobilisation du complexe de Fer sur la surface de graphène.*

L'objectif final serait donc de former un catalyseur hybride capable d'effectuer des réactions tandem (Figure 22). L'amine synthétisée au cours de la réaction de *N*-alkylation se retrouve alors engagée dans un second cycle catalytique et est transformée en propargylamine. Ce système hybride nous permettrait d'effectuer plusieurs transformations à haute économie d'atomes, dans le même milieu afin de produire des molécules d'intérêts, et pourrait, *in fine*, être appliqué à l'échelle industrielle.

## 6. Références bibliographiques

- (1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, 1998.
- (2) Katsuki, T.; Sharpless, K. B. The First Practical Method for Asymmetric Epoxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (18), 5974–5976. <https://doi.org/10.1021/ja00538a077>.
- (3) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D.; Weinkauff, D. J. Asymmetric Hydrogenation with a Complex of Rhodium and a Chiral Bisphosphine. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (9), 2567–2568. <https://doi.org/10.1021/ja00842a058>.
- (4) Noyori, R.; Ohkuma, T.; Kitamura, M.; Takaya, H.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S. Asymmetric Hydrogenation of .Beta.-Keto Carboxylic Esters. A Practical, Purely Chemical Access to .Beta.-Hydroxy Esters in High Enantiomeric Purity. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (19), 5856–5858. <https://doi.org/10.1021/ja00253a051>.
- (5) Heck, R. F.; Nolley, J. P. Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides. *J. Org. Chem.* **1972**, *37* (14), 2320–2322. <https://doi.org/10.1021/jo00979a024>.
- (6) Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N. Selective Carbon-Carbon Bond Formation via Transition Metal Catalysis. 3. A Highly Selective Synthesis of Unsymmetrical Biaryls and Diarylmethanes by the Nickel- or Palladium-Catalyzed Reaction of Aryl- and Benzylzinc Derivatives with Aryl Halides. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (10), 1821–1823. <https://doi.org/10.1021/jo00430a041>.
- (7) Miyaura, N.; Suzuki, A. Stereoselective Synthesis of Arylated (E)-Alkenes by the Reaction of Alk-1-Enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, No. 19, 866–867. <https://doi.org/10.1039/C39790000866>.
- (8) Hayashi, Y. Pot Economy and One-Pot Synthesis. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (2), 866–880. <https://doi.org/10.1039/C5SC02913A>.
- (9) Lohr, T. L.; Marks, T. J. Orthogonal Tandem Catalysis. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (6), 477–482. <https://doi.org/10.1038/nchem.2262>.
- (10) Tietze, L. F. Domino Reactions in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (1), 115–136. <https://doi.org/10.1021/cr950027e>.
- (11) Burnett, R. L.; Hughes, T. R. Mechanism and Poisoning of the Molecular Redistribution Reaction of Alkanes with a Dual-Functional Catalyst System. *J. Catal.* **1973**, *31* (1), 55–64.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90270-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90270-4).

(12) Haibach, M. C.; Kundu, S.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. Alkane Metathesis by Tandem Alkane-Dehydrogenation–Olefin-Metathesis Catalysis and Related Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (6), 947–958. <https://doi.org/10.1021/ar3000713>.

(13) Louie, J.; Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. Tandem Catalysis: The Sequential Mediation of Olefin Metathesis, Hydrogenation, and Hydrogen Transfer with Single-Component Ru Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (45), 11312–11313. <https://doi.org/10.1021/ja016431e>.

(14) Børsting, P.; Nielsen, P. Tandem Ring-Closing Metathesis and Hydrogenation towards Cyclic Dinucleotides. *Chem. Commun.* **2002**, *0* (18), 2140–2141. <https://doi.org/10.1039/B206560F>.

(15) Kool, E. T. Preorganization of DNA: Design Principles for Improving Nucleic Acid Recognition by Synthetic Oligonucleotides. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (5), 1473–1488. <https://doi.org/10.1021/cr9603791>.

(16) Ishikawa, H.; Suzuki, T.; Hayashi, Y. High-Yielding Synthesis of the Anti-Influenza Neuramidase Inhibitor (–)-Oseltamivir by Three “One-Pot” Operations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (7), 1304–1307. <https://doi.org/10.1002/anie.200804883>.

(17) Abrecht, S.; Harrington, P.; Iding, H.; Karpf, M.; Trussardi, R.; Wirz, B.; Zutter, U. The Synthetic Development of the Anti-Influenza Neuraminidase Inhibitor Oseltamivir Phosphate (Tamiflu®): A Challenge for Synthesis & Process Research. *Chim. Int. J. Chem.* **2004**, *58* (9), 621–629. <https://doi.org/DOI: 10.2533/000942904777677605>.

(18) Nugent, T. C. *Chiral Amine Synthesis: Methods, Developments and Applications*; John Wiley & Sons, 2010.

(19) Banks, W. A. Characteristics of Compounds That Cross the Blood-Brain Barrier. *BMC Neurol.* **2009**, *9* (1), S3. <https://doi.org/10.1186/1471-2377-9-S1-S3>.

(20) Barta, K.; Ford, P. C. Catalytic Conversion of Nonfood Woody Biomass Solids to Organic Liquids. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (5), 1503–1512. <https://doi.org/10.1021/ar4002894>.

(21) Winans, C. F.; Adkins, H. THE ALKYLATION OF AMINES AS CATALYZED BY NICKEL. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (1), 306–312. <https://doi.org/10.1021/ja01340a046>.

(22) Grigg, R.; Mitchell, T. R. B.; Sutthivaiyakit, S.; Tongpenyai, N. Transition Metal-Catalysed N-Alkylation of Amines by Alcohols. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, No. 12, 611–612. <https://doi.org/10.1039/C39810000611>.

- (23) Fujita, K.; Yamamoto, K.; Yamaguchi, R. Oxidative Cyclization of Amino Alcohols Catalyzed by a Cp\*Ir Complex. Synthesis of Indoles, 1,2,3,4-Tetrahydroquinolines, and 2,3,4,5-Tetrahydro-1-Benzazepine. *Org. Lett.* **2002**, *4* (16), 2691–2694. <https://doi.org/10.1021/ol026200s>.
- (24) Fujita, K.; Enoki, Y.; Yamaguchi, R. Cp\*Ir-Catalyzed N-Alkylation of Amines with Alcohols. A Versatile and Atom Economical Method for the Synthesis of Amines. *Tetrahedron* **2008**, *64* (8), 1943–1954. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.11.083>.
- (25) Saidi, O.; Blacker, A. J.; Farah, M. M.; Marsden, S. P.; Williams, J. M. J. Iridium-Catalysed Amine Alkylation with Alcohols in Water. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (9), 1541–1543. <https://doi.org/10.1039/B923083A>.
- (26) Bähn, S.; Imm, S.; Mevius, K.; Neubert, L.; Tillack, A.; Williams, J. M. J.; Beller, M. Selective Ruthenium-Catalyzed N-Alkylation of Indoles by Using Alcohols. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (12), 3590–3593. <https://doi.org/10.1002/chem.200903144>.
- (27) Shimizu, K.; Nishimura, M.; Satsuma, A.  $\gamma$ -Alumina-Supported Silver Cluster for N-Benzoylation of Anilines with Alcohols. *ChemCatChem* **2009**, *1* (4), 497–503. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900209>.
- (28) Ishida, T.; Kawakita, N.; Akita, T.; Haruta, M. One-Pot N-Alkylation of Primary Amines to Secondary Amines by Gold Clusters Supported on Porous Coordination Polymers. *Gold Bull.* **2009**, *42* (4), 267–274. <https://doi.org/10.1007/BF03214948>.
- (29) Zhang, Y.; Qi, X.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. Palladium Catalyzed N-Alkylation of Amines with Alcohols. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (12), 1334–1338. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.01.059>.
- (30) Yan, T.; Feringa, B. L.; Barta, K. Iron Catalysed Direct Alkylation of Amines with Alcohols. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5602. <https://doi.org/10.1038/ncomms6602>.
- (31) Rösler, S.; Ertl, M.; Irrgang, T.; Kempe, R. Cobalt-Catalyzed Alkylation of Aromatic Amines by Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (50), 15046–15050. <https://doi.org/10.1002/anie.201507955>.
- (32) Mukherjee, A.; Nerush, A.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Ben David, Y.; Espinosa Jalapa, N. A.; Milstein, D. Manganese-Catalyzed Environmentally Benign Dehydrogenative Coupling of Alcohols and Amines to Form Aldimines and H<sub>2</sub>: A Catalytic and Mechanistic Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (13), 4298–4301. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13519>.
- (33) Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L. Iron-Catalyzed Reactions in Organic Synthesis.

- Chem. Rev.* **2004**, *104* (12), 6217–6254. <https://doi.org/10.1021/cr040664h>.
- (34) Hans Wedepohl, K. The Composition of the Continental Crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59* (7), 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2).
- (35) *LBMA Precious Metal Prices*. LBMA. <https://www.lbma.org.uk/prices-and-data/precious-metal-prices> (accessed 2021-12-08).
- (36) Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1994. [https://doi.org/10/BioinCh\\_chapter9.pdf](https://doi.org/10/BioinCh_chapter9.pdf).
- (37) Guideline-Specification-Limits-Residues-Metal-Catalysts-Metal-Reagents\_en.Pdf.
- (38) Bauer, I.; Knölker, H.-J. Iron Catalysis in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (9), 3170–3387. <https://doi.org/10.1021/cr500425u>.
- (39) El-Sepelgy, O.; Brzozowska, A.; Azofra, L. M.; Jang, Y. K.; Cavallo, L.; Rueping, M. Experimental and Computational Study of an Unexpected Iron-Catalyzed Carboetherification by Cooperative Metal and Ligand Substrate Interaction and Proton Shuttling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (47), 14863–14867. <https://doi.org/10.1002/anie.201708240>.
- (40) Chirik, P. J.; Wieghardt, K. Radical Ligands Confer Nobility on Base-Metal Catalysts. *Science* **2010**, *327* (5967), 794–795. <https://doi.org/10.1126/science.1183281>.
- (41) Moulin, S.; Dentel, H.; Pagnoux-Ozherelyeva, A.; Gaillard, S.; Poater, A.; Cavallo, L.; Lohier, J.-F.; Renaud, J.-L. Bifunctional (Cyclopentadienone)Iron–Tricarbonyl Complexes: Synthesis, Computational Studies and Application in Reductive Amination. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (52), 17881–17890. <https://doi.org/10.1002/chem.201302432>.
- (42) Thai, T.-T.; Mérel, D. S.; Poater, A.; Gaillard, S.; Renaud, J.-L. Highly Active Phosphine-Free Bifunctional Iron Complex for Hydrogenation of Bicarbonate and Reductive Amination. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (19), 7066–7070. <https://doi.org/10.1002/chem.201500720>.
- (43) Flynn, S. R.; Wass, D. F. Transition Metal Frustrated Lewis Pairs. *ACS Catal.* **2013**, *3* (11), 2574–2581. <https://doi.org/10.1021/cs400754w>.
- (44) Albrecht, M.; van Koten, G. Platinum Group Organometallics Based on “Pincer” Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (20), 3750–3781. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011015\)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011015)40:20<3750::AID-ANIE3750>3.0.CO;2-6).
- (45) Noyori, R.; Ohkuma, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (1), 40–73. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010105\)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010105)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5).

- (46) Casey, C. P.; Guan, H. An Efficient and Chemoselective Iron Catalyst for the Hydrogenation of Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (18), 5816–5817. <https://doi.org/10.1021/ja071159f>.
- (47) Funk, T. W.; Mahoney, A. R.; Sponenburg, R. A.; Zimmerman, K. P.; Kim, D. K.; Harrison, E. E. Synthesis and Catalytic Activity of (3,4-Diphenylcyclopentadienone)Iron Tricarbonyl Compounds in Transfer Hydrogenations and Dehydrogenations. *Organometallics* **2018**, *37* (7), 1133–1140. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00037>.
- (48) Pagnoux-Ozherelyeva, A.; Pannetier, N.; Mbaye, M. D.; Gaillard, S.; Renaud, J.-L. Knölker's Iron Complex: An Efficient In Situ Generated Catalyst for Reductive Amination of Alkyl Aldehydes and Amines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (20), 4976–4980. <https://doi.org/10.1002/anie.201201360>.
- (49) Seck, C.; Mbaye, M. D.; Coufourier, S.; Lator, A.; Lohier, J.-F.; Poater, A.; Ward, T. R.; Gaillard, S.; Renaud, J.-L. Alkylation of Ketones Catalyzed by Bifunctional Iron Complexes: From Mechanistic Understanding to Application. *ChemCatChem* **2017**, *9* (23), 4410–4416. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701241>.
- (50) Coleman, M. G.; Brown, A. N.; Bolton, B. A.; Guan, H. Iron-Catalyzed Oppenauer-Type Oxidation of Alcohols. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352* (6), 967–970. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900896>.
- (51) Emayavaramban, B.; Sen, M.; Sundararaju, B. Iron-Catalyzed Sustainable Synthesis of Pyrrole. *Org. Lett.* **2017**, *19* (1), 6–9. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b02819>.
- (52) Elangovan, S.; Quintero-Duque, S.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Norel, L.; Darcel, C.; Sortais, J.-B. Knölker-Type Iron Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Characterization, and Catalytic Dehydration of Primary Amides. *Organometallics* **2015**, *34* (18), 4521–4528. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00553>.
- (53) Quintard, A.; Constantieux, T.; Rodriguez, J. An Iron/Amine-Catalyzed Cascade Process for the Enantioselective Functionalization of Allylic Alcohols. *Angew Chem Int Ed* **2013**, *52*, 12883.
- (54) Gajewski, P.; Renom-Carrasco, M.; Facchini, S. V.; Pignataro, L.; Lefort, L.; de Vries, J. G.; Ferraccioli, R.; Forni, A.; Piarulli, U.; Gennari, C. Chiral (Cyclopentadienone)Iron Complexes for the Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Ketones. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (9), 1887–1893. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500146>.
- (55) Casey, C. P.; Guan, H. Cyclopentadienone Iron Alcohol Complexes: Synthesis, Reactivity,

and Implications for the Mechanism of Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (7), 2499–2507. <https://doi.org/10.1021/ja808683z>.

(56) Yan, T.; Feringa, B. L.; Barta, K. Benzylamines via Iron-Catalyzed Direct Amination of Benzyl Alcohols. *ACS Catal.* **2016**, *6* (1), 381–388. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02160>.

(57) Rawlings, A. J.; Diorazio, L. J.; Wills, M. C–N Bond Formation between Alcohols and Amines Using an Iron Cyclopentadienone Catalyst. *Org. Lett.* **2015**, *17* (5), 1086–1089. <https://doi.org/10.1021/ol503587n>.

(58) Brown, T. J.; Cumbes, M.; Diorazio, L. J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. Use of (Cyclopentadienone)Iron Tricarbonyl Complexes for C–N Bond Formation Reactions between Amines and Alcohols. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (19), 10489–10503. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01990>.

(59) Bai, X.; Aiolfi, F.; Cettolin, M.; Piarulli, U.; Corso, A. D.; Pignataro, L.; Gennari, C. Hydrogen-Borrowing Amination of Secondary Alcohols Promoted by a (Cyclopentadienone)Iron Complex. *Synthesis* **2019**, *51* (18), 3545–3555. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1690101>.

(60) Mouras, S.; A., H.; Djurado, D.; Cousseins, J. Synthesis of First Stage Graphite Intercalation Compounds with Fluorides. *Inorg. Chem. Rev.* **1987**, *24*, 572–582. [https://doi.org/10.1016/0022-1139\(87\)95120-7](https://doi.org/10.1016/0022-1139(87)95120-7).

(61) Brodie, M. B. C. Note Sur Un Nouveau Procédé Pour La Purification et La Désagrégation Du Graphite. *Annales de Chimie Physique*. 1855, pp 351–353.

(62) Kohlschütter, V.; Haenni, P. Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1919**, *105* (1), 121–144. <https://doi.org/10.1002/zaac.19191050109>.

(63) Ruess, G.; Vogt, F. Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **1948**, *78* (3), 222–242. <https://doi.org/10.1007/BF01141527>.

(64) Ubbelohde, A. R.; Lewis, F. A. *Graphite and Its Crystal Compounds*; Clarendon Press, 1960.

(65) Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G.; Hofmann, U. SURFACE PROPERTIES OF EXTREMELY THIN GRAPHITE LAMELLAE. In *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*; Pergamon, 1962; pp 73–80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009707-7.50013-3>.

(66) Scholz, W.; Boehm, H. P. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur

Struktur des Graphitoxids. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 369 (3–6), 327–340.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322>.

(67) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306 (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.

(68) Peigney, A.; Laurent, Ch.; Flahaut, E.; Bacsa, R. R.; Rousset, A. Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2001**, 39 (4), 507–514.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X).

(69) Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (1), 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.

(70) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-Treated Graphene Oxide Nanoplatelets. *Carbon* **2006**, 44 (15), 3342–3347.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.004>.

(71) Cano, M.; Khan, U.; Sainsbury, T.; O'Neill, A.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Coleman, J. N. Improving the Mechanical Properties of Graphene Oxide Based Materials by Covalent Attachment of Polymer Chains. *Carbon* **2013**, 52, 363–371.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.046>.

(72) Vacchi, I. A.; Spinato, C.; Raya, J.; Bianco, A.; Ménard-Moyon, C. Chemical Reactivity of Graphene Oxide towards Amines Elucidated by Solid-State NMR. *Nanoscale* **2016**, 8 (28), 13714–13721. <https://doi.org/10.1039/C6NR03846H>.

(73) Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (40), 19761–19781.  
<https://doi.org/10.1021/jp2052618>.

(74) Aradhana, R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Comparison of Mechanical, Electrical and Thermal Properties in Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Filled Epoxy Nanocomposite Adhesives. *Polymer* **2018**, 141, 109–123.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.005>.

(75) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (12), 6179–6212. <https://doi.org/10.1021/cr4007347>.

(76) Adetayo, A.; Runsewe, D. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *Open J. Compos. Mater.* **2019**, 9 (2), 207–229.

<https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>.

(77) Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.; Kudo, T.; Honma, I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **2008**, *8* (8), 2277–2282. <https://doi.org/10.1021/nl800957b>.

(78) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.

(79) Zhang, N.; Zhang, Y.; Xu, Y.-J. Recent Progress on Graphene -Based Photocatalysts: Current Status and Future Perspectives. *Nanoscale* **2012**, *4* (19), 5792–5813. <https://doi.org/10.1039/C2NR31480K>.

(80) Lauder, K.; Toscani, A.; Scalacci, N.; Castagnolo, D. Synthesis and Reactivity of Propargylamines in Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (24), 14091–14200. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00343>.

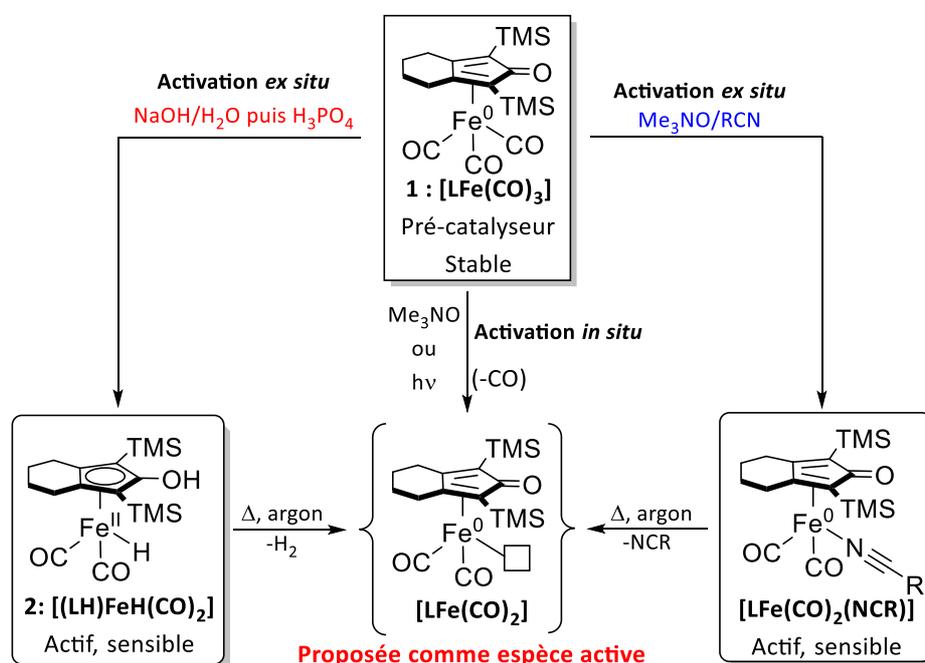
(81) Chen, J. J.; Swope, D. M. Clinical Pharmacology of Rasagiline: A Novel, Second-Generation Propargylamine for the Treatment of Parkinson Disease. *J. Clin. Pharmacol.* **2005**, *45* (8), 878–894. <https://doi.org/10.1177/0091270005277935>.

(82) Langston, J. W.; Irwin, I.; Langston, E. B.; Forno, L. S. Pargyline Prevents MPTP-Induced Parkinsonism in Primates. *Science* **1984**, *225* (4669), 1480–1482. <https://doi.org/10.1126/science.6332378>.

## **Chapitre 2 : Étude de l'activation chimique du complexe [LFe(CO)<sub>3</sub>]**

## 1. Introduction

Les complexes Fe(cyclopentadiénone)tricarbonyle ont reçu une attention particulière due à leur utilisation dans les réactions d'hydrogénation ou de transfert d'hydrogénation, notamment la réaction de *N*-alkylation d'amines avec des alcools. Ceci est due à la facilité de leur synthèse à partir de produits peu chers mais aussi à leur stabilité à l'air et l'humidité. De plus, la coopérativité métal/ligand de ces complexes leur confèrent des propriétés catalytiques uniques. Le plus souvent, c'est le pré-catalyseur qui est introduit en solution avec les réactifs de départ. Le pré-catalyseur  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  peut être activé en employant différentes méthodes: photochimique, chimique et/ou thermique (**Schéma 15**).



**Schéma 15 :** Modes d'activation ex situ et in situ du pré-catalyseur  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . Le complexe entre accolades n'a jamais été isolé.

### 1.1. Mode d'activation photochimique

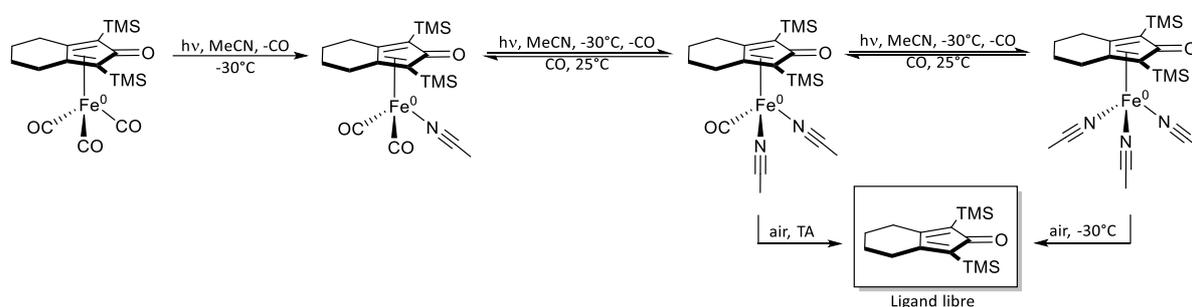
L'irradiation photochimique a été appliquée pour l'étude de deux complexes : le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (**Schéma 16**) et le complexe  $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**Schéma 17**).

En 1999, Knölker<sup>1</sup> applique une irradiation photochimique sur une solution du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  afin d'étudier sa démétallation et la libération du ligand cyclopentadiénone. La réaction est effectuée à  $-30^\circ\text{C}$  dans l'acétonitrile et est suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Ce solvant étant coordonnant, il permet de substituer les ligands CO par des ligands NCMe. À basse température et sous atmosphère inerte, tous les ligands CO finissent par être substitués par

des ligands NCMe pour former le complexe  $[\text{LFe}(\text{NCMe})_3]$ .

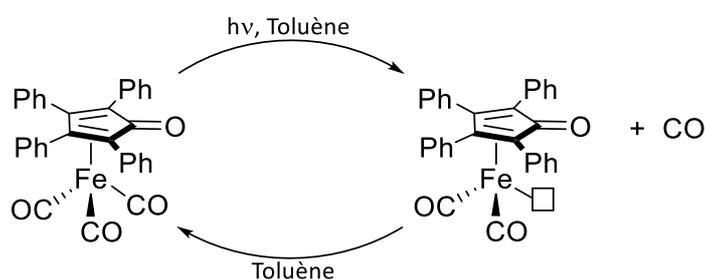
L'exposition de cette solution à l'air, à  $-30^\circ\text{C}$ , conduit à la démétallation du complexe pour obtenir le ligand libre (**Schéma 16**). Knölker et son équipe ont aussi mis en évidence la réversibilité de la coordination des ligands NCMe. En effet, si la réaction est effectuée à température ambiante ou en présence de CO, les ligands NCMe sont substitués par des ligands CO. De plus, le milieu réactionnel étant irradié en continu, les différents complexes  $[\text{LFe}(\text{NCMe})_x]$  ( $x=1-3$ ) formés se retrouvent en mélange : la réaction ne peut être dirigée vers la formation d'un complexe en particulier. Il est important de noter, que dans le cas des études menées par Knölker, l'espèce  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  n'a jamais été observée ni isolée.

En 2018, Lehnherr<sup>2</sup> et son équipe étudient l'activation photochimique d'un complexe



**Schéma 16** : Réactions d'échanges de ligands induites par irradiation lumineuse.

Fer(tétraphénylcyclopentadiénone)tricarbonyle  $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**Schéma 17**) actif pour la catalyse de réactions de cycloisomérisation d'hydroxycalcènes en énoéthers cycliques. Cette fois-ci, les conditions de réaction sont différentes : la réaction est effectuée dans le toluène (solvant non coordonnant), à température ambiante, dans un réacteur clos et l'irradiation s'effectue par intermittence et non en continu.



**Schéma 17** : Décarbonylation photocatalytique réversible du complexe  $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$ .

Cette étude a elle aussi démontré que la décoordination du ligand CO est réversible. En effet, durant l'irradiation, le complexe perd un ligand CO pour former l'espèce  $[\text{L}^{\text{Ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ . Cette dernière n'a pas pu être isolée mais elle a pu être observée *in situ* par RMN-LED, technique développée par Feldmeier et al.,<sup>3</sup> ainsi que par spectroscopie UV-visible. La réaction étant

réalisée en vase clos, le CO décoordonné sature la solution. Il se coordonne aussitôt au métal une fois l'irradiation stoppée. Ainsi, le complexe  $[L^{Ph}Fe(CO)_2]$  n'existe que sous irradiation et se trouve en équilibre avec le complexe  $[L^{Ph}Fe(CO)_3]$  de départ, ce qui a permis sa détection. Cette réversibilité permet de stabiliser le complexe en absence de substrat.

## 1.2. Mode d'activation chimique

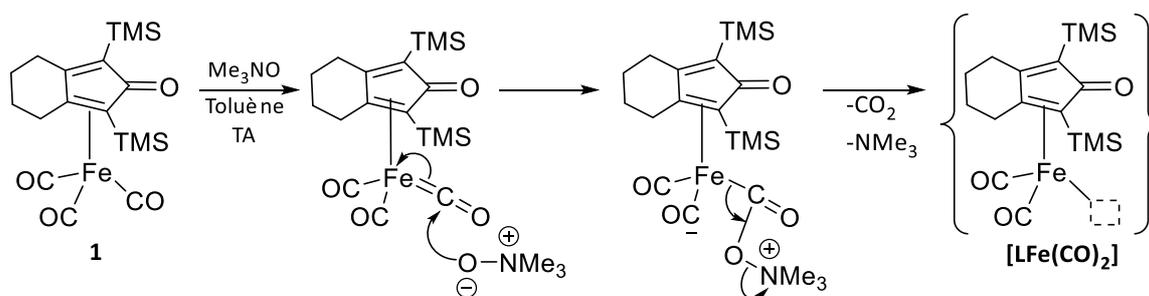
L'activation chimique peut s'effectuer *ex situ* ou *in situ*. L'activation *ex situ* nécessite la génération d'un autre pré-catalyseur : soit le complexe d'hydrure  $[(LH)FeH(CO)_2]$  noté **2**, soit un complexe portant un ligand thermolabile tel que  $[LFe(CO)_2(NCR)]$  (Schéma 15). Ces deux complexes peuvent être activés thermiquement pour former l'espèce  $[LFe(CO)_2]$ . L'activation *in situ*, se fait quant à elle, en présence d'un oxydant comme l'oxyde de triméthylamine.

Le complexe **2** est actif pour les réactions de *N*-alkylation d'amines avec des alcools. Le mécanisme réactionnel proposé suppose que, par chauffage, le complexe hydrure libère du dihydrogène afin de former l'espèce oxydante  $[LFe(CO)_2]$ . Cependant, cette hypothèse n'a jamais été prouvée par des études spectroscopiques. Le complexe **2** peut aussi être utilisé directement dans les réactions d'hydrogénation de carbonyles. Son désavantage est d'être très sensible à l'air et à l'humidité.

L'autre méthode d'activation *ex situ* consiste à passer par un complexe portant un ligand nitrile. Les ligands nitriles étant labiles, les complexes correspondants peuvent être activés thermiquement. Une série de complexes Fe(cyclopentadiénone)dicarbonyle portant différents ligands nitriles a été décrite dans une publication de Funk en 2012.<sup>4</sup> Ces complexes sont actifs pour catalyser des réactions de réduction par transfert d'hydrogène d'aldéhydes et de cétones avec l'isopropanol (le solvant) comme donneur de dihydrogène. Ils se sont aussi montrés efficaces pour catalyser des réactions d'oxydation de type Oppenauer d'alcools secondaires.

Le désavantage de l'activation *ex situ* du complexe est qu'elle nécessite une étape de synthèse supplémentaire. Par ailleurs, les complexes formés sont sensibles à l'air et/ou à la lumière et se dégradent plus rapidement. C'est donc pour ces raisons que l'activation chimique *in situ* reste la méthode la plus utilisée dans la littérature. De plus, l'utilisation d'un activateur chimique tel que  $Me_3NO$  est plus pratique et plus facile à mettre en œuvre car tous les réactifs sont présents dans le milieu réactionnel dès le début de la catalyse.

L'oxyde de triméthylamine agit comme oxydant sur un des ligands CO. Il est proposé que la réaction conduit à la formation du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  accompagné du dégagement de  $\text{NMe}_3$  et  $\text{CO}_2$  (**Schéma 18**). En théorie, si la réaction est quantitative, un seul équivalent d'oxyde de triméthylamine est suffisant pour convertir **1** en  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ . Cependant, des quantités variables de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , entre un et plusieurs équivalents, sont utilisées dans la littérature pour activer **1**.



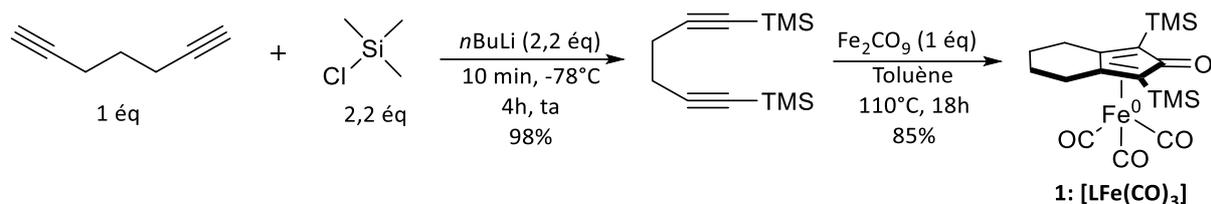
**Schéma 18** : Mécanisme réactionnel de l'activation chimique du pré-catalyseur **1** par  $\text{Me}_3\text{NO}$ .

Nous avons donc cherché à identifier les espèces formées par action d'une quantité variable de  $\text{Me}_3\text{NO}$  sur le pré-catalyseur  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . Le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  se forme-t-il ? En effet, cette espèce postulée n'a jamais été isolée ni caractérisée spectroscopiquement lors de l'activation chimique *in situ*. Est-ce la seule espèce à base de Fer formée ? Par ailleurs, pourquoi la plupart des réactions catalytiques utilisent-elles plus d'un équivalent d'oxydant ? Pour répondre à ces questions, nous avons choisi d'effectuer une étude par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ . Cette technique permet de sonder le fer et d'obtenir des informations quant à son degré d'oxydation et son environnement. Comme exposé ci-dessous, cette étude a été complétée par des calculs DFT et par des études par RMN du  $^{13}\text{C}$ . L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'un article paru dans *Inorganic Chemistry* (I. Yagoub *et al*, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11192-11199) donné à la fin de ce manuscrit.

## 2. Les complexes **1** et **2**

### 2.1. Synthèses des complexes **1** et **2**

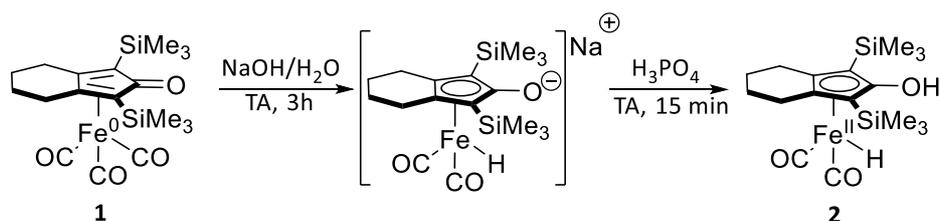
Les complexes **1** et **2** sont les deux intermédiaires clés du cycle catalytique de la réaction de *N*-alkylation d'amines avec des alcools. Leurs synthèses respectives sont décrites dans la littérature<sup>5,6</sup> et elles résumées ci-dessous.



*Schéma 19 : Synthèse du pré-catalyseur 1.*

La synthèse du pré-catalyseur **1** s'effectue en deux étapes (Schéma 19). La première étape consiste à substituer les atomes d'hydrogène de la fonction acétylène par deux groupements triméthylsilyles. La seconde étape est une réaction de cycloaddition [2+2+1] entre les fonctions alcynes et le monoxyde de carbone porté par le fer. Le complexe est obtenu avec un très bon rendement de 85 %.

Le complexe **2** a été synthétisé pour la première fois en 1999 par Knölker. Sa synthèse s'effectue en deux étapes (Schéma 20). La première est une réaction de type Hieber-base<sup>7</sup> entre le complexe **1** et une solution à 1 M de NaOH. Cette réaction est suivie par la protonation du produit avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.<sup>8</sup>



*Schéma 20 : Synthèse du complexe d'hydrure 2 à partir du complexe 1.*

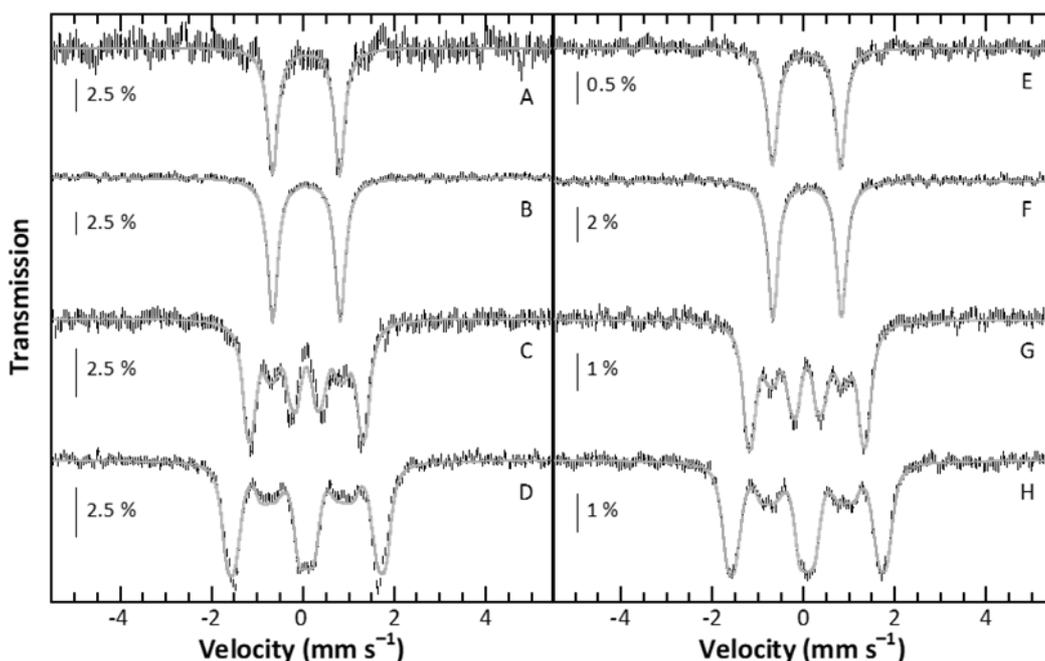
## 2.2. Études par spectroscopie Mössbauer des complexes 1 et 2

La spectroscopie Mössbauer <sup>57</sup>Fe est une technique de spectroscopie nucléaire. Elle repose sur l'émission ou l'absorption de rayons gamma par un noyau de Fe, sans effet de recul. Ce recul, conséquence des principes de conservation de l'impulsion cinétique et de l'énergie, n'est annulé que lorsque l'atome est dans une matrice solide (échantillon poudre ou en solution gelée). Le noyau est influencé par la répartition des électrons autour ainsi que par leur moment magnétique, qui contrôlent ses niveaux d'énergie : c'est ce que l'on appelle les interactions hyperfines. Les différences entre un noyau de fer métallique (forme alpha du fer métallique à température ambiante servant de référence) et le noyau fer dans l'échantillon étudié (voire les noyaux fer) sont observables et quantifiables à l'aide des paramètres suivants : (i) le déplacement isomérique ( $\delta$ ) donne des informations sur l'état d'oxydation,

l'état de spin, les ligands et la géométrie ; (ii) l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E_Q$ ) témoigne de l'écart à la symétrie sphérique de la distribution des électrons autour du noyau ; et (iii) l'éclatement magnétique donne des informations sur le spin électronique de la molécule.<sup>9</sup>

La plupart des réactions de *N*-alkylation d'amines avec des alcools impliquant les complexes **1** et **2** ont été effectuées dans le toluène. Ceci nous a incité à examiner les solutions de toluène gelées de ces complexes par spectroscopie Mössbauer. Le <sup>57</sup>Fe a une abondance naturelle de 2,12%, mais l'enrichissement en <sup>57</sup>Fe n'a pas été nécessaire pour nos échantillons puisque la concentration des solutions pouvait atteindre 50 mM.

Le complexe **1** a été étudié en poudre (**Figure 23** - colonne de gauche) ainsi qu'en solution (**Figure 23** - colonne de droite), en présence et en absence de champ magnétique, et à différentes températures. Les paramètres Mössbauer sont listés dans le Tableau 2. Les paramètres Mössbauer nucléaires en solution gelée sont similaires à ceux déterminés sur un échantillon poudre, indiquant que la structure est conservée après dissolution du complexe dans le toluène.



**Figure 23** : Spectres Mössbauer expérimentaux de **1** (barres verticales) en poudre (colonne de gauche) et en solution dans du toluène (colonne de droite). Les spectres A et E ont été enregistrés sans application de champ magnétique, à 80 K. Les spectres B-D et F-H ont été enregistré à 4,5 K et sans application de champ magnétique (pour B et F), et en appliquant un champ magnétique externe parallèle aux rayons  $\gamma$ , de 4 T (pour C et G) et de 7 T (pour D et H). Les simulations sont superposées sur les spectres expérimentaux (lignes pleines grises). Les paramètres nucléaires sont résumés dans le

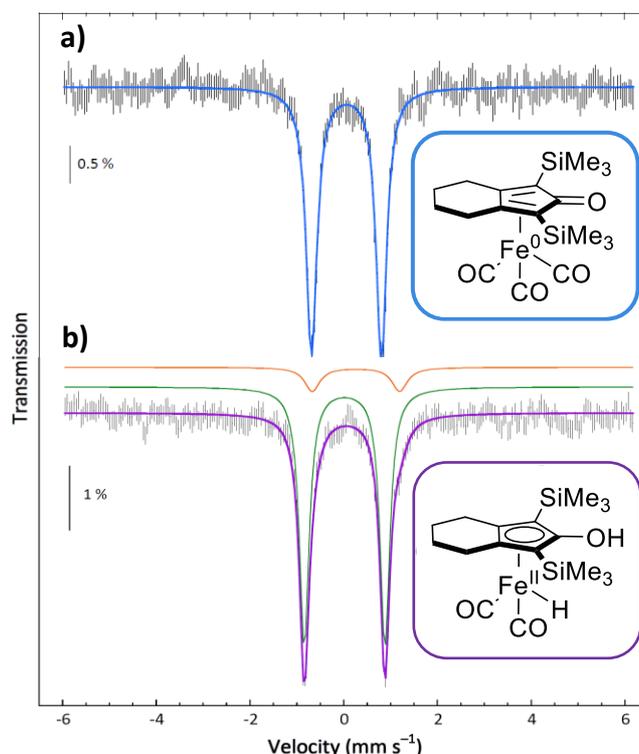
Tableau 2.

**Tableau 2** : Paramètres nucléaires du complexe **1** utilisés pour la simulation des spectres de la **Figure 23**. Un état  $S=0$  a été supposé pour reproduire les spectres en champ.

| Etat de <b>1</b>                         | Valeurs expérimentales |                                  |                    |                                  |
|--|------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|
|  | Poudre                 |                                  | Solution (toluène) |                                  |
| $T$ (K)                                  | 80                     | 4,5                              | 80                 | 4.5                              |
| $\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )          | 0,06                   | 0,07                             | 0,06               | 0,07                             |
| $\Delta E_Q$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )      | 1,47                   | 1,48                             | 1,49               | 1,50                             |
| $\eta$                                   | –                      | 0,96                             | –                  | 0,95                             |
| $\Gamma_{fwhm}^*$ ( $\text{mm s}^{-1}$ ) | 0,26/0,27              | 0 T 0,26<br>4 T 0,24<br>7 T 0,22 | 0,28/0,27          | 0 T 0,26<br>4 T 0,24<br>7 T 0,24 |

\*fwhm = full width at half-maximum.

La Figure 24 reproduit les spectres Mössbauer expérimentaux obtenus pour les complexes **1** et **2** ainsi que les simulations obtenues. Comme on peut le voir dans le Tableau 2, le déplacement isomérique du complexe hydrure **2** est légèrement plus petit que celui du complexe tricarbonyle **1** (0,02 et 0,06 mm s<sup>-1</sup>, respectivement), tandis que c'est l'ordre inverse pour les valeurs d'éclatement quadripolaire (1,72 et 1,49 mm s<sup>-1</sup>, respectivement). Le déplacement isomérique  $\delta$  reflète le degré d'oxydation du fer. La tendance générale est à une augmentation de  $\delta$  lorsque le degré d'oxydation diminue. En effet, plus le degré d'oxydation diminue, plus le fer possède d'électrons d. Ces électrons écrantent les électrons des couches s, conduisant à une diminution de la densité électronique dans ces orbitales. Or le fer est au degré 0 dans **1**, donc de configuration électronique 3d<sup>8</sup>, et +II dans **2**, donc de configuration électronique 3d<sup>6</sup>. Si l'ordre attendu est respecté, l'écart entre les deux valeurs est très faible : ceci est lié à la forte covalence des liaisons Fe–CO qui joue énormément sur la densité électronique tant des orbitales d que des orbitales s. Quant à l'éclatement quadripolaire, la plus forte valeur pour le composé **2**, dicarbonylé, indique une plus forte anisotropie au niveau de la densité électronique sur le fer que pour le composé **1**, tricarbonylé.



**Figure 24** : Spectres Mössbauer des complexes **1** (spectre a) et **2** (spectre b), enregistrés à 80 K et sans application de champ magnétique, en solution gelée dans le toluène. Les données expérimentales sont représentées sous forme de barres verticales, et les simulations sont superposées sous forme de lignes pleines. Les contributions sont représentées en couleur. Voir le **Tableau 3** pour les paramètres du complexe **2**.

**Tableau 3** : Paramètres Mössbauer nucléaires utilisés pour la simulation du spectre enregistré à 80 K dans le toluène.

| Complexe 2 |                   | $\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> ) | $\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> ) | $\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> ) | Taux |
|------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------|
|            | Site 1            | 0,02                           | 1.,2                               | 0,25                           | 81 % |
|            | Site 2 (impureté) | 0,26                           | 1,86                               | 0,39                           | 12 % |

Les paramètres nucléaires des complexes **1** et **2** obtenus vont servir de point de comparaison pour étudier les nouvelles espèces formées en présence de Me<sub>3</sub>NO.

### 3. Action de Me<sub>3</sub>NO sur [LFe(CO)<sub>3</sub>]

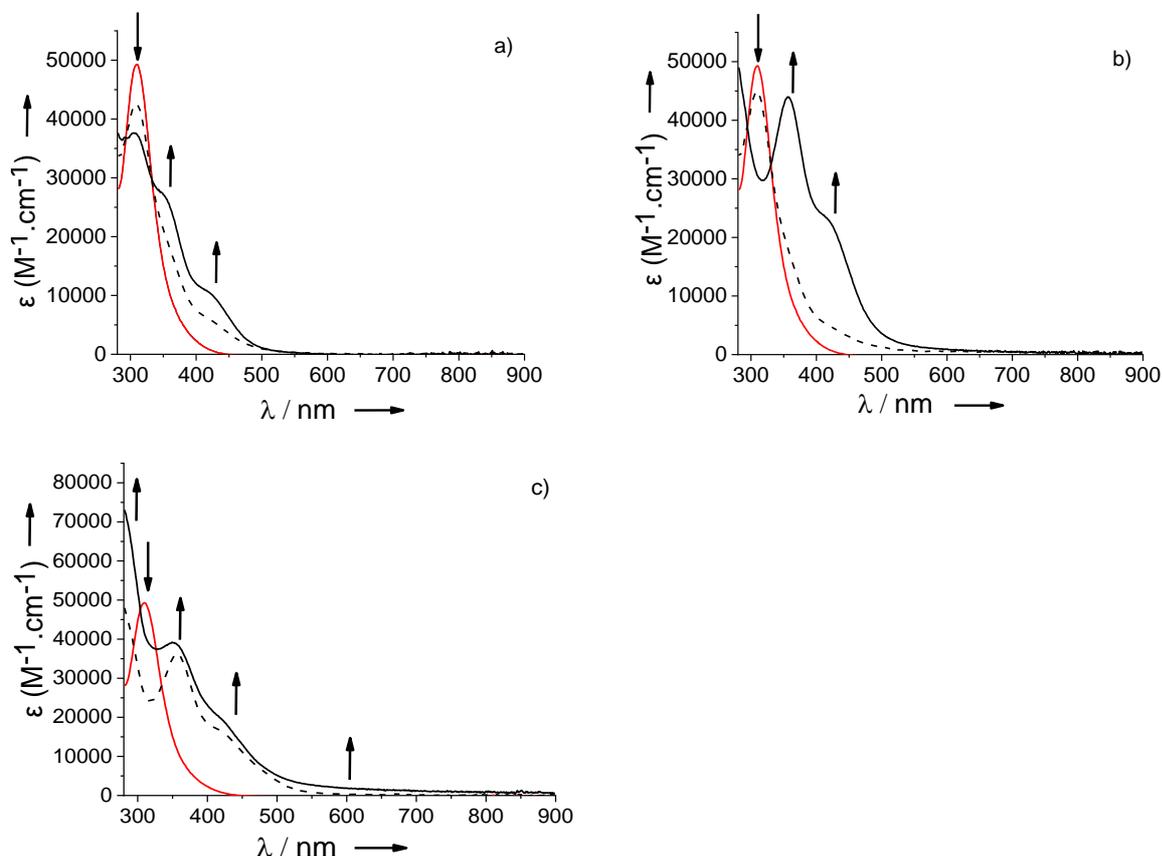
#### 3.1. Étude par spectroscopie UV-Vis

Trois solutions différentes ont été générées par l'addition de 1, 2 et 4 équivalents de Me<sub>3</sub>NO sur une solution du complexe **1** dans le toluène, à température ambiante. Un premier suivi des réactions a été effectué par spectroscopie UV-visible afin d'estimer leur cinétique et ainsi pouvoir dans un deuxième temps préparer au mieux les échantillons pour les études par spectroscopie Mössbauer.

Le complexe [LFe(CO)<sub>3</sub>] est caractérisé par une bande d'absorption à 308 nm ( $\epsilon = 49000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). L'ajout de 1 équivalent de Me<sub>3</sub>NO conduit à la diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 308 nm et à l'apparition de deux nouvelles bandes à 358 nm et 417 nm (Figure 25 - a). L'addition de 2 équivalents de Me<sub>3</sub>NO mène à l'apparition des mêmes bandes à 358 nm et 417 nm (Figure 25 - b). Cependant, la bande d'absorption du complexe de départ n'est plus détectée après 10 minutes de réaction. Enfin, l'ajout de 4 équivalents de Me<sub>3</sub>NO mène à une diminution plus rapide de la bande d'absorption du complexe [LFe(CO)<sub>3</sub>]. En plus de l'apparition des bandes d'absorption à 358 nm et 417 nm, une nouvelle bande apparaît à 605 nm (Figure 25 - c). Quel que soit le nombre d'équivalents de Me<sub>3</sub>NO utilisé, les spectres UV-Vis des réactions n'évoluent plus après 10 minutes, ce qui laisse supposer que les réactions sont terminées. Des échantillons sont prélevés à ce moment-là, puis gelés, afin d'effectuer une étude par spectroscopie Mössbauer sur les solutions obtenues.

Il est intéressant de noter qu'en présence de 1 ou 2 équivalents de Me<sub>3</sub>NO, on observe deux points isobestiques :  $\lambda_{\text{iso1}} = 294 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{iso2}} = 328 \text{ nm}$ . Ceci indique que deux chromophores coexistent dans les solutions étudiées. Si troisième chromophore il y a, il présente aux

longueurs d'onde des points isobestiques les mêmes coefficients d'extinction moléculaire que l'un des deux autres chromophores. Avec 4 équivalents, aucun point isobestique n'est observé, ce qui pourrait indiquer soit la disparition totale du complexe de départ, soit le début de la démétallation du complexe.



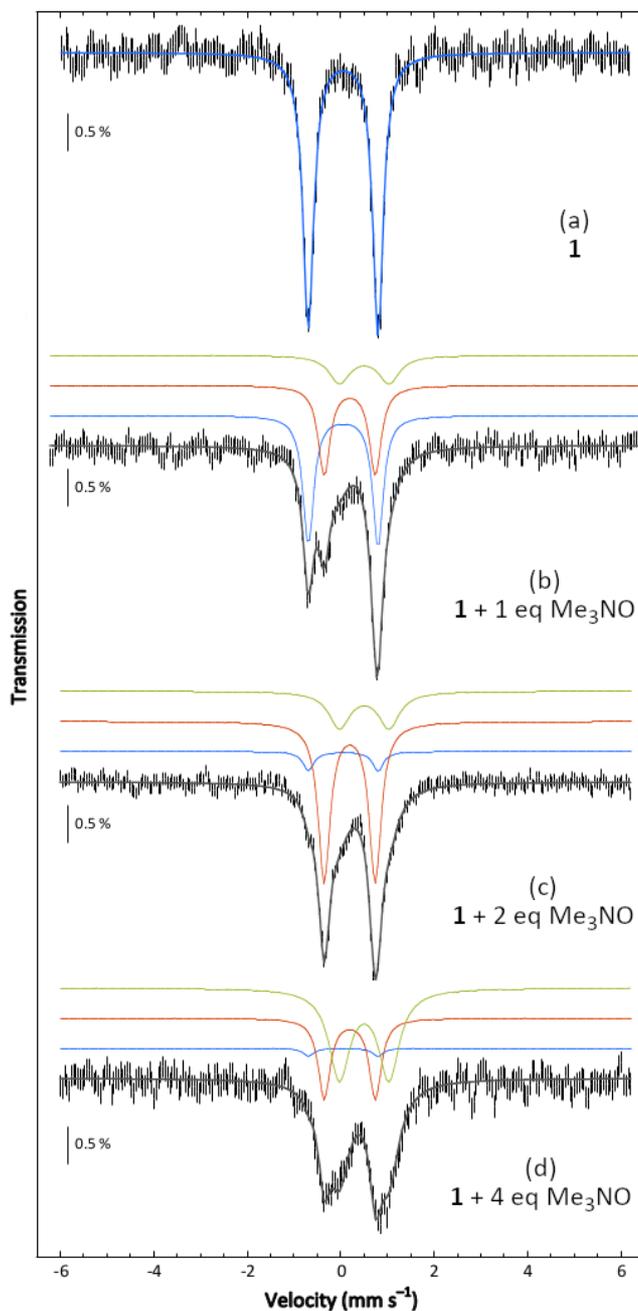
**Figure 25 :** Évolution des spectres UV-Vis d'une solution de  $[LFe(CO)_3]$  à  $1.10^{-5}M$  dans le toluène température ambiante en présence de différentes quantités de  $Me_3NO$ : a) 1 équivalent, b) 2 équivalents, c) 4 équivalents. Trait plein rouge : solution du complexe initial en absence de  $Me_3NO$ , trait noir pointillé : solution du complexe en présence de  $Me_3NO$  après 10 secondes. Trait plein noir : solution du complexe en présence de  $Me_3NO$  après 10 minutes.

### 3.2. Étude par spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer des solutions gelées correspondantes ont été enregistrés à 80 K et en absence de champ magnétique. Les spectres expérimentaux sont représentés sur la Figure 26 (spectres b-d) avec des barres verticales. Le spectre (b) est celui de la solution obtenue en faisant réagir le complexe  $[LFe(CO)_3]$  avec 1 équivalent de  $Me_3NO$ . On distingue toujours le doublet du complexe départ, ce qui indique que ce composé est toujours présent en solution. On note l'apparition d'un second site fer caractérisé par un doublet avec des raies à  $\approx -0,35$  et  $\approx +0,75$   $mm\ s^{-1}$ . Sur le spectre (c), avec 2 équivalents de  $Me_3NO$ , ce nouveau doublet devient majoritaire. Par ailleurs, un troisième doublet avec des vitesses situées à  $\approx 0,0$  et  $\approx 1,1$   $mm\ s^{-1}$

<sup>1</sup>, apparaît clairement sur le même spectre. Ce dernier doublet devient majoritaire sur le spectre (d), en présence de 4 équivalents de Me<sub>3</sub>NO tandis que les deux autres doublets diminuent.

En conséquence, les spectres b-d ont été simultanément simulés en considérant trois doublets, un doublet appartenant à **1**, les deux autres doublets aux nouvelles espèces notées **3** et **4**. Le résultat est reproduit sur la Figure 26 par des traits continus en gras superposés au spectre expérimental. Les paramètres nucléaires sont quant à eux résumés dans le Tableau 4.



**Figure 26** : Spectres Mössbauer à 80 K sans champ (barres verticales) de solutions congelées de **1** (a), **1** + n équivalent de Me<sub>3</sub>NO (n=1 (b); n=2 (c); n= 4 (d)). Les simulations sont tracées en trait gris épais, sauf pour le spectre a. La déconvolution est représentée au-dessus des spectres b-d avec le code couleur: **1** en bleu ; **3** en rouge ; **4** en vert. Voir Tableau 4 pour les paramètres.

La largeur de raie pour l'espèce **3** est à peine plus grande que celle déterminée pour le complexe de départ **1**. Ceci indique un environnement bien déterminé pour ce site fer. En revanche, la largeur obtenue pour l'espèce **4** est plus importante, ce qui suggère un mélange de structures pour ce système. Les déplacements isomériques des espèces **3** et **4** générées par l'action de Me<sub>3</sub>NO sont plus importants que ceux de l'espèce **1**, indiquant des changements successifs et probablement similaires dans la sphère de coordination autour du fer. Comme anticipé, le complexe de départ **1** reste l'espèce majoritaire (45 %) lors de l'addition d'1 équivalent de Me<sub>3</sub>NO, tandis qu'une diminution drastique à 8 % est observée lors de la réaction avec 2 équivalents. Il ne reste que des traces de **1** (3 %) lors de l'addition de 4 équivalents. Cette étude Mössbauer met en évidence qu'il faut plus d'un équivalent de Me<sub>3</sub>NO pour que **3** devienne l'espèce majoritaire (34 % dans le spectre (b), 71 % dans le spectre (c)) et que l'addition de plus de 2 équivalents conduit à la diminution de l'espèce **3** (32 % dans le spectre (d)). Simultanément, l'espèce **4** augmente continuellement avec la quantité d'oxydant ajouté (18, 28 et 62 % dans les spectres b-d, respectivement). Par conséquent, il est tentant d'identifier l'espèce **3** comme étant une espèce clé dans la réaction de déshydrogénation.

**Tableau 4 :** Paramètres Mössbauer déterminés à partir des simulations des spectres a-d de la Figure 26. Seules les valeurs absolues de l'éclatement quadripolaires peuvent être déterminées expérimentalement à partir de spectres Mössbauer sans champ. Les incertitudes sont respectivement de  $\pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\pm 0,05 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\pm 0,2 \text{ mm s}^{-1}$ , and  $\pm 5 \%$  pour  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma_{fwhm}$  et la contribution.

| Solution                              | 1 + n Me <sub>3</sub> NO |           |          |          |
|---------------------------------------|--------------------------|-----------|----------|----------|
|                                       | n                        | <b>1</b>  | <b>3</b> | <b>4</b> |
| $\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )        |                          | 0,06      | 0,20     | 0,51     |
| $\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> )    |                          | 1,49      | 1,09     | 1,06     |
| $\Gamma_{fwhm}$ (mm s <sup>-1</sup> ) |                          | 0,28/0,27 | 0,31     | 0,54     |
| Contribution (%)                      | 0                        | 100       | 0        | 0        |
|                                       | 1                        | 45        | 34       | 18       |
|                                       | 2                        | 8         | 71       | 28       |
|                                       | 4                        | 3         | 32       | 62       |

### 3.3. Conclusions des études par UV-vis et spectroscopie Mössbauer

La distribution d'espèces déterminée par spectroscopie Mössbauer après addition d'1 éq de  $\text{Me}_3\text{NO}$  montre que l'espèce **4** est minoritaire, ce qui est en accord avec l'observation de points isobestiques en UV-Vis. Après ajout de 2 éq d'oxydant, l'espèce **4** devient un peu plus abondante et il est donc surprenant d'observer les mêmes points isobestiques en UV-visible, d'autant plus que le complexe de départ a pratiquement été totalement consommé. Toutefois, les solutions étudiées par spectroscopie Mössbauer ont été gelées, ce qui peut avoir entraîné un déplacement des équilibres établis à température ambiante. L'absence de point isobestique sur la série de spectres UV-visible après ajout de 4 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  est à mettre en parallèle avec la grande largeur de raie déterminée pour **4** par spectroscopie Mössbauer. En résumé, ces deux techniques donnent des résultats concordants.

Il s'agit maintenant de déterminer la nature des espèces formées.

## 4. Études par chimie théorique

La spectroscopie Mössbauer a permis de démontrer la formation de deux espèces et de déterminer leurs paramètres nucléaires (déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire). Pour déterminer l'environnement du fer dans ces complexes, nous allons nous appuyer sur des calculs DFT.

La démarche consiste à postuler une formulation pour les espèces **3** et **4** (nature des ligands et disposition autour du métal), à optimiser la géométrie de ces complexes, ce qui permettra de vérifier leur stabilité, puis de calculer les paramètres nucléaires associés. La comparaison avec les valeurs expérimentales conduira à la validation ou non de ces formulations. Cette procédure a été développée entre autres par le groupe de F. Neese.<sup>10</sup>

Pour tester la validité de la méthode, celle-ci est d'abord appliquée sur les complexes **1** et **2**.

### 4.1. Étude des complexes 1 et 2

Les déplacements isomériques et éclatements quadrupolaires issus de la DFT ainsi que ceux obtenus expérimentalement sont montrés dans le Tableau 5. Pour le complexe **1**, la concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques est excellente. On peut

également noter que pour le complexe **1**, le paramètre  $\eta$  obtenu par DFT est de 0,97, soit une valeur très proche de 1 comme déterminée expérimentalement (0,96 sur la poudre à 4,5 K). À noter que cette valeur de  $\eta$  implique que le signe du paramètre  $\Delta E_Q$  est indifférent. Pour le complexe **2**, des écarts de 0,02 et 0,20 mm s<sup>-1</sup> pour  $\delta$  et  $\Delta E_Q$ , sont respectivement observés pour les valeurs théoriques versus les valeurs expérimentales. Ces écarts sont liés à la présence de l'hydrure.

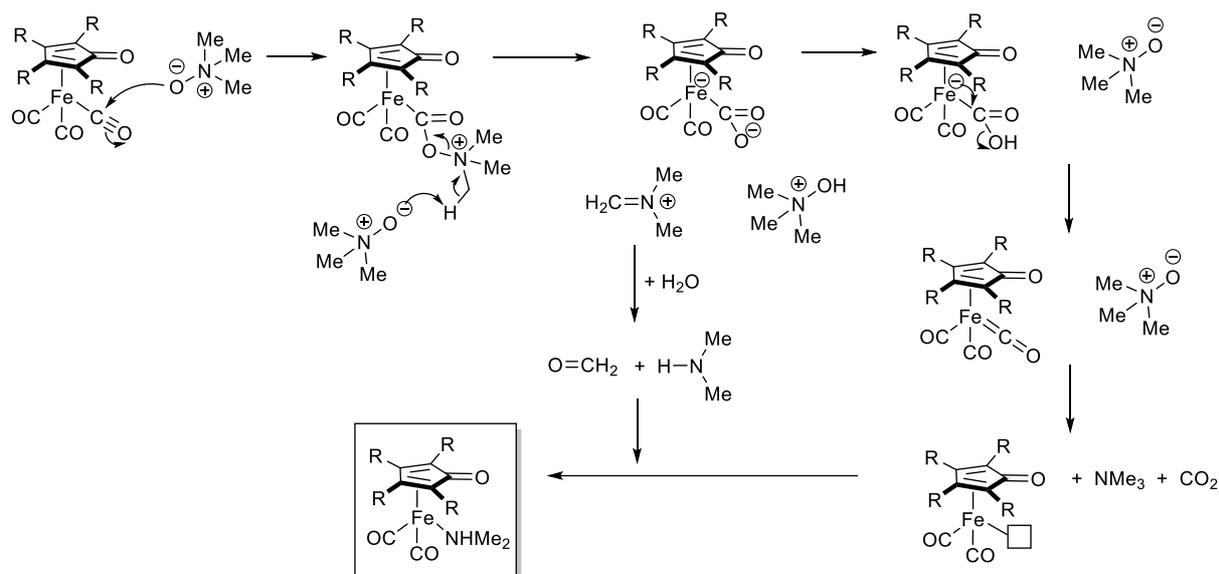
**Tableau 5** : Paramètres nucléaires des complexes 1 et 2: valeurs expérimentales à 80 K et valeurs théoriques (DFT). L'astérisque (\*) indique une valeur absolue.

|                                    | Complexe 1   |      | Complexe 2   |      |
|------------------------------------|--------------|------|--------------|------|
|                                    | Expérimental | DFT  | Expérimental | DFT  |
| $\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )     | 0,06         | 0,06 | 0,02         | 0,04 |
| $\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> ) | 1,49         | 1,49 | 1,72*        | 1,92 |
| $\eta$                             | 0,96         | 0,97 | /            | /    |

Les résultats de cette étude nous ont confortés dans le fait que le calcul des paramètres Mössbauer allait nous permettre d'identifier les sphères de coordination du fer dans **3** et **4**.

#### 4.2. Calculs des paramètres Mössbauer pour l'espèce 3

La réaction du pré-catalyseur avec Me<sub>3</sub>NO libère du CO<sub>2</sub> et par conséquent, il a été proposé que le complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>]** se formait. Par ailleurs, des études préalables ont montré que l'utilisation d'au moins deux équivalents de Me<sub>3</sub>NO sur des complexes du type **[(diène)Fe(CO)<sub>3</sub>]** peut conduire à la coordination de la diméthylamine, c'est-à-dire à la formation de complexes du type **[(diène)Fe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)]** (Schéma 21).<sup>11</sup>



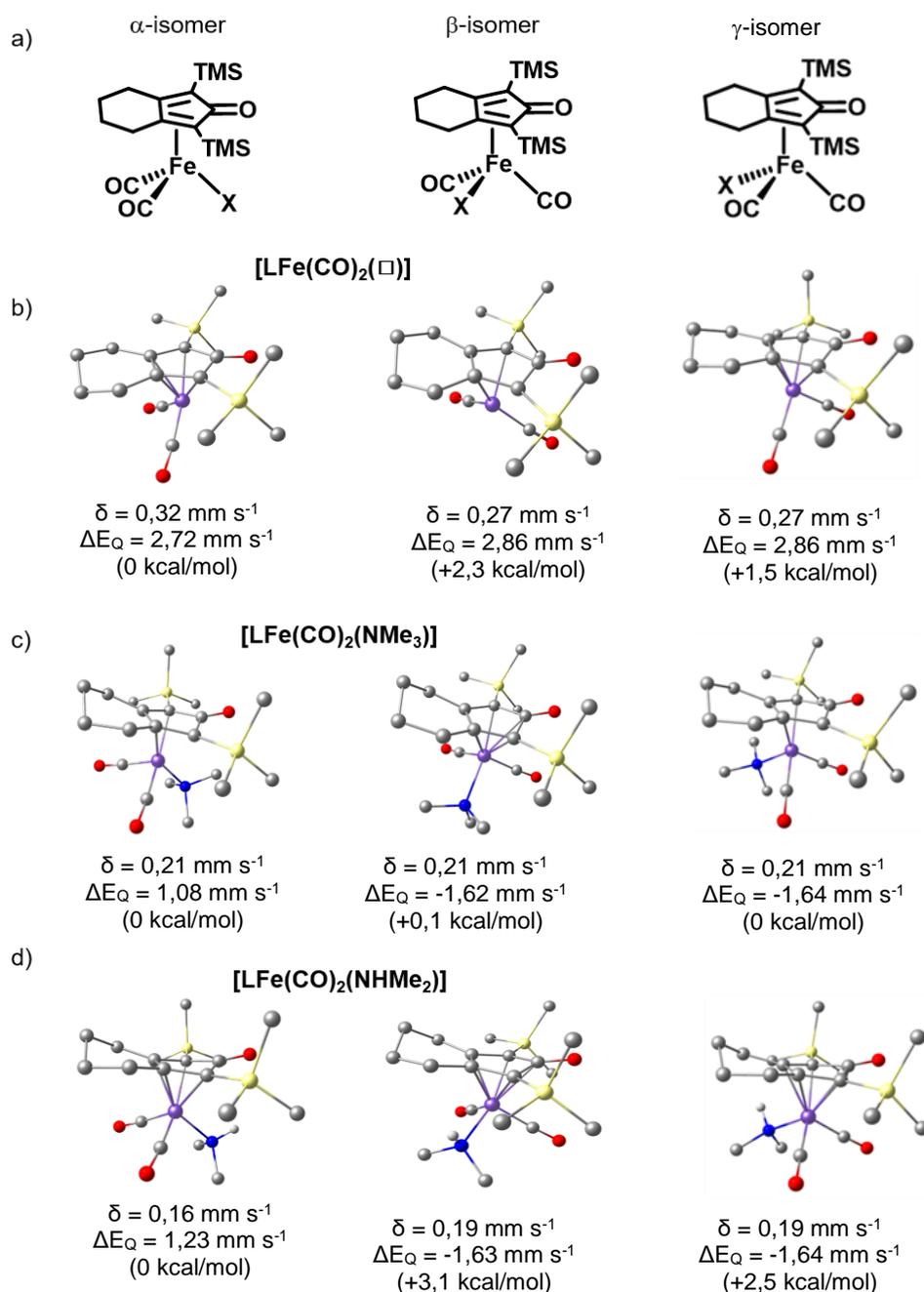
**Schéma 21** : Mécanisme de formation de  $[(\text{diène})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NHMe}_2)]$  proposé par Pearson et al.<sup>11</sup>

L'emploi de  $\text{Me}_3\text{NO}$  pouvant également conduire à la libération de triméthylamine (voir **Schéma 21**), nous avons considéré la série de complexes suivants :  $[\text{LFe}(\text{CO})_2\Box]$ ,  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NHMe}_2)]$ . Pour chaque complexe, trois isomères de conformation ont été considérés en fonction de la position du ligand CO libéré (Figure 27). La structure obtenue par rayons X de **1** révèle qu'un ligand CO est éclipsé avec la fonction carbonyle du ligand L. Ci-après, l'isomère  $\alpha$  désigne le complexe correspondant à la libération de ce ligand CO. Les deux isomères restants, désignés  $\beta$  et  $\gamma$ , sont images l'un de l'autre dans un miroir. Ils devraient donc présenter des paramètres nucléaires très semblables. La Figure 27 réunit les résultats obtenus pour les trois isomères. Ceux de l'isomère  $\gamma$  étant effectivement similaires à ceux de  $\beta$ , seule la comparaison entre  $\alpha$  et  $\beta$  sera discutée par la suite.

Le déplacement isomérique ( $\delta$ ) évolue en fonction des propriétés électroniques des ligands. La perte d'un ligand CO, possédant un caractère  $\pi$ -accepteur fort, augmente la densité des électrons d autour du fer. Ainsi, l'écrantage des électrons s augmente induisant une diminution de la densité des électrons s au noyau. Ceci a pour effet d'augmenter  $\delta$ . Pour les trois complexes considérés, quel que soit l'isomère, la décooordination d'un ligand CO, conduit bien à une augmentation significative du déplacement isomérique en comparaison à celui du pré-catalyseur ( $\approx 0,3 \text{ mm s}^{-1}$  pour  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  contre  $0,06 \text{ mm s}^{-1}$  pour **1**).

Par ailleurs, si un ligand CO est substitué par un autre ligand, l'écrantage des électrons s au noyau diminue mais dans une moindre mesure que lorsque la position reste vacante, et donc  $\delta$  augmente moins. C'est bien ce que l'on constate quand une amine,  $\text{NMe}_3$  ou  $\text{NHMe}_2$ ,

substituée CO : le déplacement isomérique est alors voisin de  $0,2 \text{ mm s}^{-1}$ .



**Figure 27 :** (a) Schéma des trois isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de **[LFe(CO)<sub>2</sub>(X)]** (X=vacant, NMe<sub>3</sub>, NHMe<sub>2</sub>). (b-d) Structures des géométries optimisées et paramètres Mössbauer  $\delta$  et  $\Delta E_Q$  correspondant calculés. Les énergies relatives au sein d'une série sont également indiquées.

On peut noter que le déplacement isomérique de **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)]** est inférieur à celui de **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]**. Cette différence est significative uniquement pour l'isomère  $\alpha$ . Ceci est surprenant car le remplacement de la triméthylamine par NHMe<sub>2</sub>, un ligand possédant un

caractère  $\sigma$ -donneur plus faible, devrait conduire à un déplacement isomérique plus important. Une analyse plus approfondie des longueurs de liaisons (Figure 28) et des ordres de liaisons de Mayer montre que la liaison Fe-N est plus covalente dans le cas de  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)], ce qui explique le déplacement isomérique plus bas. Ceci est attribué à la

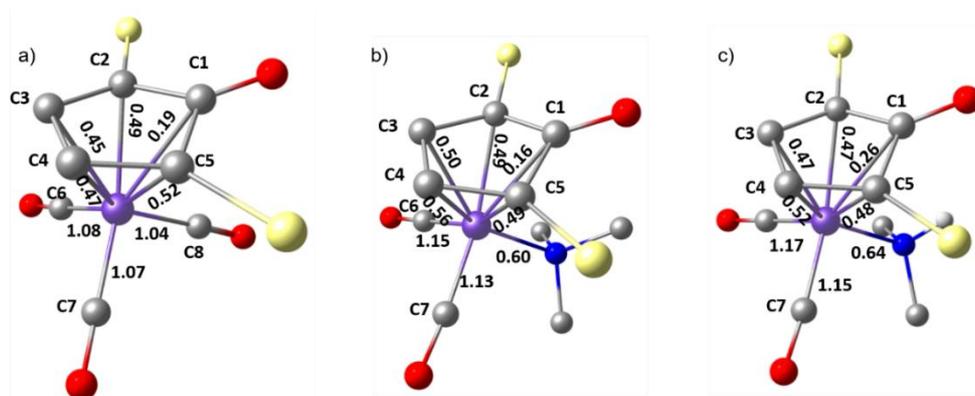


Figure 28 : Analyse des ordres de liaisons de Mayer dans a) [LFe(CO)<sub>3</sub>], b)  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)], c)  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)]. Une partie du ligand L et des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté, excepté l'atome d'hydrogène directement lié à l'atome d'azote.

gêne stérique entre les protons de NMe<sub>3</sub> et le ligand cyclopentadiénone qui empêche une liaison Fe-N plus courte dans le cas de  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)].

Le départ d'un ligand CO a aussi pour effet d'augmenter l'éclatement quadripolaire (valeurs absolues de  $\Delta E_Q$ ), qui diminue ensuite lors de la coordination de NMe<sub>3</sub> ou NHMe<sub>2</sub>. Contrairement au déplacement isomérique, les valeurs de  $\Delta E_Q$  dépendent de l'isomère. Les valeurs les plus basses sont observées pour les isomères  $\alpha$  comparés aux isomères  $\beta$  et  $\gamma$ . Il est cependant plus difficile d'expliquer ces variations qui traduisent les différences de distribution de charges autour du noyau.

Une analyse plus approfondie de la Figure 27 révèle que seuls les paramètres Mössbauer de l'espèce  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)] concordent avec les paramètres expérimentaux. En conséquence, c'est le complexe  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)] qui est proposée comme étant l'espèce **3**.

Cette attribution est confortée par la caractérisation de complexes dicarbonyles présentant tous la conformation  $\alpha$  (Figure 29). Plusieurs complexes nitriles  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCR)]<sup>4</sup> ont été isolés et caractérisés précédemment via la réaction de 1,2 à 1,5 équivalent de Me<sub>3</sub>NO sur **1**. Il est également remarquable de constater que les structures cristallographiques de [LFe(CO)<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>Ph)] et de [L'Fe(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] (L'=2,4-diphénylbicyclo[3.3.0]octa-1,4-diène-3-

one) (Figure 29) ont révélé une conformation  $\alpha$ , les atomes coordonnés de P et O étant presque dans le plan défini par le fer et la fonction carbonyle des ligands L et L' (angle de torsion O-C-Fe-(O/P) inférieur à  $3^\circ$ ). Une structure symétrique a aussi été proposée pour **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)]** en se basant sur son spectre RMN <sup>1</sup>H.<sup>12</sup> Ceci est en accord avec les énergies calculées pour les différents isomères, mettant en évidence la préférence pour une conformation  $\alpha$  parmi la série de complexes considérés.

L'ensemble de ces observations suggère fortement la formation du composé  $\alpha$ -**[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]** comme espèce majoritaire lors de la réaction de Me<sub>3</sub>NO avec **1**.

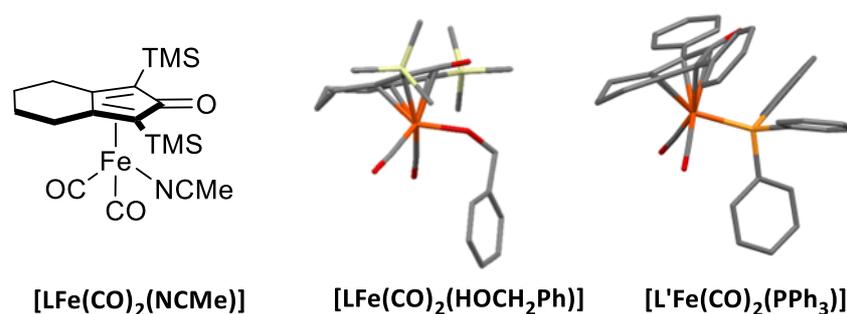


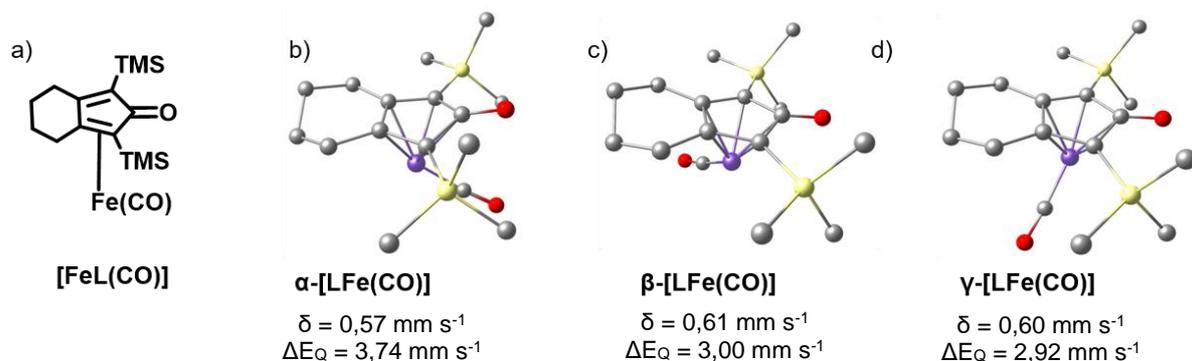
Figure 29 : Complexes de fer décrits dans la littérature possédant une conformation  $\alpha$ .

#### 4.3. Calculs des paramètres Mössbauer pour l'espèce 4

Concernant l'espèce **4** ( $\delta = 0,51 \text{ mm s}^{-1}$  et  $\Delta E_Q = 1,06 \text{ mm s}^{-1}$ ), l'importante largeur de raie ( $0,54 \text{ mm s}^{-1}$ ) suggère une distribution dans l'environnement autour du fer. Il est déjà possible de constater que les paramètres Mössbauer calculés pour **[LFe(CO)<sub>2</sub>]**, quel que soit l'isomère, sont significativement différents des valeurs expérimentales. L'espèce **4** ne correspond donc pas au complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>]**. Puisque la réaction avec **1** équivalent d'oxyde de triméthylamine n'est pas complète, il est judicieux de supposer qu'une partie du Me<sub>3</sub>NO qui n'a pas réagi pourrait agir sur le complexe **3** qui a été généré. En conséquence, six isomères différents pour **[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]** et trois pour **[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** ont été étudiés par DFT. Le départ de deux ligands CO du complexe **1** menant à la formation de **[LFe(CO)]** a aussi été considéré.

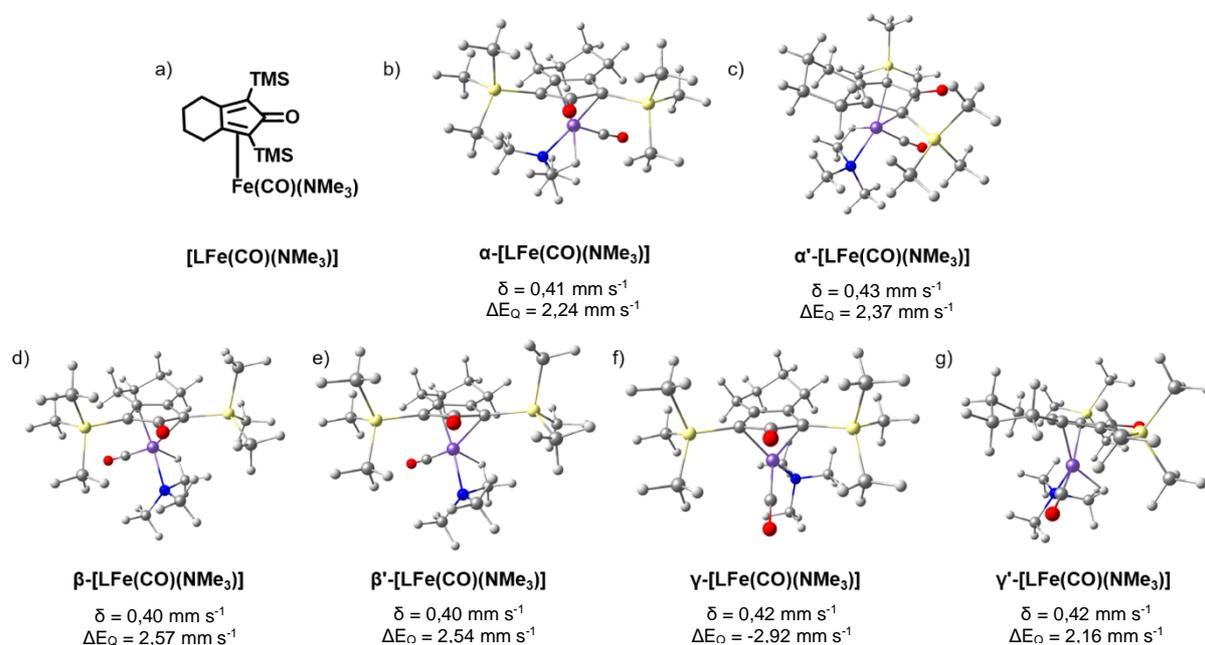
Comme anticipé, les paramètres Mössbauer de **[LFe(CO)]** sont plus élevés que ceux de **[LFe(CO)<sub>2</sub>]** ( $\delta > 0,57 \text{ mm s}^{-1}$  and  $|\Delta E_Q| > 2,9 \text{ mm s}^{-1}$ ). En effet, la perte de deux ligands CO augmente d'autant plus la densité des électrons d autour du fer, menant à l'augmentation de l'écrantage des électrons s au noyau et donc à l'augmentation de  $\delta$ . De la même manière,

l'asymétrie dans la distribution des charges autour du noyau ayant changé, la valeur de  $\Delta E_Q$  est impactée. Cependant, les valeurs calculées sont trop élevées pour attribuer **4** à **[LFe(CO)]** (Figure 30).



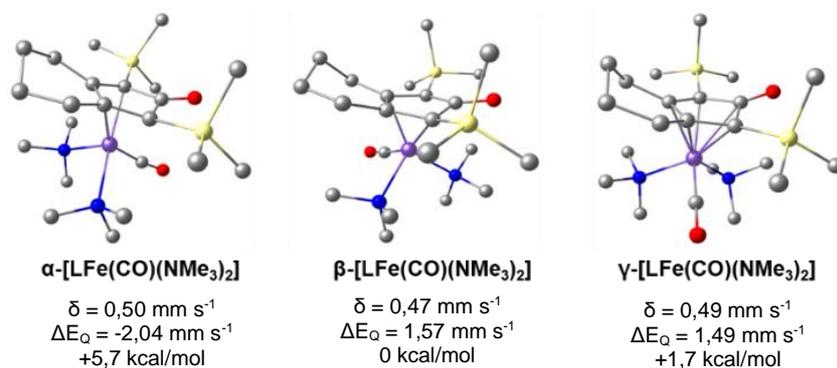
**Figure 30 :** a) Schéma du complexe **[LFe(CO)]**. (b-d) Structures à géométries optimisées et paramètres nucléaires Mössbauer calculés correspondants  $\delta$  et  $\Delta E_Q$  exprimés en mm s<sup>-1</sup>. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

D'un autre côté, le départ d'un ligand CO de **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]** conduit à l'augmentation des déplacements isomériques pour **[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]** ( $\delta$  varie entre 0,40 et 0,43 mm s<sup>-1</sup>) mais qui restent trop bas par rapport aux valeurs expérimentales (Figure 31). Les valeurs d'éclatement quadripolaires correspondantes étant aussi trop élevées (variant entre 2,16 et 2,57 mm s<sup>-1</sup>), la formation de **[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]** est donc écartée.



**Figure 31 :** a) Schéma du complexe **[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]**. (b-d) Structures à géométries optimisées et paramètres nucléaires Mössbauer calculés correspondants  $\delta$  et  $\Delta E_Q$ . Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

Les valeurs des paramètres Mössbauer calculées pour le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$  sont données en Figure 32.



**Figure 32** : Structures des géométries optimisées pour les trois isomères de  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ , ainsi que valeurs des paramètres nucléaires Mössbauer et énergies relatives (B3LYP).

En se basant sur les énergies calculées, l'isomère  $\alpha$ , qui correspond à une conformation éclipsée du ligand CO par rapport au groupement carbonyle du ligand L, n'est pas favorisé. Les valeurs de  $\Delta E_Q$  pour les isomères  $\beta$  et  $\gamma$  dépassent la valeur expérimentale de 0,5 mm s<sup>-1</sup>, tandis que les déplacements isomériques reproduisent la valeur expérimentale. Il faut noter que des études précédentes avaient mis en évidence l'échange de deux ligands carbonyles dans le complexe **1** par deux molécules d'acétonitrile lorsque l'activation photochimique de **1** est effectuée dans CH<sub>3</sub>CN. La structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe résultant  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NCMe}_2)_2]$ <sup>1</sup> montre une conformation  $\beta$ . Nous sommes donc enclins à identifier l'espèce **4** comme étant  $\beta$ - $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ . On ne peut totalement exclure un mélange des deux isomères  $\beta$  et  $\gamma$  dont les énergies sont voisines.

#### 4.4. Conclusions des calculs DFT

Les calculs DFT ont permis de mettre en évidence que l'oxydation d'un ligand carbonyle par l'oxyde de triméthylamine conduit à la fixation de triméthylamine en lieu et place du ou des CO libérés. En absence d'autres ligands potentiels, solvant ou substrat, il y a fort à parier que le complexe de fer piège la triméthylamine formée à proximité du fer lors l'action de Me<sub>3</sub>NO. Nous avons cependant voulu valider cette proposition. Pour cela, une étude par spectroscopie RMN a été effectuée afin de valider la perte du ou des carbonyles et leur substitution par la triméthylamine. CO ne possédant pas d'atome d'hydrogène, nous nous sommes tournés vers la RMN du carbone 13.

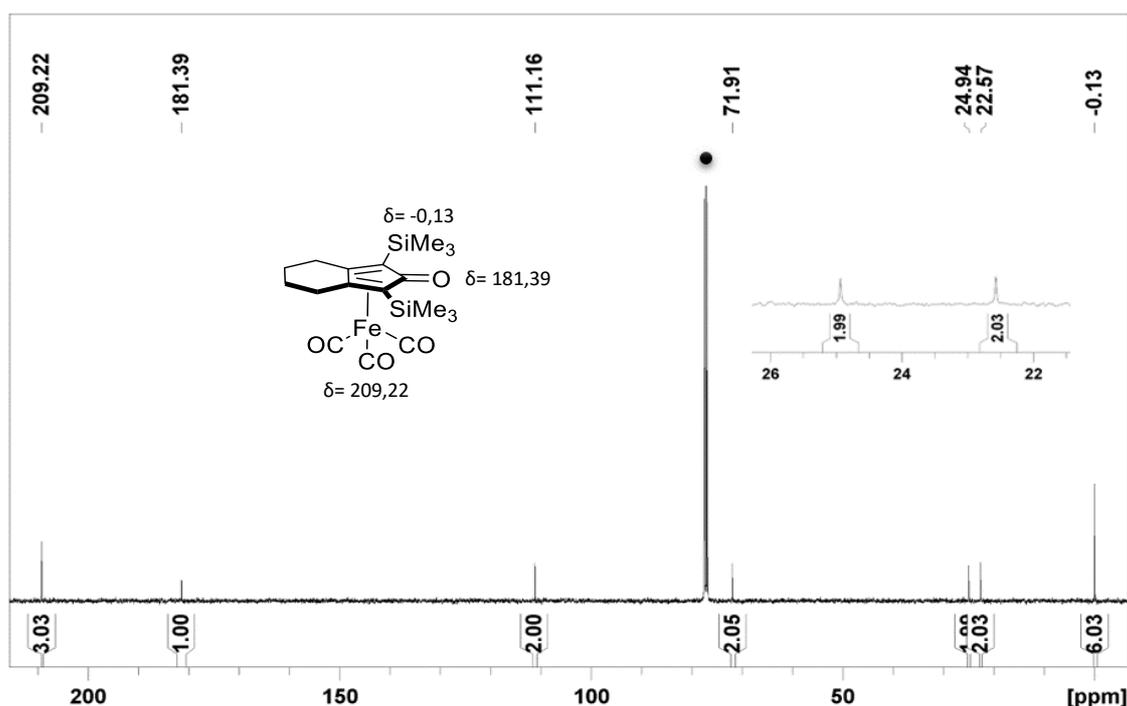
## 5. Étude par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ .

Le mélange obtenu par la réaction de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  avec deux équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  contient l'espèce **3** en majorité et est suffisamment stable à l'échelle du temps de la RMN pour être analysé. Avec quatre équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , le mélange obtenu contient majoritairement l'espèce **4**. Cependant, la séquence RMN choisie est appliquée durant toute la nuit. Nous avons observé que la solution se dégrade très rapidement en formant un précipité, rendant son analyse par cette méthode impossible. La proposition faite pour **4** ne pourra donc être validée par cette étude.

En appliquant un champ magnétique supérieur à 9,4 T (correspondant à une fréquence de 400 MHz pour un spectre RMN  $^1\text{H}$ ), il n'est pas possible de différencier les protons du pré-catalyseur des protons de la nouvelle espèce formée. La gamme de déplacement chimique du  $^{13}\text{C}$  plus étendue que celle du proton rend l'étude par RMN du  $^{13}\text{C}$  particulièrement adaptée pour identifier des complexes de fer diamagnétiques, même au sein de mélanges. Cependant, contrairement à la RMN du proton, la RMN du  $^{13}\text{C}$  n'est pas quantitative : on ne peut en règle générale pas utiliser les intégrales des signaux pour remonter à une formulation chimique. L'objectif de cette étude RMN est d'appliquer une séquence qui nous permettra d'être quantitatif, à savoir de déterminer le nombre de CO coordonnés au fer ainsi que le nombre de groupements *Me* portés par l'amine, si amine il y a. Pour cela, il est nécessaire de s'affranchir du transfert de polarisation de  $^1\text{H}$  à  $^{13}\text{C}$  via l'effet NOE. Une séquence découplée par synchronisation inverse a été utilisée, durant laquelle le découplage du proton n'est effectuée que durant le temps d'acquisition. Ainsi, le spectre  $^{13}\text{C}$  obtenu pourra être utilisé pour des mesures quantitatives.

### 5.1. Calibration de la séquence RMN $^{13}\text{C}$ sur le complexe 1

Pour vérifier l'aspect quantitatif de la séquence RMN développée, celle-ci a d'abord été appliquée pour étudier une solution de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . Le spectre est enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  à 298 K est présenté sur la Figure 33.



**Figure 33 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$ , quantitatif de la solution de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  dans  $\text{CDCl}_3$ . Paramètres des mesures :  $D1 = 40 \text{ s}$ ,  $P1 = 5 \mu\text{s}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .  $D1$  correspond au temps de relaxation appliqué tandis que  $P1$  indique la durée de l'impulsion appliquée. Le point noir indique la résonance du solvant  $\text{CDCl}_3$ .

On retrouve ici tous les pics précédemment identifiés et attribués pour le complexe **1** :<sup>12</sup> ligands CO à 209,2 ppm, CO du ligand L à 181,4 ppm, atomes de carbone du ligand L communs aux deux cycles à 111,2 ppm, atomes de carbone du ligand L porteurs des groupements  $\text{SiMe}_3$  à 71,9 ppm, méthylènes du cyclohexyle du ligand L à 24,9 et 22,6 ppm, et atomes de carbone des groupements méthyles à  $-0,1$  ppm. Cependant, il est remarquable de constater qu'ici, toutes les intégrales sont dans les rapports attendus. En d'autres termes, la séquence utilisée permet d'avoir une mesure quantitative.

Afin de réduire le temps d'acquisition sans impacter le rapport signal/bruit, un temps de relaxation plus court a été appliqué (Figure 34). Un ratio quantitatif de 3:6 est obtenu pour la résonance des CO coordonnés et celle des groupements méthyles des  $\text{SiMe}_3$  portés par le ligand L.

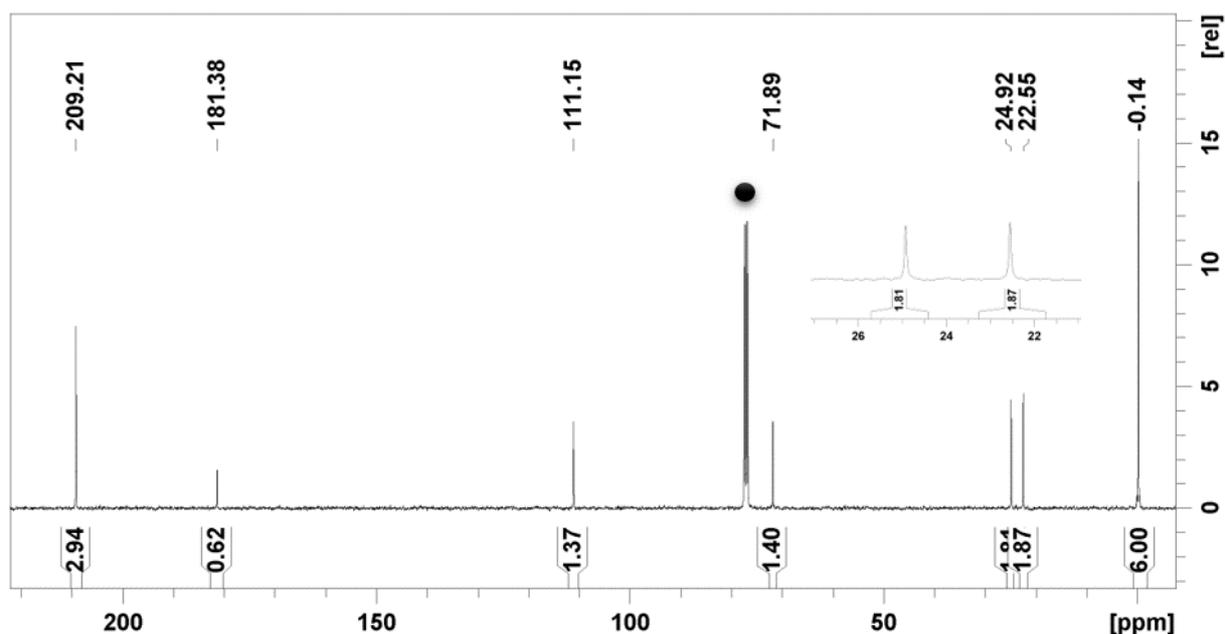


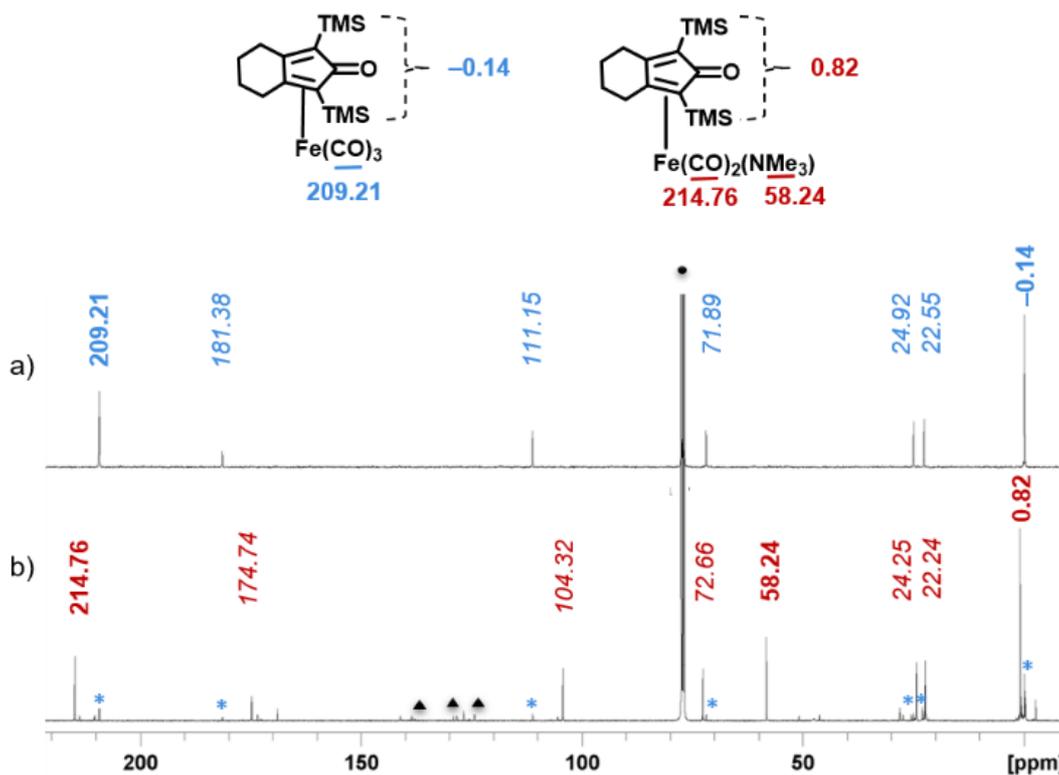
Figure 34 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$ , quantitatif de la solution de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  dans  $\text{CDCl}_3$ . Paramètres des mesures :  $D1 = 12 \text{ s}$ ,  $P1 = 7 \mu\text{s}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . Le point noir indique la résonance du solvant  $\text{CDCl}_3$ .

Ce sont ces conditions que nous appliquerons pour l'étude de la solution comportant deux équivalents d'oxydant.

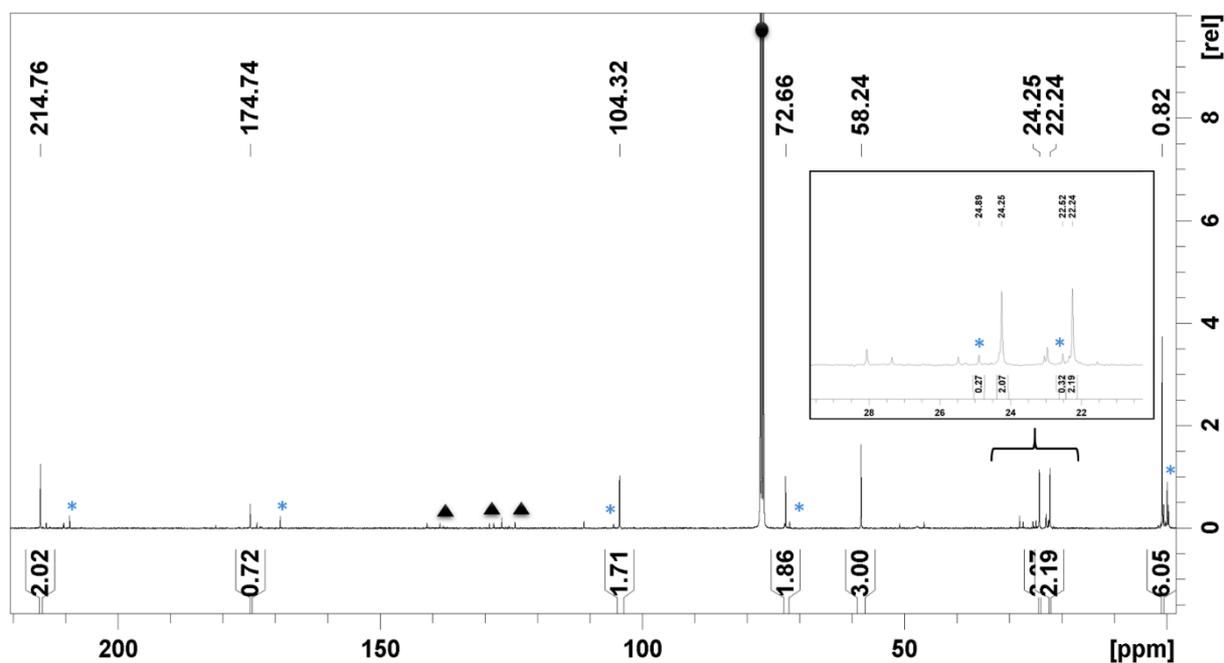
## 5.2. Étude de la solution obtenue en présence de 2 éq de $\text{Me}_3\text{NO}$

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du mélange obtenu en faisant réagir  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  avec 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  est reproduit sur Figure 35 - b. Toutes les résonances caractéristiques de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  sont observées mais minoritaires (elles sont repérées en bleu sur la Figure 13). Ceci était prévisible car le complexe de départ a aussi été observé par spectroscopie Mössbauer.

Le spectre b de la Figure 35 est dominé par de nouvelles résonances attribuées à la formation d'une nouvelle espèce. Celle-ci présente des résonances très voisines de celles du complexe **1** (décalage de moins de 10 ppm), indiquant que les deux structures sont proches. Il est important de noter l'apparition d'une nouvelle résonance à 58,2 ppm. Les valeurs des intégrales des nouvelles résonances sont montrées sur le spectre de la Figure 36.



**Figure 35 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  par synchronisation inverse d'une solution de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  dans  $\text{CDCl}_3$  a) en absence de  $\text{Me}_3\text{NO}$  et b) après réaction avec 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ . Paramètres de mesure :  $D1 = 12$  s,  $P1 = 7 \mu\text{s}$ ,  $T = 298$  K. Les étoiles bleues indiquent les résonances de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , les triangles et le point noirs indiquant respectivement les résonances du toluène et du chloroforme.



**Figure 36 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  par synchronisation inverse d'une solution de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  dans  $\text{CDCl}_3$  après réaction avec 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ . Paramètres de mesure :  $D1 = 12$  s,  $P1 = 7 \mu\text{s}$ ,  $T = 298$  K. Les étoiles bleues indiquent les résonances de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , les triangles et le point noirs celles respectivement du toluène et de  $\text{CDCl}_3$ .

Il est raisonnable de supposer au vu des valeurs des déplacements chimiques que la résonance à 214,8 ppm correspond aux ligands CO coordonnés dans le nouveau complexe, à savoir **3**. De même, celle à 0,82 ppm doit correspondre à celle des groupements méthyles des SiMe<sub>3</sub> dans **3**. De plus, la résonance à 214,8 ppm intègre pour 2 tandis que celle à 0,82 ppm intègre pour 6. Tant les positions que les rapports d'intensité sont en accord avec la formulation proposée pour **3**, à savoir [LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]. Par ailleurs, la nouvelle résonance observée à 58,24 ppm intègre quant à elle pour 3. Elle pourrait donc correspondre aux groupements méthyles de NMe<sub>3</sub>. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons cherché à déterminer la nature de l'atome de carbone associé à cette résonance : s'agit-il d'un carbone primaire ou non ?

### 5.3. Étude par RMN DEPT135

La RMN DEPT135 est une procédure qui permet d'améliorer l'intensité du signal du <sup>13</sup>C et d'indiquer le nombre de protons liés à un atome de carbone. Elle permet de distinguer les signaux <sup>13</sup>C de CH, CH<sub>2</sub>, et CH<sub>3</sub>. Ainsi, en DEPT-135, les groupements CH<sub>2</sub> apparaissent en négatif, les groupements CH et CH<sub>3</sub> apparaissant en positif. Les atomes de carbone quaternaires ne sont pas observés.

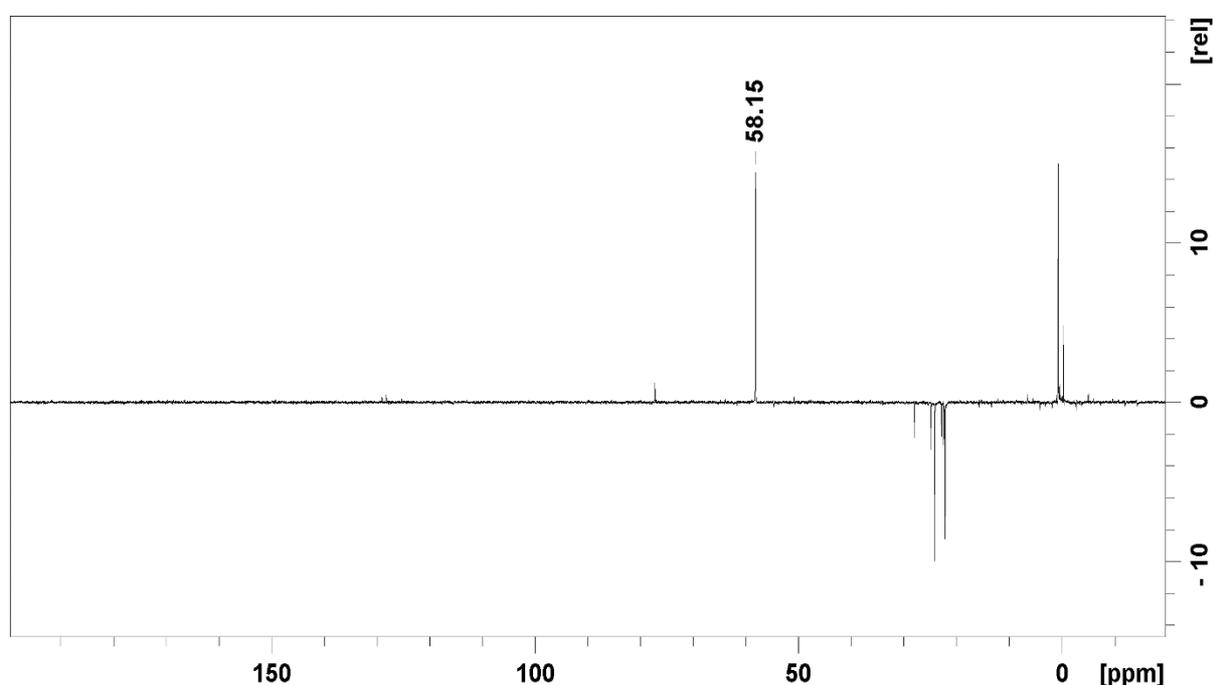


Figure 37 : Spectre RMN DEPT 135 enregistré dans CDCl<sub>3</sub> de [LFe(CO)<sub>3</sub>] mis à réagir avec 2 équivalents de Me<sub>3</sub>NO.

Sur le spectre de la Figure 37, les résonances entre 20 et 30 ppm apparaissent en négatif,

comme attendu pour les atomes de carbone des groupements méthylènes du cyclohexyle. Les deux résonances autour de 0 ppm sont détectées dans le domaine positif, conformément à ce que l'on attend pour les atomes de carbone de groupements méthyles, ici ceux des substituants SiMe<sub>3</sub>. Enfin, la résonance à 58,2 ppm apparaît en positif, ce que l'on attend pour la résonance des groupements méthyles de NMe<sub>3</sub>. Ainsi, l'ensemble de ces résultats obtenus par RMN du <sup>13</sup>C sont en accord avec la formulation proposée pour le composé **3**, à savoir un complexe dicarbonylé du fer où la triméthylamine est liée, **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]**.

Par ailleurs, un ratio de 7,3(±0,5) : 1 pour **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]**:**[LFe(CO)<sub>3</sub>]** a été déterminé en se basant sur les intégrales des signaux CH<sub>2</sub> du ligand cyclopentadiénone (cf Figure 34). Ce résultat est en adéquation avec les analyses Mössbauer (71:8 = 8,8) qui montrent que seulement quelques pourcents du pré-catalyseur persistent en solution.

## 6. Discussion

Dans l'ensemble, ces études expérimentales et théoriques ont permis de mettre en lumière le type d'espèces formées lors de l'activation chimique des complexes Fer(cyclopentadiénone)carbonyle. Par la même occasion, elles complètent les études précédentes sur l'activation photochimique. En effet, il a été démontré que l'activation photochimique de **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** dans l'acétonitrile à -30° C donne lieu à l'échange des ligands CO par des molécules d'acétonitrile de manière réversible. De plus, les études conduites avec les complexes de Fer(tétraphénylcyclopentadiénone)carbonyle **[L<sup>Ph</sup>Fe(CO)<sub>3</sub>]** montrent la formation réversible des espèces activées avec un site de coordination vacant quand l'activation photocatalytique est effectuée dans le toluène à température ambiante.

En dépit de ces études qui mettent l'accent sur le rôle du solvant et des conditions de réaction (vial ouvert ou fermé par exemple) sur le type d'espèces formées via l'activation photochimique, trop peu d'études prennent en considération le type d'espèces formées via une activation chimique. La méthode la plus employée dans la littérature pour activer le pré-catalyseur repose sur l'utilisation de l'oxyde de triméthylamine comme oxydant externe, générant du CO<sub>2</sub> et NMe<sub>3</sub> comme sous-produits. Le complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>]** est souvent proposé comme étant le complexe activé qui résulte de l'activation chimique, malgré le pouvoir coordonnant de la triméthylamine.

Nos études mettent en évidence le fait que l'utilisation de Me<sub>3</sub>NO mène à la formation de

complexes sans site de coordination vacant, le CO libéré étant remplacé par NMe<sub>3</sub>. La conversion de **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** n'est jamais complète en utilisant entre un et quatre équivalents de Me<sub>3</sub>NO à température ambiante dans le toluène. Les mélanges obtenus contiennent le pré-catalyseur, à l'état de traces quand 2 et 4 équivalents sont ajoutés, ainsi que d'autres espèces dans lesquelles un ou deux CO sont décoordonnés. Nous proposons que les CO décoordonnés sont remplacés par des molécules de triméthylamine. On peut anticiper que la perte de tous les ligands CO fragilise le complexe et mène à la démétallation irréversible du complexe moléculaire.

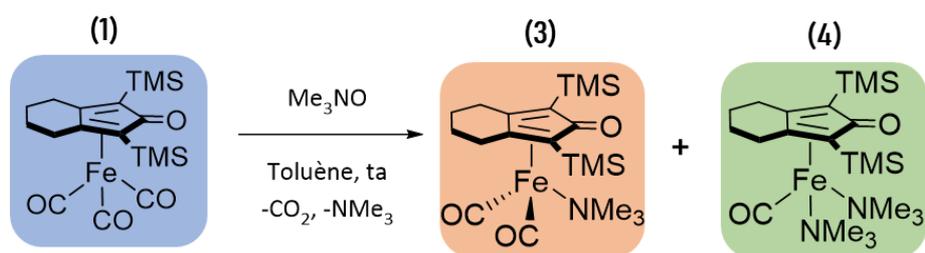
En conditions catalytiques et après ajout de Me<sub>3</sub>NO, la coordination de l'alcool peut donc être en compétition avec celle de la NMe<sub>3</sub> générée. Il a déjà été démontré que le ligand X dans des complexes **[LFe(CO)<sub>2</sub>(X)]** (X représentant un ligand phosphine, nitrile ou pyridine) peut être substitué par un alcool.<sup>13</sup> Ainsi, la formation de **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]** peut ne pas être nuisible à la catalyse mais pourrait diminuer l'efficacité catalytique du complexe. Il est aussi important de noter que chauffer à 35° C la solution de **1** avec 2 équivalents de Me<sub>3</sub>NO pendant 20 minutes n'a pas mené à la formation du complexe à 16 électrons et que NMe<sub>3</sub> reste donc coordonné au fer. En revanche, la génération de NMe<sub>3</sub> qui est une base, pourrait interférer avec les conditions acides utilisées parfois en catalyse. Dans ce cas, ce système ne peut pas être considéré comme un système « sans base ». Ceci peut être évité en employant des complexes **[(HL)FeH(CO)<sub>2</sub>]** ou **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCR)]** dans lesquels seuls H<sub>2</sub> et RCN seront respectivement libérés durant la réaction. De plus, notre étude suggère que Me<sub>3</sub>NO réagit aussi avec **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]**. La coexistence de **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]** et **[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** quel que soit le nombre d'équivalents de Me<sub>3</sub>NO ouvre la porte à d'autres questionnements en ce qui concerne l'espèce active en catalyse. Cependant, la présence du substrat (alcool) pourrait induire un changement dans la distribution des espèces de fer formées. De ce fait, le choix de la nature et la quantité de l'agent d'activation sont cruciaux.

## 7. Conclusion

Une étude sur les réactions de **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** avec différentes quantités de Me<sub>3</sub>NO a été menée afin d'acquérir une compréhension approfondie concernant la nature et la distribution des espèces de fer formées. La combinaison des spectroscopies Mössbauer et RMN du <sup>13</sup>C avec des calculs DFT a permis de mettre en évidence la formation de **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]** et

**[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** lors de la réaction de Me<sub>3</sub>NO sur **[LFe(CO)<sub>3</sub>]**. Aucune trace de l'espèce active proposée **[LFe(CO)<sub>2</sub>]** n'a pu être mise en évidence que ce soit par spectroscopie Mössbauer ou par RMN du <sup>13</sup>C. Lorsque 2 équivalents d'oxydant sont utilisés, **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** est l'espèce majoritaire (Figure 38). Ce complexe pourrait être l'intermédiaire clé pour la catalyse. De plus, ces travaux mettent en lumière le fait que le pré-catalyseur et les espèces actives correspondantes présentent des différences dans leurs structures électroniques qui les rendent différenciables par spectroscopie Mössbauer.

Ceci ouvre la voie à l'étude par spectroscopie Mössbauer de procédés catalytiques complexes



**Figure 38** : Réaction d'activation chimique du complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** en présence de 2 équivalents de Me<sub>3</sub>NO dans le toluène, à température ambiante.

impliquant des complexes fer(cyclopentadiénone)carbonyle. De manière plus importante, cette étude permet de mettre en lumière l'importance du choix du mode d'activation des complexes fer(cyclopentadiénone)carbonyle, ce choix étant crucial vis-à-vis des réactions de catalyse envisagées.

## 8. Experimental section

### General informations

NMR spectra were recorded on a Bruker AC 400 (400 MHz) spectrometer in  $\text{CDCl}_3$  in general. Chemical shifts are given in ppm, using as internal standards the residual  $\text{CHCl}_3$  signal for  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta = 7.26$ ) and the deuterated solvent signal for  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta = 77.0$ ). Data for  $^{13}\text{C}$  NMR are reported as follows: chemical shift (multiplicity). Data for  $^1\text{H}$  NMR are reported as follows: chemical shift (multiplicity [s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, sept = septuplet, m = multiplet, b = broad], coupling constants J in Hertz (Hz), integration).

Mössbauer spectra were recorded at 4.2 and 5.8 K, either on a low field Mössbauer spectrometer equipped with a Janis SVT-400 cryostat or on a strong-field Mössbauer spectrometer equipped with an Oxford Instruments Spectromag 4000 cryostat containing an 8 T split-pair superconducting magnet. Both spectrometers were operated in a constant acceleration mode in transmission geometry. The isomer shifts are referenced against that of a room-temperature metallic iron foil. Analysis of the data was performed with a home-made program.

Anhydrous solvents were bought from Sigma-Aldrich and used in their commercial form without further purification. All commercially available reagents were used as received. All the reactions were carried out using standard Schlenk techniques or in an argon-filled glovebox.

### General procedure for the reaction of $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ with $\text{Me}_3\text{NO}$ :

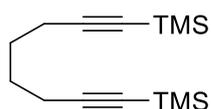
In glovebox, to a toluene (3.93 mL) solution of  $[\text{FeL}(\text{CO})_3]$  (0,022M) protected from light was added the desired quantity of  $\text{Me}_3\text{NO}$  under vigorous stirring and at room temperature. The solution turns from yellow to orange. Aliquots of the mixture were subjected to UV-Vis measurements along the time. UV-Vis spectra superimpose after 10 minutes indicating completion of the reaction. 400  $\mu\text{L}$  of the solution were transferred in Delrin cup, frozen under argon and subjected to Mössbauer spectroscopy measurement. The remaining solution was quickly evaporated under vacuum at 305 K. The orange oily residue was dissolved in  $\text{CDCl}_3$  and directly subjected to NMR spectroscopy.

Note that in the case of one or two equivalents of  $\text{Me}_3\text{NO}$ , the obtained solutions were found stable over hours (no significant UV-Vis evolution). With four equivalents of  $\text{Me}_3\text{NO}$ , a precipitate forms after 10 minutes indicating a poor stability of the species formed. Attempt

to conduct the reaction with four equivalents of  $\text{Me}_3\text{NO}$  directly in deuterated solvent to analyze the species formed by NMR failed due to the poor stability of the sample (precipitation occurring in the NMR tube at the NMR time scale).

### 1,8-bis(trimethylsilyl)octa-1,7-diyne

Ref: <https://doi.org/10.1002/chem.201302432>



In a dried Schlenk tube, to a solution of octa-1,7-diyne (1 mmol) in dried THF (2 mL), at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  was added *n*-BuLi 109-72-8 (2.2 mmol). The reaction mixture was stirred for 10 minutes at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , and then 1 hour at room temperature. The trimethylsilylchloride (2.2 mmol) was added and the resulting solution was stirred 3 hours at room temperature. Aqueous saturated solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was added then aqueous layer was extracted with ether (2x10 mL). Combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$ . After filtration, solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography using pentane/ethyl acetate (90/10) to afford the product as colorless oil (98%).

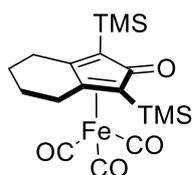
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$ = 2.27-2.19 (m, 4H,  $2\times\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.65-1.57 (m, 4H,  $2\times\text{CH}_2$ ), 0,13 (s, 0,13, 18H,  $6\times\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$ = 107.0 ( $2\times\text{C}_q$ ), 84.6 ( $2\times\text{C}_q$ ), 27.6 ( $2\times\text{CH}_2$ ), 19.3 ( $2\times\text{CH}_2$ ), 0,1 ( $6\times\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (neat):  $\nu$  2958, 2901, 2866, 2175, 1248, 835, 758  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}_2$ : 251.1651; Found: 251.1642.

### (2,4-bis(trimethylsilyl)bicyclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)iron tricarbonyl ( $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ )

Ref: <https://doi.org/10.1002/cctc.201300325>



In a dried Schlenk tube, iron complex  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (0.364g, 1 mmol) was added to a solution of 1,8-bis(trimethylsilyl)octa-1,7-diyne (0.250 g, 1 mmol) in degassed toluene (7.5 mL). The

reaction mixture was stirred at 110°C °C for 8 hours then cooled down to room temperature. The crude product was purified by column chromatography on neutral alumina using pentane/ethyl acetate (100 to 50/50) to afford the iron complex **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** (0.354 g, 85 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 2.66-2.48 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>C=C), 1.90-1.76 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 0,27 (s, 18H, 6xCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 209.2 (3xFe-CO), 181.4 (CO), 111.1 (2xC<sub>q</sub>), 71.9 (2xC<sub>q</sub>), 24.9 (2xCH<sub>2</sub>C=C), 22.5 (2xCH<sub>2</sub>), -0,1 (6xCH<sub>3</sub>) ppm.

## 9. Références bibliographiques

- (1) Knölker, H.-J.; Goesmann, H.; Klauss, R. A Novel Method for the Demetalation of Tricarbonyliron–Diene Complexes by a Photolytically Induced Ligand Exchange Reaction with Acetonitrile. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (5), 702–705. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990301\)38:5<702::AID-ANIE702>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990301)38:5<702::AID-ANIE702>3.0.CO;2-W).
- (2) Lehnherr, D.; Ji, Y.; Neel, A. J.; Cohen, R. D.; Brunskill, A. P. J.; Yang, J.; Reibarkh, M. Discovery of a Photoinduced Dark Catalytic Cycle Using in Situ LED-NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (42), 13843–13853. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08596>.
- (3) Feldmeier, C.; Bartling, H.; Riedle, E.; Gschwind, R. M. LED Based NMR Illumination Device for Mechanistic Studies on Photochemical Reactions – Versatile and Simple, yet Surprisingly Powerful. *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2013.04.011>.
- (4) Plank, T. N.; Drake, J. L.; Kim, D. K.; Funk, T. W. Air-Stable, Nitrile-Ligated (Cyclopentadienone)Iron Dicarbonyl Compounds as Transfer Reduction and Oxidation Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (4), 597–601. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100896>.
- (5) Pearson, A. J.; Dubbert, R. A. Intramolecular Alkyne–Alkyne and Alkyne–Alkene Couplings Promoted by Iron Carbonyls. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, No. 3, 202–203. <https://doi.org/10.1039/C39910000202>.
- (6) Knölker, H.-J.; Heber, J. Transition Metal-Diene Complexes in Organic Synthesis, Part 18.1 Iron-Mediated [2+2+1] Cycloadditions of Dienes and Carbon Monoxide: Selective Demetalation Reactions. *Synlett* **1993**, *1993* (12), 924–926. <https://doi.org/10.1055/s-1993-22654>.
- (7) Hieber, W.; Leutert, F. Über Metallcarbonyle. XII. Die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls und die Bildung des Eisencarbonylwasserstoffs. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *204* (1–2), 145–164. <https://doi.org/10.1002/zaac.19322040115>.
- (8) Knölker, H.-J.; Baum, E.; Goesmann, H.; Klauss, R. Demetalation of Tricarbonyl(Cyclopentadienone)Iron Complexes Initiated by a Ligand Exchange Reaction with NaOH—X-Ray Analysis of a Complex with Nearly Square-Planar Coordinated Sodium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (13–14), 2064–2066. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990712\)38:13/14<2064::AID-ANIE2064>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<2064::AID-ANIE2064>3.0.CO;2-W).
- (9) *Mössbauer Spectroscopy Group*. Royal Society of Chemistry.

<https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/interest-groups/mossbauer/> (accessed 2021-12-13).

(10) Bjornsson, R.; Neese, F.; DeBeer, S. Revisiting the Mössbauer Isomer Shifts of the FeMoco Cluster of Nitrogenase and the Cofactor Charge. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (3), 1470–1477. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02540>,

(11) Pearson, A. J.; Shively, R. J. Iron Carbonyl Promoted Cyclocarbonylation of 3-Hydroxy .Alpha.,.Omega.-Diyne To Give (Cyclopentadienone)Iron Tricarbonyl Complexes. *Organometallics* **1994**, *13* (2), 578–584. <https://doi.org/10.1021/om00014a032>.

(12) Moulin, S.; Dentel, H.; Pagnoux-Ozherelyeva, A.; Gaillard, S.; Poater, A.; Cavallo, L.; Lohier, J.-F.; Renaud, J.-L. Bifunctional (Cyclopentadienone)Iron–Tricarbonyl Complexes: Synthesis, Computational Studies and Application in Reductive Amination. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (52), 17881–17890, <https://doi.org/10.1002/chem.201302432>.

(13) Casey, C. P.; Guan, H. Cyclopentadienone Iron Alcohol Complexes: Synthesis, Reactivity, and Implications for the Mechanism of Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (7), 2499–2507. <https://doi.org/10.1021/ja808683z>.

# **Chapitre 3 : Développement d'une nouvelle stratégie pour la synthèse de composés fluorés**

---

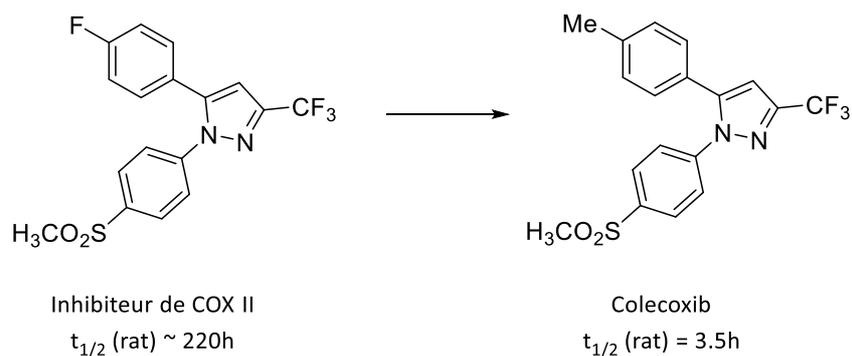
## 1. Introduction

Comme décrit dans le chapitre précédent, les complexes de fer(cyclopentadiénone)tricarbonyle sont des catalyseurs très efficaces et polyvalents. À titre d'exemple, ils sont utilisés pour catalyser des réactions d'hydrogénation de cétones, d'oxydation d'alcools, d'amination réductrice ainsi que de *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools.<sup>1</sup> Ces complexes peuvent également être utilisés pour développer de nouvelles réactivités telle que la synthèse de molécules fluorées.

### 1.1. Propriétés et intérêts des molécules fluorées en industrie pharmaceutique

Les molécules fluorées sont particulièrement intéressantes car elles sont couramment utilisées dans les industries agrochimiques et pharmaceutiques. En effet, près de la moitié des pesticides développés récemment contiennent au moins un atome de fluor.<sup>2,3</sup> L'utilisation dans l'industrie pharmaceutique revêt une importance encore plus grande. À titre d'exemple, en 2016, le fluor était présent au sein de 35% de nouveaux candidats médicamenteux en phases d'essais cliniques II et III.<sup>3</sup> De plus, il entre dans la composition de certains des médicaments les plus prescrits au monde, représentant un marché de plusieurs milliards de dollars.<sup>4</sup>

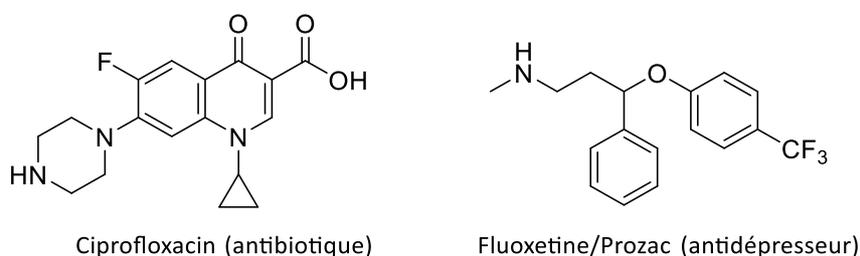
D'un point de vue chimique, le fluor est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique, ce qui le rend très réactif face à n'importe quelle molécule organique. C'est aussi un élément lipophile et un très faible nucléophile. L'introduction de cet élément au sein de molécules organiques à visée thérapeutique leur confère des propriétés très intéressantes. Son électronégativité rend la liaison C-F très robuste (énergie de dissociation de 117 kcal/mol contre 89 kcal/mol pour une liaison C-C par exemple). Sa formation et son clivage biologiques exigeraient des intermédiaires extrêmement activés qui sont difficiles à générer dans des conditions biologiques. Cette caractéristique assez rare peut être d'une grande valeur pour la conception rationnelle de molécules ayant une réactivité et une activité biologique présumées. Ainsi, le remplacement d'une liaison C-H par une liaison C-F permet d'augmenter le temps de demi-vie de certains composés comme c'est le cas pour l'inhibiteur de la cyclo-oxygénase (COX) II (Figure 1).<sup>5</sup>



**Figure 1 :** Développement de l'inhibiteur COX II : Colecoxib. Le remplacement de l'atome de fluor par un groupement méthyle réduit le temps de demi-vie très long à un niveau plus acceptable (étude menée sur le rat).

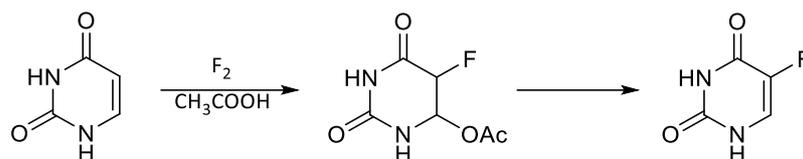
Cette même électro-négativité permet aussi de diminuer le  $pK_a$  des composés contenant des atomes de fluor. Très souvent, une modification du  $pK_a$  a une forte incidence sur les propriétés pharmacocinétiques de la molécule et sur son affinité de liaison. Ainsi, la diminution de la basicité d'une molécule améliore sa perméabilité membranaire et augmente sa biodisponibilité. Depuis la première approbation en 1955 par la *Food and Drug Administration* (FDA) d'un médicament contenant du fluor, des centaines de molécules fluorées ont été mises sur le marché pharmaceutique. Deux exemples sont représentés sur la Figure 2.

### 1.2. Introduction de groupements fluorés au sein de molécules organiques



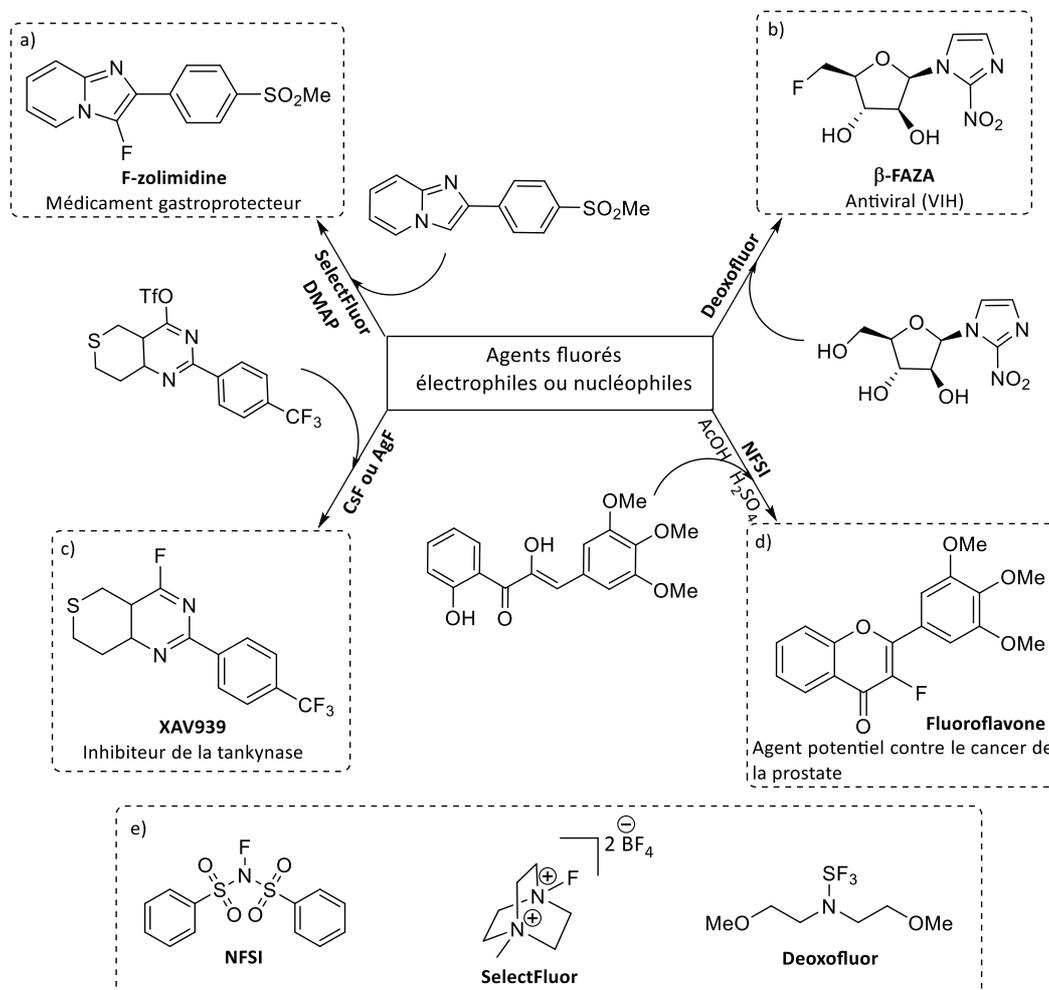
**Figure 2 :** Schémas de médicaments contenant au moins un atome de fluor.

Étant donné l'importance de la présence du fluor pour des applications en industrie, plusieurs méthodologies ont été développées pour synthétiser des molécules fluorées. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer l'utilisation de fluor élémentaire. Cependant, ce dernier est hautement toxique et explosif. La synthèse du 5-fluorouracile, qui possède une activité inhibitrice de la croissance tumorale et qui peut agir comme un anti-métabolite de l'uracile,<sup>6</sup> est une des rares synthèses industrielles utilisant encore du difluor (Schéma 1)<sup>7</sup>.



**Schéma 1 :** Dernière étape de la synthèse du 5-fluorouracile impliquant le difluor.

Afin d'éviter l'utilisation du fluor élémentaire, d'autres méthodologies ont été élaborées. Désormais, la méthode la plus courante pour introduire un groupement fluoré est l'utilisation d'agents fluorés contenant des liaisons N-F. Le développement de réactifs N-F marque un réel progrès dans le domaine de la fluorination. En effet, la liaison N-F rend ces agents fluorés stables et facilement manipulables. Parmi ces agents, nous pouvons citer *Selectfluor*,<sup>8</sup> *NFSI*<sup>9</sup> ou *Deoxofluor*,<sup>10</sup> qui ont tous été employés à l'échelle industrielle pour la synthèse de molécules médicamenteuses (Schéma 2).

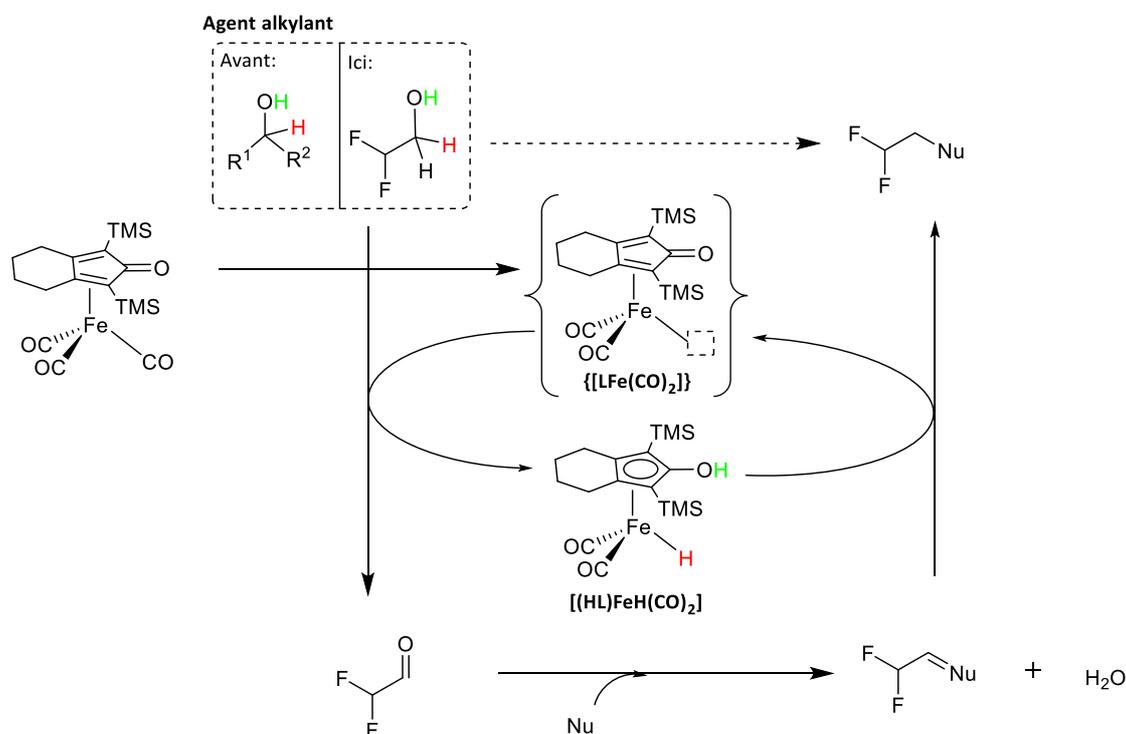


**Schéma 2 :** a) à d) application d'agents fluorés dans la synthèse de molécules possédant une activité pharmaceutique. e) Formules de NFSI, Deoxofluor et Selectfluor.

Cependant, la plupart des méthodologies citées ne s'inscrivent pas dans une démarche durable. Le fluor élémentaire est hautement toxique et explosif, tandis que les agents fluorés sont tout aussi toxiques en plus d'être chers.

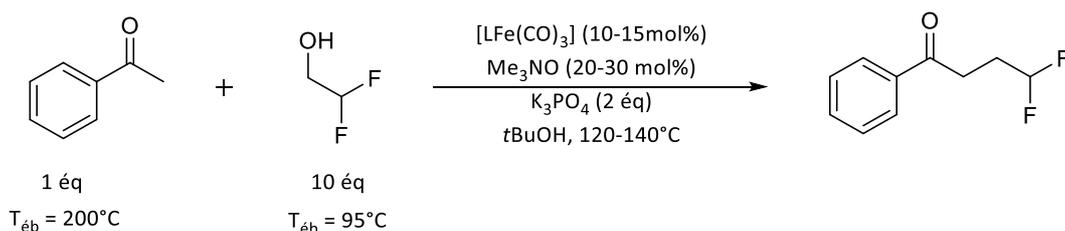
Il faut garder à l'esprit que malgré les différents avantages qu'ils présentent, les produits pharmaceutiques fluorés sont potentiellement toxiques. En effet, une grande partie est métabolisée par l'organisme mais une bonne quantité de ces produits se retrouve dans l'environnement. Étant donné la force de la liaison C-F, leur dégradation est pour le moins difficile. Nous avons considéré ici que la balance risque/bénéfice penche plutôt du côté du bénéfique notamment en ce qui concerne le développement d'une nouvelle méthodologie de fluorination moins polluante que celles employées jusqu'à présent.

La réaction de fluorination idéale serait une réaction efficace, économique et écologique. Une démarche dans le cadre de la chimie durable serait de pouvoir introduire des groupements fluorés via la stratégie BH (Schéma 3). L'idée est d'employer la même méthodologie que celle utilisée pour les réactions de *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools, en remplaçant l'agent alkylant (alcool primaire/secondaire) par un alcool fluoré comme le difluoroéthanol et diverses sources de nucléophiles. À notre connaissance, l'utilisation des alcools fluorés en tant que réactifs alkylants fluorés n'a pas été mise au point à ce jour.



**Schéma 3 :** Application de la stratégie BH catalysée par des complexes de fer(cyclopentadiénone)tricarboxyle pour la synthèse de molécules fluorées.

Notre collaborateur, Adrien Quintard (Aix-Marseille Université, iSm2), a mis au point une méthodologie efficace pour coupler le difluoroéthanol (agent alkylant) à l'acétophénone (nucléophile), en employant le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  comme pré-catalyseur. L'étude des conditions de réaction a permis de déterminer que le meilleur rendement (85%) est obtenu en employant les conditions suivantes : 15 mol% de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , 30 mol% de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , 1 équivalent d'acétophénone, 10 équivalents de difluoroéthanol, ainsi que 2 équivalents de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  comme base (Schéma 4).



**Schéma 4** : Synthèse du 4,4-difluoro-1-phénylbut-1-one.

La réaction est effectuée dans le *t*-butanol en chauffant à 120°C pendant 72h. Quand la réaction est effectuée dans le toluène, les rendements obtenus diminuent drastiquement (environ 30%). De plus, cette réaction nécessite d'être réalisée dans un tube scellé pour : (i) éviter l'évaporation des substrats possédant un faible point d'ébullition ; (ii) éviter la dégradation des intermédiaires réactionnels présumés  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  et  $[(\text{LH})\text{FeH}(\text{CO})_2]$  qui sont sensibles à l'air et (iii) tenir compte du fait que le carbonyle pré-supposément formé (2,2-difluoroéthanal) est un gaz.

Le rôle exact de la base n'est pas encore bien compris, mais diminuer le nombre d'équivalents de base diminue fortement les rendements. Ce qui est encore plus surprenant, c'est que le rendement n'augmente pas, même en rajoutant du pré-catalyseur et  $\text{Me}_3\text{NO}$  en fin de réaction. Le produit formé étant difficilement séparable de l'acétophénone, une réaction complète facilitera donc l'isolement du produit final.

Les observations mentionnées ci-dessus soulèvent de nombreuses questions telles que : *Le catalyseur se retrouve-il désactivé/empoisonné durant la réaction ? Quel est le mécanisme de cette réaction ? Ou encore : quel est le rôle de la base ?*

L'objectif de ce chapitre est de trouver des réponses à ces questionnements pour pouvoir améliorer ce procédé (augmenter le taux de conversion) de manière rationnelle. Pour ce faire, nous allons nous intéresser à plusieurs aspects. D'un côté, nous allons étudier l'influence de différents paramètres sur les rendements. D'un autre côté, nous allons nous intéresser à

l'étude mécanistique du cycle catalytique afin de déterminer l'étape limitante.

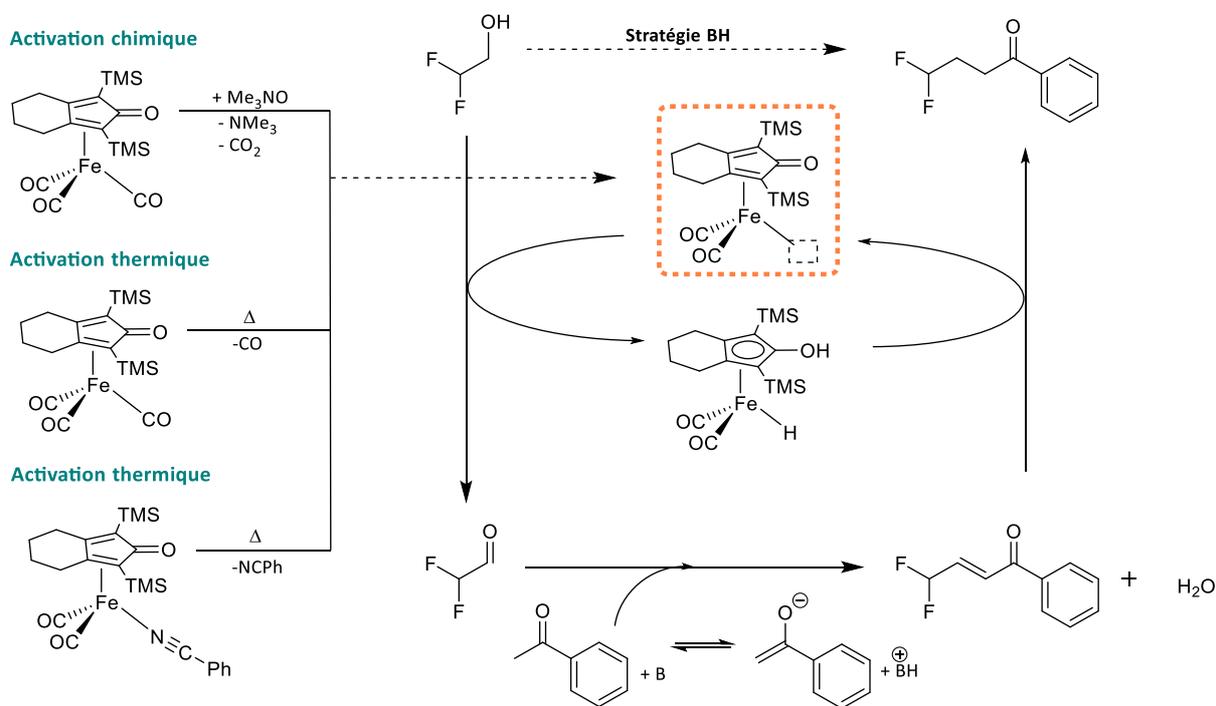
Toutes les études précédentes ainsi que les caractérisations des complexes utilisés ont été effectuées dans le toluène (Chapitre 2). C'est donc ce solvant et non le *tert*-butanol qui sera utilisé dans les expériences exposées ci-après.

## 2. Étude de l'influence des paramètres de réaction sur les rendements de la réaction de catalyse

Nous nous sommes intéressés à deux aspects : le mode d'activation et le temps de réaction.

### 2.1. Le mode d'activation

Les différents modes d'activation des complexes de type fer(cyclopentadiénone)tricarbonyle ont été exposés dans le chapitre précédent. Pour rappel, ils peuvent être activés chimiquement, photochimiquement et/ou thermiquement. Ici, nous allons étudier l'influence du mode d'activation sur le rendement de la réaction en employant deux classes de complexes :  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$  (Schéma 5).



**Schéma 5** : Réaction de condensation du difluoroéthanol et de l'acétophénone catalysée par le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  ou  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$  via la stratégie BH.

Le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  peut être activé chimiquement (en utilisant  $\text{Me}_3\text{NO}$  comme oxydant)

et/ou thermiquement. Le complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]** contient un ligand nitrile plus labile que le ligand CO. Son activation thermique devrait mener plus facilement à la formation supposée du complexe actif **[LFe(CO)<sub>2</sub>]**, comparé à **[LFe(CO)<sub>3</sub>]**.

Pour commencer, les conditions de réaction développées par A. Quintard sont reproduites dans le toluène afin de pouvoir comparer les résultats obtenus (Entrée 1 - Tableau 6). Il s'agit à la fois d'une activation chimique (utilisation de 2 équivalents de Me<sub>3</sub>NO par rapport au catalyseur) et thermique (réaction effectuée à 120°C pendant 24h). Les mêmes conditions sont ensuite appliquées en absence de Me<sub>3</sub>NO (Entrée 2 - Tableau 6), ce qui correspond à une activation purement thermique. Enfin, c'est le complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]** qui est employé et activé thermiquement (Entrée 3 - Tableau 6).

Les taux de conversion et le rendement sont déterminés par GC (Chromatographie en phase gazeuse). Le dodécane (0,2 M) est utilisé comme référence interne. Le taux de conversion est déterminé à partir de la quantité d'acétophénone consommée tandis que le rendement est déterminé à partir de la quantité de produit final synthétisé.

**Tableau 6** : Conditions de réaction<sup>a</sup> utilisées pour étudier l'influence du mode d'activation.

| Entrée | Complexe (15 mol%)                 | Me <sub>3</sub> NO (mol %) | Conversion <sup>b,c</sup> (%) | Rendement <sup>b,c</sup> (%) |
|--------|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 1      | <b>[LFe(CO)<sub>3</sub>]</b>       | 30                         | 28                            | 16                           |
| 2      | <b>[LFe(CO)<sub>3</sub>]</b>       | 0                          | 23                            | 17                           |
| 3      | <b>[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]</b> | 0                          | 32                            | 20                           |

<sup>a</sup> Les réactions ont été effectuées avec 4 M de difluoroéthanol, 0,4 M d'acétophénone, 2 équivalents de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 15 mol% de catalyseur dans le toluène à 110 °C pendant 24 h. <sup>b</sup> Les taux de conversion et les rendements ont été déterminés par GC en analysant le brut de catalyse sans aucun traitement. <sup>c</sup> Chaque réaction a été dupliquée, les taux de conversions et les rendements donnés dans le tableau sont la moyenne de ces expériences.

Quand la réaction est menée dans le toluène, les rendements sont nettement plus faibles (16 à 20%) que quand celle-ci est réalisée dans le *t*-BuOH (85 %). Ceci était prévisible car la réaction a été optimisée pour être réalisée dans le *t*-BuOH. Néanmoins, en comparant les résultats obtenus dans le toluène, il n'y a pas de différences majeures observées entre les trois expériences. Que le complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** soit activé chimiquement et thermiquement (Entrée 1) ou uniquement thermiquement (Entrée 2), les conversions ainsi que les rendements sont similaires.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'activation chimique du complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]**.

Nous avons vu qu'en présence de 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , en absence de substrats et à température ambiante, le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  est formé en majorité. Si ce même complexe se forme dans les conditions utilisées ici, nous pouvons alors supposer que la présence de  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  n'est pas délétère pour la catalyse. Il est intéressant de noter que dans les conditions de réaction utilisées, une activation purement thermique permet d'obtenir des rendements similaires à ceux obtenus en présence de 2 équivalents d'activateur chimique.

Quand le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$  est utilisé comme catalyseur (Entrée 3), le taux de conversion et le rendement augmentent légèrement mais restent comparables à ceux obtenus avec le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . Nous pouvons donc conclure en disant que le mode d'activation, chimique ou thermique, dans le toluène, n'a pas une influence significative sur le rendement de la réaction. L'étape d'activation du complexe n'est donc pas l'étape limitante du cycle catalytique. *Un meilleur rendement peut-il être atteint en augmentant le temps de réaction ?*

## 2.2. Le temps de réaction

Afin d'étudier l'influence du temps de réaction sur les rendements, la réaction a été réalisée en utilisant le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  en présence et en absence de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , ainsi qu'avec le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$ . La réaction est suivie pendant trois jours et les rendements et taux de conversion déterminés après 24 et 72 h de réaction. Une mesure a également été faite après six jours. Le produit brut de chaque réaction est ensuite analysé par GC (chromatographie en phase gazeuse) afin de déterminer les taux de conversion et les rendements. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 7.

**Tableau 7:** Étude de l'influence du temps de réaction sur les taux de conversion et les rendements en utilisant les complexes  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$ .<sup>a</sup>

| Entrée         | Me <sub>3</sub> NO (mol%) | Temps (h) | Conversion <sup>b,c</sup> (%) | Rendement <sup>b,c</sup> (%) |
|----------------|---------------------------|-----------|-------------------------------|------------------------------|
| 1 <sup>d</sup> | 0                         | 24        | 23                            | 17                           |
| 2 <sup>d</sup> | 0                         | 72        | 67                            | 36                           |
| 3 <sup>d</sup> | 0                         | 144       | 63                            | 39                           |
| 4 <sup>d</sup> | 30                        | 24        | 28                            | 16                           |
| 5 <sup>d</sup> | 30                        | 72        | 62                            | 39                           |
| 6 <sup>e</sup> | 0                         | 24        | 32                            | 20                           |
| 7 <sup>e</sup> | 0                         | 72        | 36                            | 22                           |

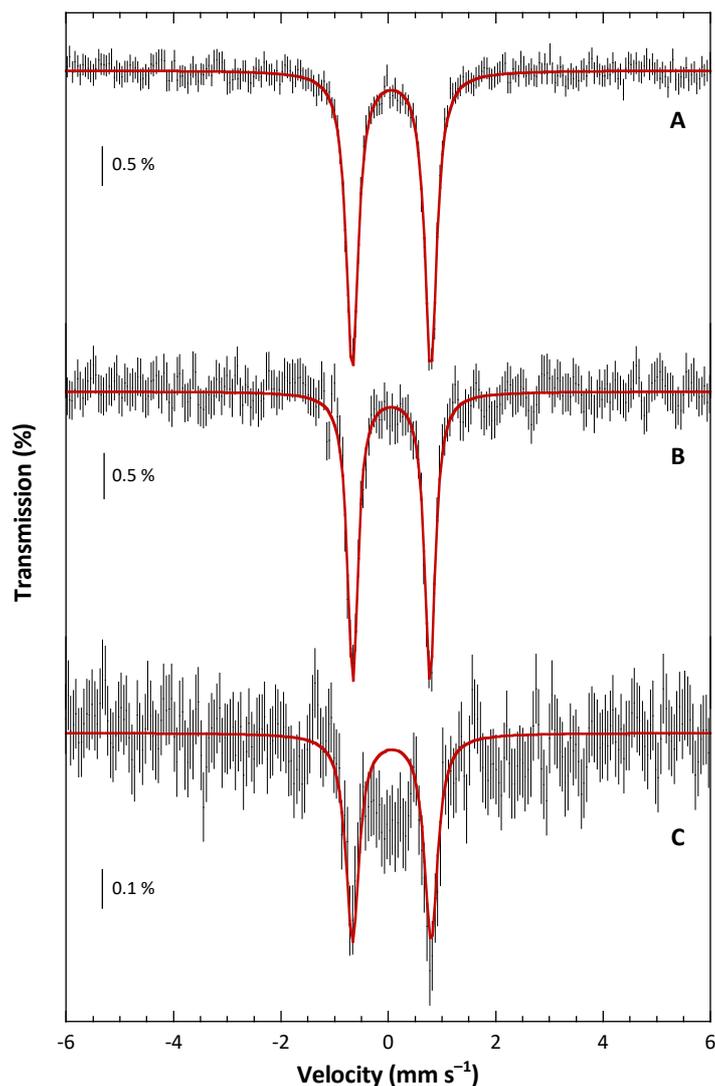
<sup>a</sup> Les réactions ont été effectuées avec 4 M de difluoroéthanol, 0,4 M d'acétophénone, 2 équivalents de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 15 % mol de catalyseur dans le toluène à 110 °C pendant les temps indiqués. <sup>b</sup> Les taux de conversion et les rendements ont été déterminés par GC en analysant le brut de catalyse sans aucun traitement. <sup>c</sup> Chaque réaction a été dupliquée, les taux de conversion et les rendements donnés dans le tableau sont la moyenne de ces expériences. <sup>d</sup> Complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  utilisé comme catalyseur. <sup>e</sup> Complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$  utilisé comme catalyseur.

En utilisant le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , les taux de conversion ainsi que les rendements sont en première estimation doublés quand on triple le temps de réaction (Entrées 1 et 2 du Tableau 7). Cependant, un plateau est atteint au bout de 72 heures et presque plus aucune évolution n'est observée pour une durée de 6 jours (Entrée 3). L'ajout de Me<sub>3</sub>NO (entrées 4 et 5) n'a pas plus d'influence sur les rendements, quel que soit le temps de réaction. La même tendance que pour les entrées 1 et 2 est observée.

Lorsque le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$  est utilisé, les taux de conversion et le rendement sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  au bout de 24 h. Cependant, ils n'augmentent pas même après 72 h de réaction. Une hypothèse serait que le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$  se dégrade plus vite que le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  dans les conditions catalytiques utilisées.

Par ailleurs, le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est lui aussi thermolabile et les conditions de réaction appliquées (reflux du toluène) pourraient mener à la décoordination des ligands CO et donc à la démétallation du complexe. Ceci pourrait expliquer le fait qu'un plateau est atteint au bout de 72 h. Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse par spectroscopie Mössbauer est effectuée sur le brut de catalyse obtenu pour l'entrée 2 (Figure 3). Les spectres de la figure ci-dessous ont été enregistrés à 82 K sous un faible champ magnétique de 60 mT appliqué parallèlement à la direction des rayons  $\gamma$ . Le spectre A correspond à une solution dans le

toluène du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (0,06 M) en présence des substrats difluoroéthanol (4 M) et acétophénone (0,4 M) et de la référence interne, à savoir le dodécane (0,2 M). Le spectre B correspond à la solution précédente à laquelle la base  $\text{K}_3\text{PO}_4$  a été ajoutée (2 équivalents). Le spectre C correspond quant à lui à une solution gelée après 72 h de réaction à  $120^\circ\text{C}$ . À noter que la concentration en complexe  $\gamma$  est un peu plus faible (0,022 M), le rapport complexe:difluoroéthanol est donc inférieur à 15 %.



**Figure 3 :** Spectres Mössbauer enregistrés à 82 K, avec application d'un champ magnétique de 60 mT parallèle aux rayons  $\gamma$ . A) Complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  en présence des substrats de catalyse et de dodécane, en absence de base. B) Complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  en présence des substrats de catalyse et de dodécane avec ajout de 2 éq. de  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . C) Brut de la réaction de catalyse après 72 h de chauffage. Les paramètres Mössbauer simulés sont résumés dans le Tableau 3.

*Tableau 8: Paramètres Mössbauer obtenus pour les échantillons A à C de la Figur.*

| Spectre | $\delta$ (mm s <sup>-1</sup> ) | $\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> ) | $\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> ) | Cont. (%) |
|---------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------|
| A       | 0,06                           | 1,46                               | 0,27                           | 100       |
| B       | 0,06                           | 1,43                               | 0,27                           | 100       |
| C       | 0,07                           | 146                                | 0,30                           | 70        |

Les paramètres nucléaires obtenus pour reproduire les doublets détectés sont similaires pour les spectres A et B indiquant que la structure de **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** est retenue lors de la dissolution dans le toluène en présence de tous les substrats, y compris la base, dans les conditions de réactions de catalyse, avant tout chauffage. Ces paramètres sont aussi similaires à ceux du complexe seul dans le toluène (Chapitre 2). En ce qui concerne le brut de catalyse, les paramètres nucléaires associés au doublet observé sont similaires aux précédents, indiquant que le complexe est toujours présent en solution. Cependant, cette espèce ne contribue qu'à hauteur de 70%, ce qui indique que le complexe a été dégradé dans ces conditions. On peut noter que l'absorption observée vers 0 mm s<sup>-1</sup> n'est pas reproduite. Il est cependant difficile, compte tenu du faible rapport signal/bruit de ce spectre, de conclure quoi que ce soit quant à la nature de l'espèce formée.

En conclusion, les résultats de ces études suggèrent que les rendements de la réaction ne semblent pas dépendre du mode d'activation. Néanmoins, un temps de réaction plus long (72 h au lieu de 24 h) permet d'augmenter le taux de conversion ainsi que le rendement. Toutefois, le complexe est en partie dégradé au bout de 72 h et l'on peut supposer que prolonger le temps de réaction ne fera qu'accroître ce taux de dégradation.

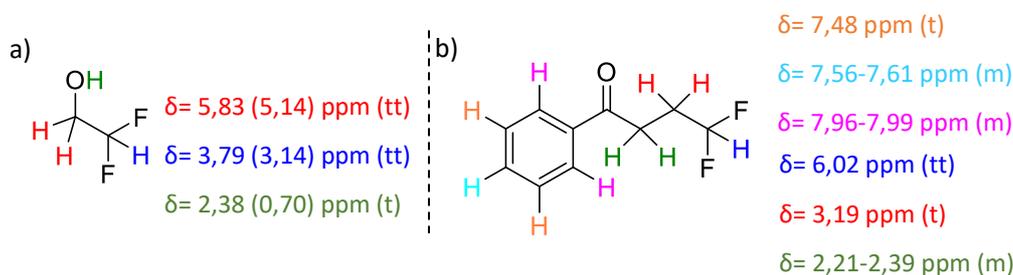
Afin de déterminer l'étape limitante de la catalyse, une étude par spectroscopie RMN est réalisée.

### **3. Études par spectroscopie RMN**

#### **3.1. Étude de la réaction de catalyse**

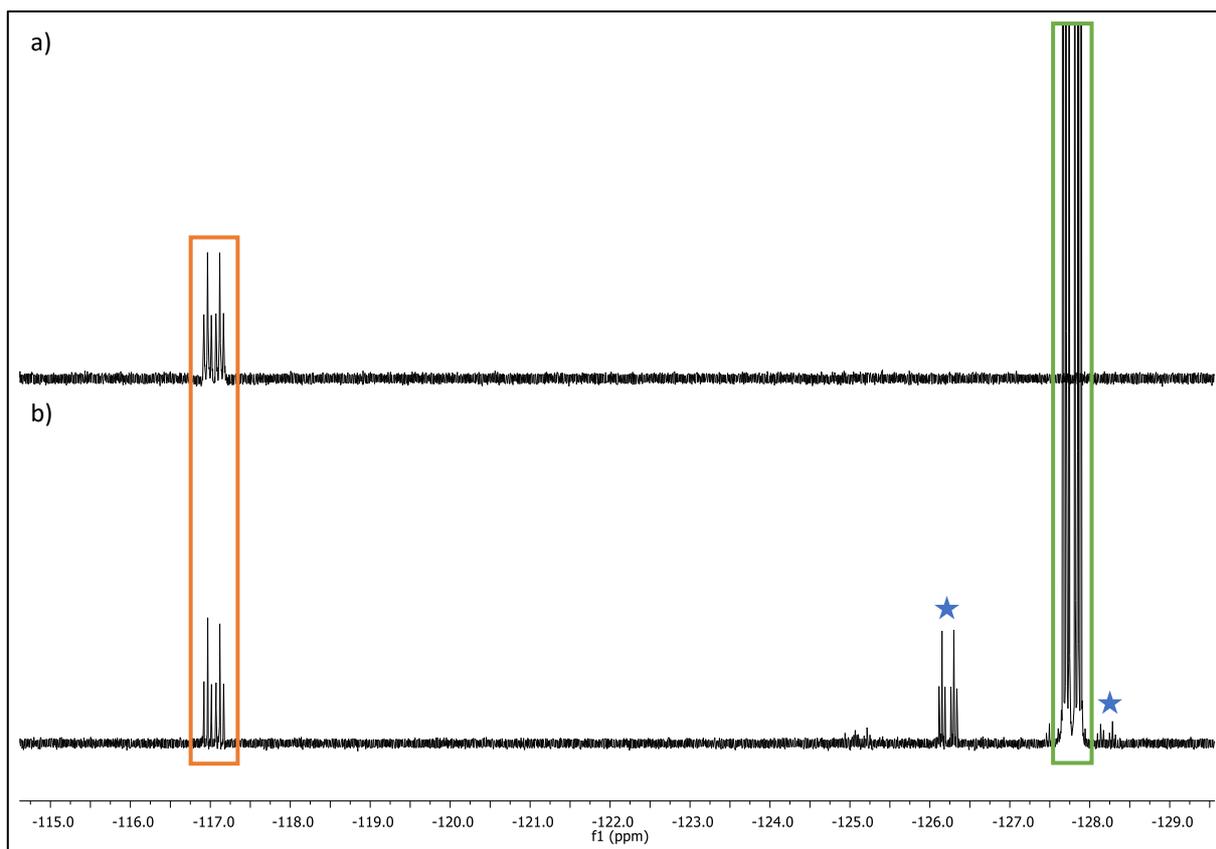
Dans un premier temps, nous décidons d'étudier la réaction de catalyse dans son ensemble. Une première réaction a été réalisée afin de permettre d'isoler le produit de la catalyse, le 4,4-difluoro-1-phénylbutan-1-one. Quelques milligrammes du produit ont pu être isolés sur

des plaques de chromatographie séparative. Ils ont servi pour enregistrer les références pour la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  ainsi que pour la CG. Ainsi, les déplacements chimiques caractéristiques du produit peuvent servir de référence pour la suite (Figure 4).



**Figure 4 :** Formules du difluoroéthanol et du produit désiré de la réaction de catalyse et leurs déplacements chimiques caractéristiques (RMN  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ). Les valeurs entre parenthèses renvoient aux déplacements chimiques par RMN  $^1\text{H}$  dans le toluène- $d_8$ .

La réaction de catalyse a ensuite été réalisée selon la procédure standard décrite dans Tableau 6 – Entrée 1. Le brut de catalyse est analysé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ . Le produit désiré est caractérisé en RMN du fluor par un doublet de triplet à -117 ppm (Figure 5 – a). Ces résonances sont détectées indiquant que celui-ci a bien été formé. Cependant, que ce soit par RMN  $^1\text{H}$  (Annexe 1) ou  $^{19}\text{F}$  (Figure 5- b), il semble que plusieurs sous-produits fluorés non identifiés soient aussi présents. Ceci indique que des réactions secondaires ont eu lieu pendant la catalyse, expliquant en partie la différence observée entre les taux de conversion et les rendements obtenus.



**Figure 5 :** Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{CDCl}_3$ . a) Spectre de référence du produit désiré. b) Produit brut issu de la réaction de catalyse. Cadre orange : doublet de triplets caractéristique du produit désiré. Cadre vert : doublet de triplets du difluoroéthanol de départ. Etoiles bleues : sous-produits issus de la réaction de catalyse.

Après traitement de la réaction, une majeure partie des sous-produits fluorés est éliminée. Néanmoins, la RMN  $^1\text{H}$  (Annexe 1) indique que d'autres sous-produits non identifiés persistent ainsi qu'une partie de l'acétophénone qui n'a pas réagi. Ceci explique les difficultés rencontrées quant à l'isolement du produit. Des tentatives d'isoler et d'identifier ces produits en se basant sur la littérature se sont avérées sans résultat.

Afin d'identifier ces produits secondaires, nous avons choisi d'étudier le processus réactionnel pas à pas. L'idée est d'identifier des intermédiaires ou des étapes du mécanisme, ce qui devrait constituer de bonnes pistes pour établir la formule des produits formés.

### 3.2. Étude de la réaction de déshydrogénation du difluoroéthanol

La première réaction du cycle catalytique étudié consiste à déshydrogéner l'alcool pour former l'aldéhyde correspondant. Ici, l'alcool en question est le difluoroéthanol. Celui-ci est un alcool difficile à déshydrogéner du fait de la présence des deux atomes de fluor exerçant un fort pouvoir électroattracteur. De plus, il possède un point d'ébullition assez faible (environ 95°C) par rapport à la température de la réaction (110-120°C) et sa déshydrogénation devrait mener à la formation d'un aldéhyde possédant un point d'ébullition encore plus bas, ce qui explique les quantités d'alcool (10 équivalents) importantes utilisées durant la catalyse. Si le difluoroéthanol est déshydrogéné, nous nous attendons à former le 2,2-difluoroéthanal, aldéhyde qui est caractérisé par des résonances différentes de celles de l'alcool. Outre le déplacement chimique caractéristique d'un proton -CHO (aux alentours de 9-11 ppm), nous nous attendons à des figures de couplage bien spécifiques pour le second proton telles que décrites dans la Figure 6.

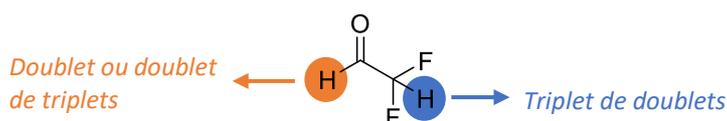


Figure 6 : Formule du 2,2-difluoroéthanal issu de la déshydrogénation du difluoroéthanol et figures de couplage théoriques attendues.

Par ailleurs, nous avons établi grâce aux études résumées dans le Chapitre 2 que la réaction entre le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et deux équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  menait à la formation du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  en majorité. L'étude qui suit nous permettra donc aussi de répondre à la question : peut-on déplacer la triméthylamine coordonnée en présence d'alcool (Schéma 6) ?

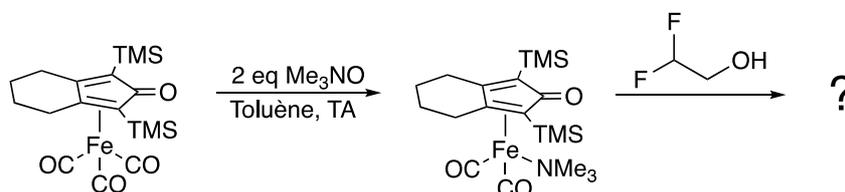


Schéma 6 : Réaction à étudier entre le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et le difluoroéthanol.

Afin de pouvoir suivre la réaction plus facilement, nous décidons de travailler dans des conditions stœchiométriques et à température ambiante. Les réactions sont effectuées dans le toluène deutéré afin d'être suivies par RMN. La poudre de  $\text{Me}_3\text{NO}$  étant insoluble à température ambiante, la réaction d'activation du complexe est effectuée séparément et

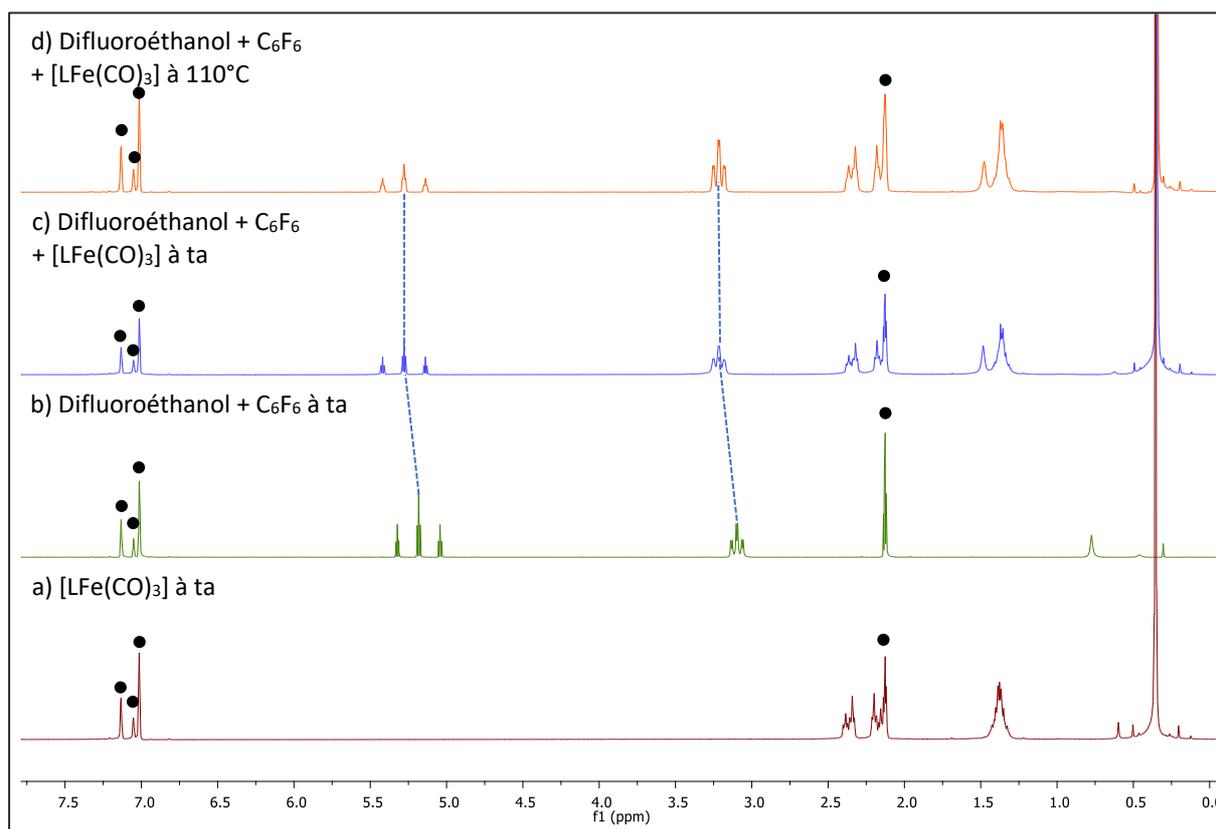
suivie par spectroscopie UV-visible. Une fois le complexe activé, celui-ci est filtré et introduit dans un tube RMN à pression pour être mis à réagir avec l'alcool. Une référence interne ( $C_6F_6$ ) a été utilisée pour l'entrée 1 afin de déterminer la quantité d'alcool consommée par RMN  $^{19}F$ . Le tableau ci-dessous résume les conditions de réaction testées.

**Tableau 9** : Conditions de réaction utilisées pour l'étude de la réaction de déshydrogénation du difluoroéthanol.

| Entrée | [LFe(CO) <sub>3</sub> ] | Me <sub>3</sub> NO | Difluoroéthanol | C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> |
|--------|-------------------------|--------------------|-----------------|-------------------------------|
| 1      | 1 éq                    | /                  | 1 éq            | 0,3 éq                        |
| 2      | 1 éq                    | 2 éq               | 1 éq            | /                             |
| 3      | 1 éq                    | 2 éq               | 2 éq            | /                             |

Afin de déterminer si le complexe réagit directement avec le difluoroéthanol, une réaction en absence de Me<sub>3</sub>NO est effectuée (Entrée 1). La réaction est effectuée en mélangeant d'abord le difluoroéthanol et C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>. Les spectres RMN  $^1H$  du catalyseur seul (Figure 7 – a) et du mélange difluoroéthanol + étalon interne (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) (Figure 7 – b) sont mesurés comme références. Le complexe [LFe(CO)<sub>3</sub>] est ensuite ajouté et la solution résultante est analysée par RMN (Figure 7 – c). Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 110°C pendant 24 h et une mesure RMN est réalisée (Figure 7 – d).

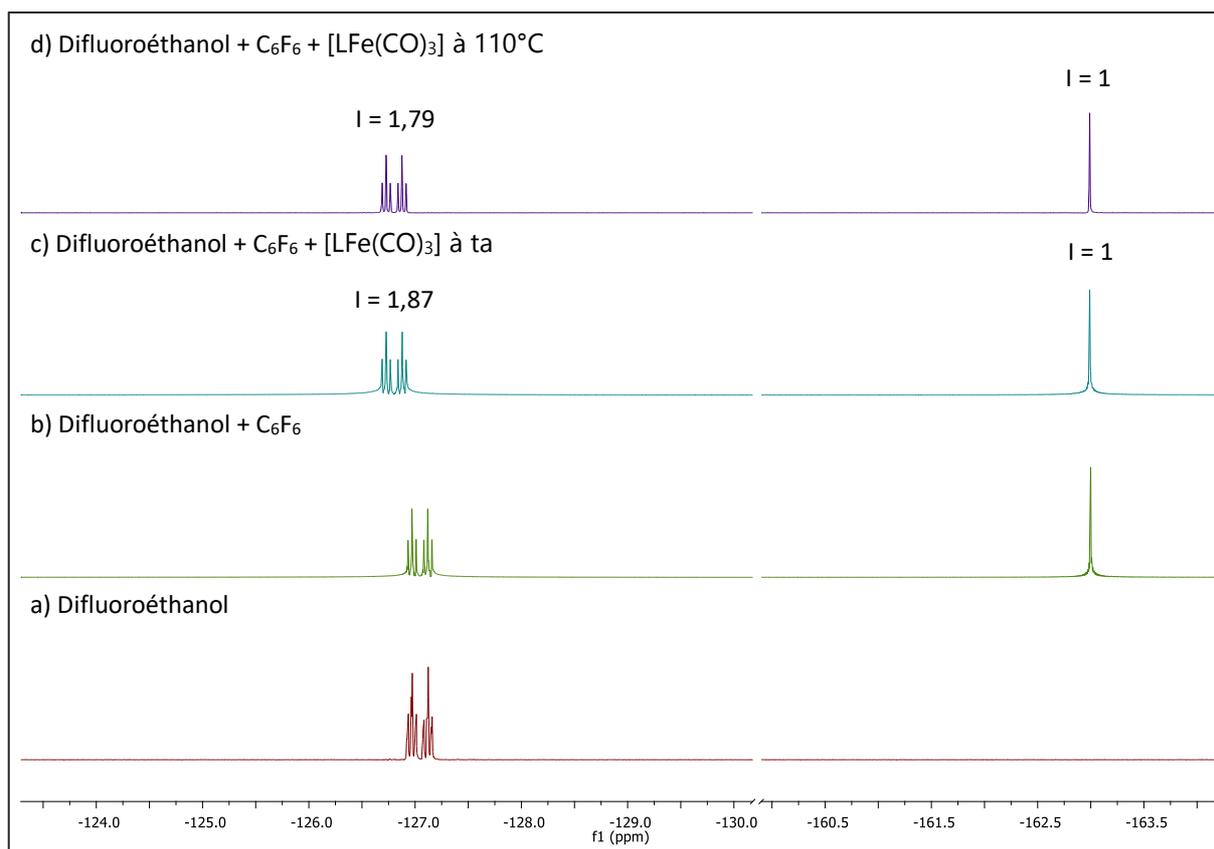
La RMN  $^1H$  indique que les résonances des protons de l'alcool initialement à 5,14 et 3,05 ppm en absence du complexe (Figure 7 - b), sont observées avec un léger décalage à 5,28 et 3,22 ppm quand le complexe est ajouté (Figure 7 - c). Cependant, aucune autre résonance qui pourrait indiquer la formation de l'aldéhyde n'est observée.



**Figure 7 :** Suivi de la réaction de déshydrogénation du difluoroéthanol en absence de  $\text{Me}_3\text{NO}$ . Spectres RMN  $^1\text{H}$  enregistrés dans le toluène- $d_8$ . Les points noirs correspondent aux résonances résiduelles du solvant.

Afin de se rapprocher des conditions réactionnelles utilisées durant la catalyse, le tube RMN est chauffé à  $110^\circ\text{C}$  pendant toute la nuit. Le fait de chauffer le mélange réactionnel permet d'activer le complexe thermiquement en libérant un ligand CO. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 7 - d) indique qu'il n'y a aucun changement.

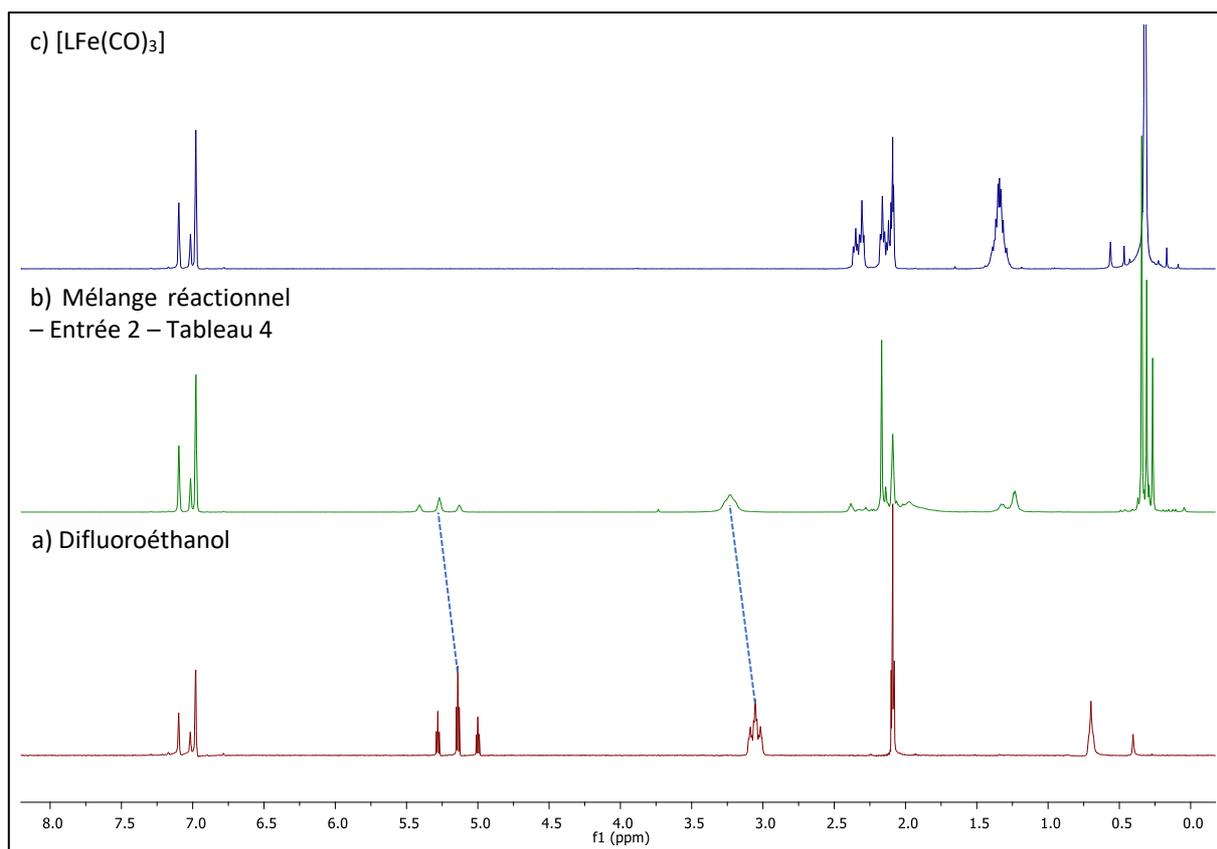
Un comportement similaire est observé par RMN  $^{19}\text{F}$  (Figure 8). En effet, lorsque le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est ajouté dans la solution, la résonance du difluoroéthanol initialement à  $-127,04$  ppm (Figure 8 - a) est observée cette fois-ci à  $-126,84$  ppm (Figure 8 - c). Lorsque la solution est chauffée, une légère baisse de l'intensité du pic correspondant à l'alcool est observée (Figure 8 - d). Ceci était prévisible compte tenu du point d'ébullition du difluoroéthanol ( $95^\circ\text{C}$ ) qui a pu s'évaporer.



**Figure 8 :** Suivi de la réaction de déshydrogénation du difluoroéthanol en absence de  $\text{Me}_3\text{NO}$ . Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  enregistrés dans le toluène- $d_8$ . La zone entre -130 et -160 ppm a été coupé pour plus de clarté, aucune résonance n'étant observée dans cette zone.

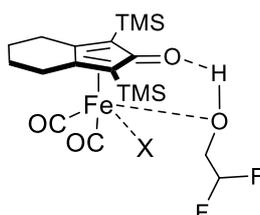
La réaction est ensuite effectuée en présence de 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , ce qui correspond à l'activation par voie chimique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ .

En présence d'un seul équivalent d'alcool (Entrée 2), le spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré (Figure 9 - b) indique que les résonances correspondant aux protons des TMS du complexe de départ sont toujours présentes à 0,31 ppm. Ceci signifie qu'une partie du complexe de départ est toujours présente en solution, ce qui était prévisible car la réaction avec  $\text{Me}_3\text{NO}$  n'est pas complète. Par ailleurs, dans la même zone des TMS, deux nouvelles résonances apparaissent à 0,27 ppm et 0,35 ppm (un agrandissement est donné sur la Figure 12). Ces dernières sont attribuées aux complexes  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$  dont la formation a été mise en évidence dans le Chapitre 2 grâce à la spectroscopie Mössbauer et les calculs théoriques.



**Figure 9 :** Comparaison entre les spectres RMN  $^1\text{H}$  dans toluène- $d_8$  de : a) difluoroéthanol, b) mélange réactionnel issu de l'entrée 2 du Tableau 9, c) complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ .

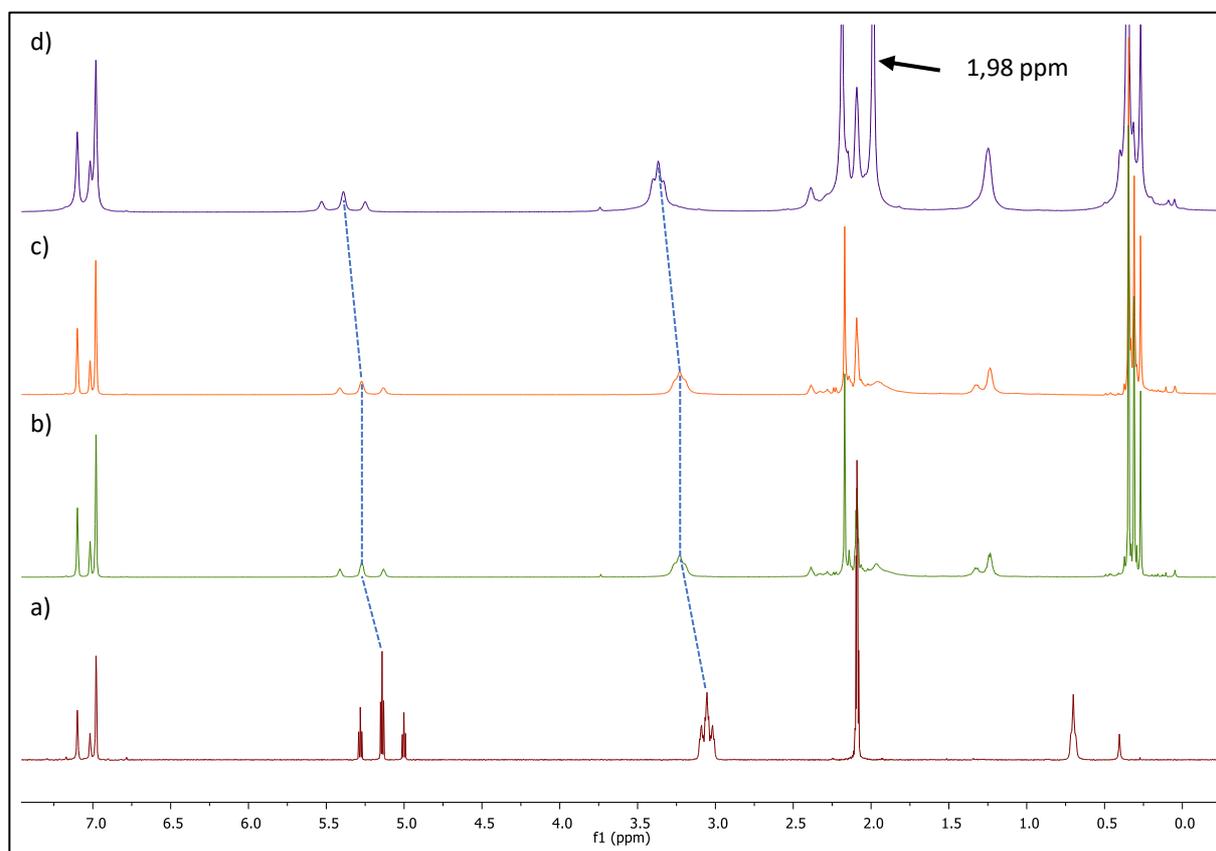
Quant aux résonances correspondant aux protons  $-\text{CH}_2$  du difluoroéthanol, la même tendance que pour l'entrée 1 est observée : initialement à 5,14 et 3,05 ppm (Figure 9 - a), ces dernières apparaissent désormais 5,27 et 3,22 ppm (Figure 9 - b), respectivement. Cependant, ni les nouveaux déplacements chimiques observés ni les figures de couplage ne correspondent à ceux attendus pour le 2,2-difluoroéthanol. Ce décalage peut néanmoins être expliqué par une interaction entre le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et le difluoroéthanol ou l'alcoolate correspondant : le proton de l'alcool peut former une liaison hydrogène avec l'oxygène de la fonction carbonyle du ligand cyclopentadiénone tandis que le fer peut interagir avec l'oxygène de l'alcool (Figure 10).



**Figure 10:** Interaction proposée entre le 2,2-difluoroéthanol et le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ .  
X= CO, site de coordination vacant ou autre ligand labile.

Sur le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  (Annexe 2), la résonance à -127,04 ppm de l'alcool de départ est toujours présente. Néanmoins, une nouvelle résonance de très faible intensité apparaît vers -124,4 ppm mais qui ne peut correspondre à la formation de l'aldéhyde du fait des couplages observés.

La réaction est ensuite suivie au cours du temps pour déterminer si une évolution peut être observée et si les espèces formées se dégradent. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 11) indique qu'il y a bien une évolution de la réaction. Au bout de 36 h (Figure 11 - d), le triplet de triplets du produit formé passe de 5,27 ppm (Figure 11 - c) à 5,39 ppm (Figure 11 - d). Le second triplet de triplets passe de 3,22 ppm à 3,37 ppm. Un nouveau singulet apparaît à 1,98 ppm tandis que l'intensité du pic TMS correspondant au complexe de départ (0,32 ppm) diminue.



**Figure 11** : Suivi de la réaction de l'entrée 2 - Tableau 9 par RMN  $^1\text{H}$ . a) difluoroéthanol, b) mélange réactionnel après 2h de réaction, c) après 24 h de réaction, d) après 36 h de réaction.

En présence de deux équivalents d'alcool (Entrée 3), nous observons les mêmes changements que ce soit par RMN  $^1\text{H}$  ou  $^{19}\text{F}$ . La seule différence entre les deux expériences est l'apparition d'une résonance supplémentaire vers 2,75 ppm visible sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Annexe 3) obtenu en présence de deux équivalents d'alcool, ainsi que la diminution plus importante de la résonance à 0,32 ppm.

Toutes ces observations ne nous permettent cependant pas d'attribuer ces changements à la formation de l'aldéhyde. En effet, ce dernier devrait être caractérisé par l'apparition d'au moins un doublet de triplets et potentiellement un triplet de doublets. Or, ce n'est pas ce qui est observé.

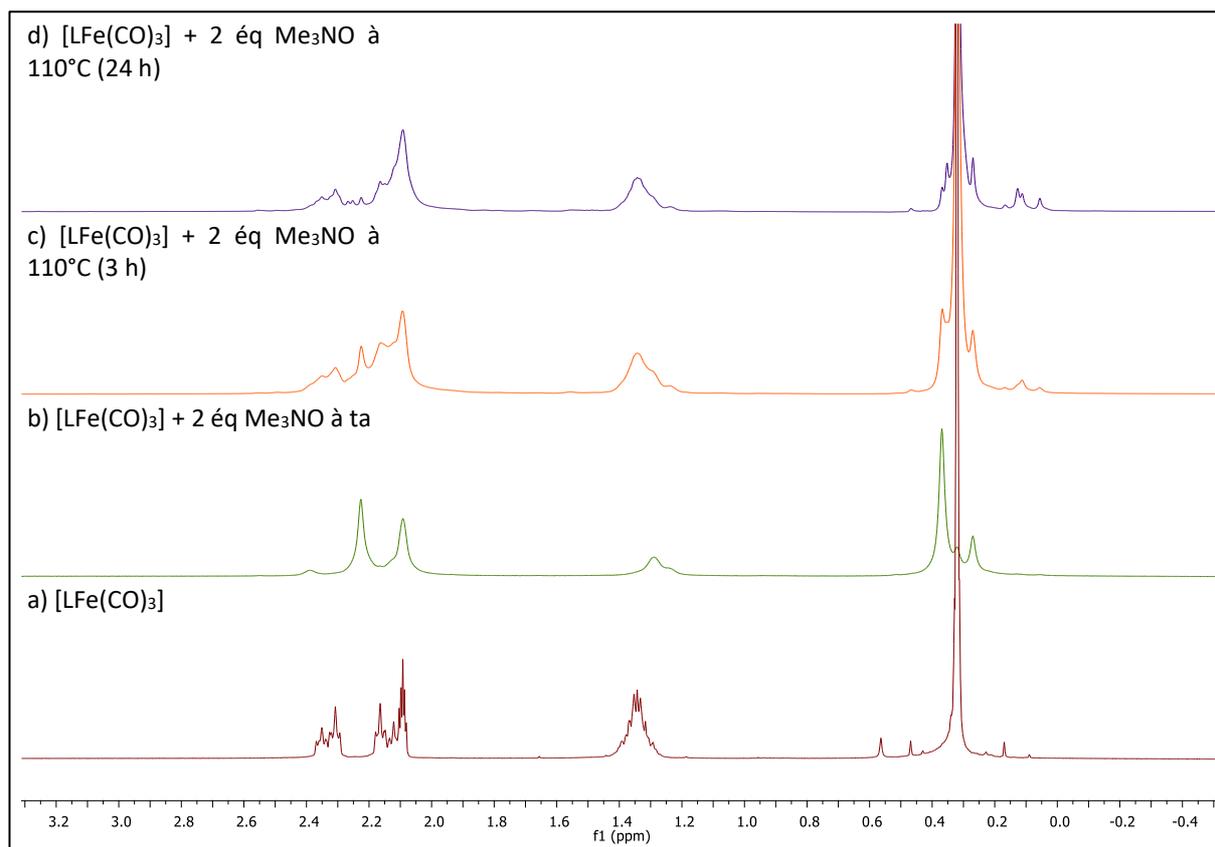
Des expériences complémentaires en absence de difluoroéthanol ont été menées afin de comprendre ce que devient le complexe.

### 3.3. Étude du devenir du complexe suite à une activation chimique et/ou thermique

Les deux complexes  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$  sont cette fois-ci étudiés en absence de substrat, c'est-à-dire en absence de l'alcool. Nous nous intéressons ici aux espèces formées suite à l'activation chimique et/ou thermique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et thermique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$ . Les études sont réalisées directement dans un tube RMN dans le toluène-d8.

L'activation chimique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  en présence de  $\text{Me}_3\text{NO}$  a été étudiée à température ambiante et à reflux du toluène et suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Les spectres enregistrés pour les différentes expériences sont représentés sur la Figure 12. Le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est représenté par le spectre en rouge (Figure 12 – a), le produit de la réaction avec 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  à température ambiante par le spectre en vert (Figure 12 – b), le produit de la réaction avec 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  à reflux du toluène pendant 3h par le spectre en orange (Figure 12 – c) et le même produit après 24 h de réaction par le spectre en violet (Figure 12 – d).

Nous nous intéressons ici aux déplacements chimiques des groupements TMS entre 0 et 0,5 ppm.



**Figure 12** : Étude par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  de la réaction entre  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , zoom sur les déplacements chimiques entre 0 et 3,2 ppm. a) complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , b) mélange réactionnel issu de la réaction à température ambiante, c) mélange réactionnel après 3 h à 110°C, d) après 24 h à 110°C.

Les groupements TMS du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  sont caractérisés par un singulet à 0,32 ppm (Figure 12 - a). L'ajout de 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  à température ambiante mène à la diminution de l'intensité de la résonance à 0,32 ppm et à l'apparition de deux nouvelles à 0,27 ppm et 0,35 ppm (Figure 12 – b). Dans le Chapitre 2, nous avons vu que l'activation chimique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  en présence de 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  menait à la formation de  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  en majorité ainsi qu'une autre espèce que nous avons identifiée comme étant le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ . Cependant, la réaction n'est pas complète et une partie du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  subsiste en solution. Nous pouvons donc attribuer la résonance à 0,35 ppm dont la contribution est la plus importante au complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  et celle à 0,27 ppm à  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ .

Quand la même réaction est réalisée à reflux du toluène, les mêmes résonances sont observées mais dans des proportions différentes. Après 3 h de réaction (Figure 12 – c), la résonance à 0,32 ppm attribuée au complexe de départ redevient majoritaire tandis que les intensités relatives des résonances à 0,27 et 0,35 ppm semblent diminuer. Ces dernières

diminuent davantage quand le mélange réactionnel est laissé à reflux pendant 24 h (Figure 12 – d).

Deux explications sont proposées. La première explication serait qu'en présence de 2 équivalents d'oxydant, le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  est formé en majorité ainsi que le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ . La réaction étant incomplète, une partie du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  reste en solution. Cependant, compte tenu de la haute température appliquée pendant la réaction, les deux premiers complexes se dégraderaient laissant place aux seules résonances du complexe de départ  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (Schéma 7– a). La seconde explication serait qu'en chauffant, les complexes  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$  réagiraient entre eux pour reformer le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  selon un mécanisme non élucidé (Schéma 7– b).

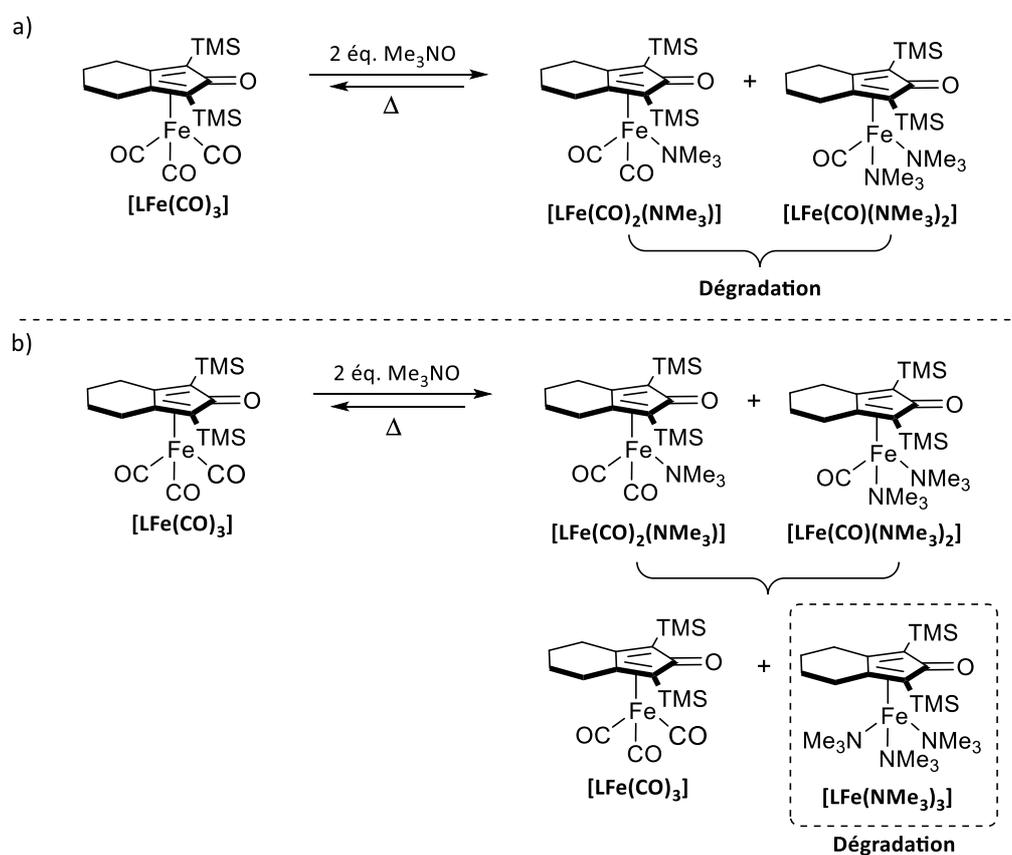
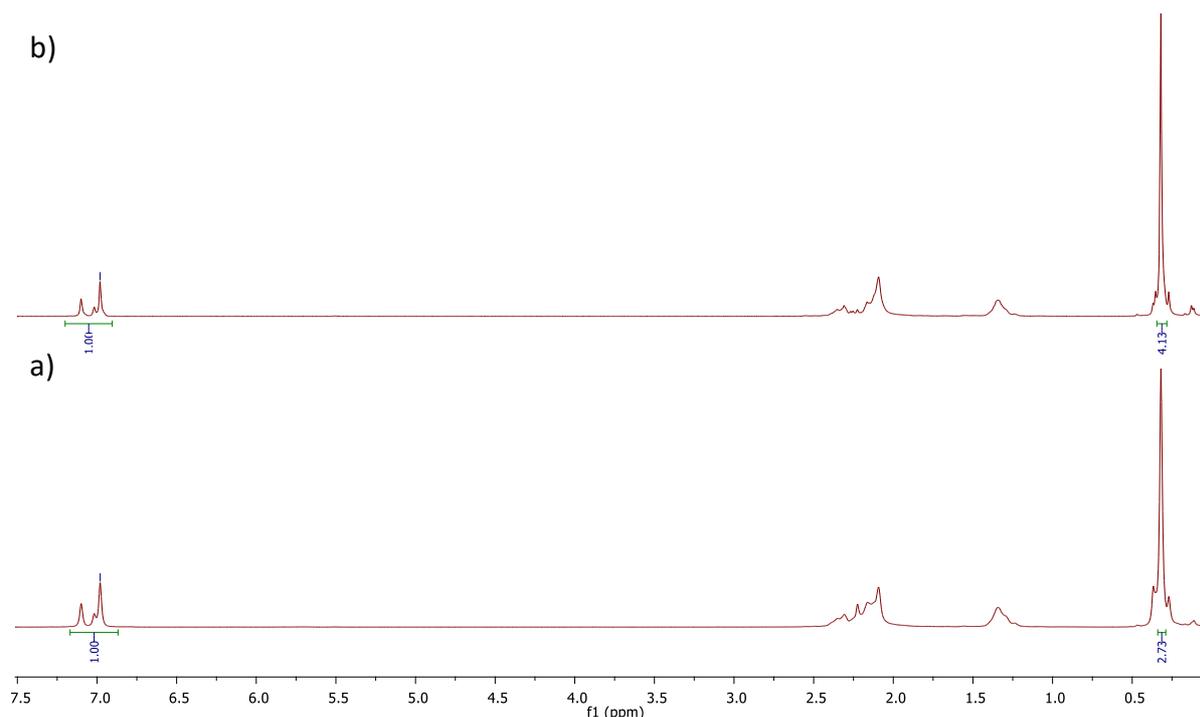


Schéma 7 : Hypothèses proposées pour expliquer les observations par RMN  $^1\text{H}$  de la Figure 8.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des solutions obtenues après chauffage sont analysés de plus près. La réaction ayant été réalisée sur un même tube RMN (tube muni d'une vanne Jyoung), les résonances du solvant (toluène- $d_8$ ) peuvent servir comme référence interne afin d'avoir une idée des quantités relatives des différents complexes en solution. Nous nous intéressons aux intensités relatives de la résonance à 0,32 ppm correspondant au complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ .

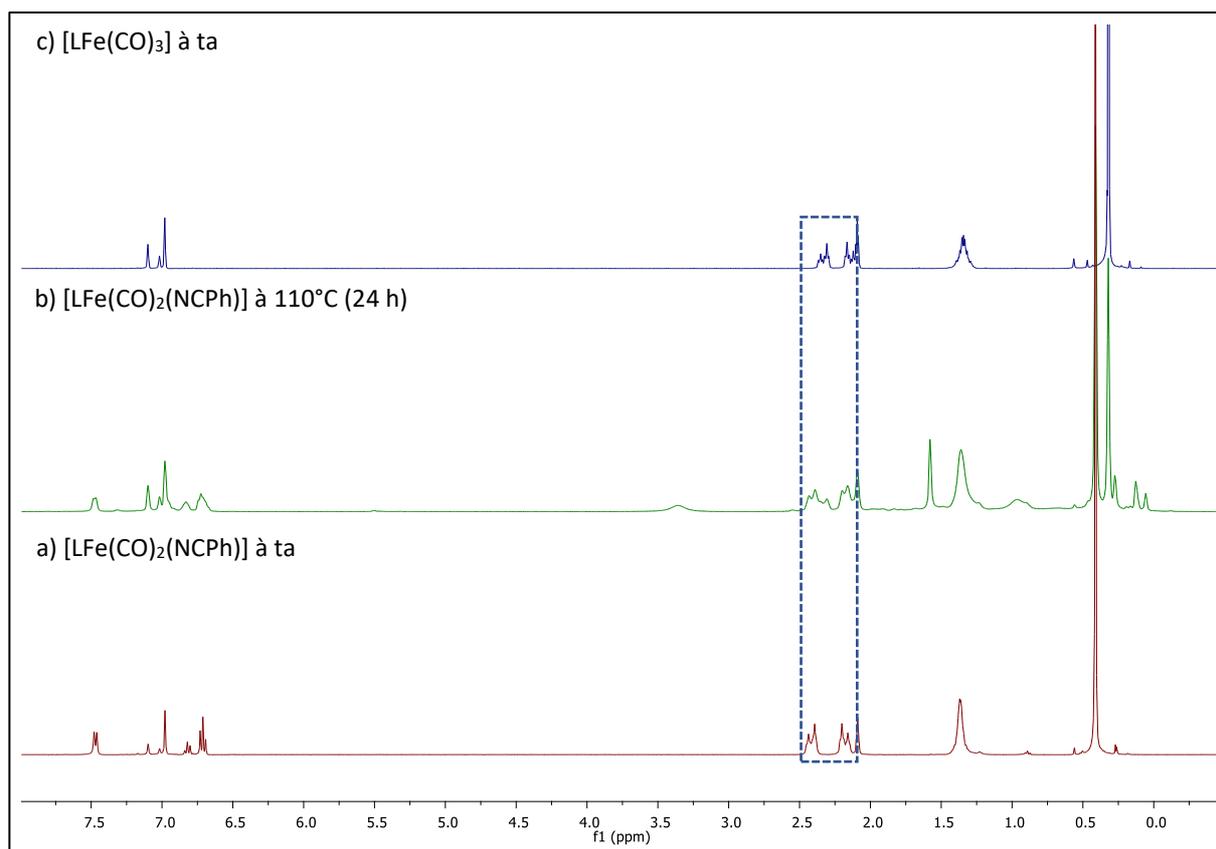
Les intensités relatives obtenues après une réaction à 110°C pendant 24 h (Figure 13 – b) sont plus importantes que celles obtenues après 3 h de réaction à la même température (Figure 13 – a). Si on considère qu'il n'y aucune perte de solvant pendant la réaction, cela voudrait dire que la quantité de complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  augmente quand le mélange réactionnel est chauffé plus longtemps. Ceci favorise donc plutôt la seconde hypothèse comme proposé dans le Schéma 7 – b.



**Figure 13 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans toluène- $d_8$  de la réaction entre  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ . a) après 3 h à 110°C, b) après 24 h à 110°C. Intégrales relatives par rapport aux résonances résiduelles du toluène- $d_8$ .

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'étude des espèces formées suite à l'activation thermique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$ . Pour rappel, ce complexe porte un ligand NCPH labile qui forme supposément l'espèce  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  une fois activé thermiquement, ou à défaut, ce ligand pourrait être plus facilement substitué par l'alcool qu'un carbonyle.

Le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$  est dilué dans du toluène- $d_8$  dans un tube RMN et la solution est chauffée à 110°C pendant toute une nuit. Un spectre RMN  $^1\text{H}$  est ensuite enregistré (Figure 14 - b). Les spectres du complexe à température ambiante (Figure 14- a) ainsi que celui du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (Figure 14 - c) sont donnés à titre de comparaison.



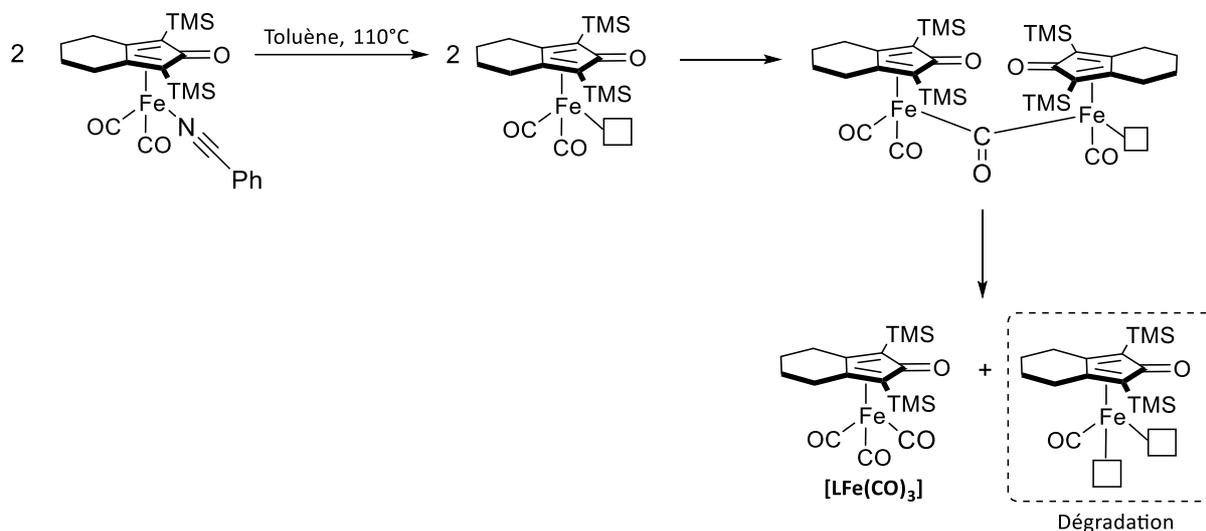
**Figure 14** : Étude par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  de la réaction d'activation thermique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$  dans le toluène- $d_8$ .

Les groupements TMS du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$  sont caractérisés par un singulet à 0,41 ppm (Figure 14 - a). Lorsque la solution du complexe est chauffée à reflux du toluène (Figure 14 - b), une nouvelle résonance apparaît dans la zone des TMS. Celle-ci a un déplacement chimique de 0,32 ppm, ce qui coïncide avec la résonance caractéristique des groupements TMS du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . D'autres résonances apparaissent dans cette zone mais avec des intensités moins importantes. Celles-ci pourraient indiquer que le complexe commence à se dégrader.

Les groupements  $-\text{CH}_2$  du ligand cyclopentadiénone apparaissent sous forme de multiplets avec des déplacements chimiques entre 2 et 2,5 ppm pour les deux complexes (Figure 14 – cadre bleu). Sur le spectre b (Figure 14), nous observons qu'il y a une superposition des multiplets du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  et de ceux du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$ . Ceci indique qu'il y a bien un mélange des deux complexes en solution. Des résonances de très faible intensité qui peuvent correspondre au benzonitrile libre apparaissent dans cette zone. Ceci suggère que le ligand NCPH s'est décoordonné du fer.

Toutes ces observations nous laissent suggérer que le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$  se serait

dégradé pour mener à la formation du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . Le mécanisme n'est pas compris mais nous pouvons supposer qu'une réaction telle que celle décrite dans le Schéma 8 peut avoir lieu.



*Schéma 8 : Réaction proposée pour la formation du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  à partir du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$ .*

#### 4. Conclusion

Une nouvelle méthodologie efficace permettant d'accéder à des composés fluorés en employant le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  a été développée par notre collaborateur, Adrien Quintard. Cette dernière permet de coupler le difluoroéthanol avec de l'acétophénone via une stratégie BH pour former le 4,4-difluoro-1-phénylbutan-1-one. Les conditions optimales développées permettent d'obtenir un rendement maximal de 85 % (*tert*-butanol comme solvant). Le but de ce chapitre était de pouvoir améliorer ce procédé afin d'augmenter, de manière rationnelle, le taux de conversion ainsi que le rendement de cette réaction. Une étude de l'influence de différents paramètres sur les rendements a été menée (avec le toluène comme solvant).

Le choix du mode d'activation chimique et/ou thermique ne semble pas avoir d'influence sur les rendements. En effet, que ce soit en employant le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (activation chimique et thermique ou purement thermique) ou le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPh})]$  (activation thermique), les rendements restent similaires (entre 16 et 20 % lorsque la réaction est effectuée dans le toluène).

L'influence de la durée de la réaction a ensuite été étudiée. Lorsque la durée de réaction est augmentée de 24 à 72 h, les taux de conversion ainsi que les rendements augmentent. En employant le complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** comme catalyseur, le rendement passe de 16 à 32 % mais un plateau est atteint au bout de 72 h. Néanmoins, en employant le complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]**, un rendement légèrement plus élevé est obtenu après 24 h de réaction (20 %) mais celui-ci n'augmente pas beaucoup après 72 h de réaction.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux obtenus dans la partie 3.3. Étude du devenir du complexe suite à une activation chimique et/ou thermique. En effet, dans cette partie, nous avons observé que les activations chimique et thermique (en présence de deux équivalents de Me<sub>3</sub>NO et à reflux du toluène) du complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** menaient à la dégradation du complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]**, régénérant le complexe initial **[LFe(CO)<sub>3</sub>]**.

Par ailleurs, l'activation thermique du complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]** mène à la formation du complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** selon un mécanisme qui n'est pas encore élucidé. Le complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** étant plus difficile à activer thermiquement que le complexe **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]**, ces observations expliqueraient pourquoi il n'y a pas d'influence majeure du mode d'activation sur les rendements de la réaction de catalyse. De plus, ceci expliquerait aussi pourquoi le rendement n'augmente pas après 72 h de réaction lorsque **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]** est employé.

L'étude mécanistique de la réaction de déshydrogénation du difluoroéthanol ne nous a pas permis de conclure quant à la formation du difluoroéthanal. En effet, compte tenu de son faible point d'ébullition théorique, ce dernier aurait pu se former et s'évaporer sans que l'on puisse le détecter. Néanmoins, les études par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F semblent indiquer qu'une nouvelle espèce se forme quand le complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** ou **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]** est mis à réagir avec le difluoroéthanol, à température ambiante. Les déplacements chimiques ainsi que les figures de couplage nous permettent de suggérer que le difluoroéthanol ou l'alcoolate correspondant a pu se coordonner au fer.

## 5. Experimental section

NMR spectra were recorded on a Bruker AC 400 (400 MHz) spectrometer in deuterated toluene in general. Chemical shifts are given in ppm, using as internal standards the residual toluene signals for  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta = 7.09, 7.01, 6.97, 2.08$ ). Data for  $^1\text{H}$  NMR are reported as follows: chemical shift (multiplicity [s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, sept = septuplet, m = multiplet, b = broad], coupling constants J in Hertz (Hz), integration).

Mössbauer spectra were recorded at 80 K, either on a low field Mössbauer spectrometer equipped with a Janis SVT-400 cryostat. Spectrometer is operated in a constant acceleration mode in transmission geometry. The isomer shifts are referenced against that of a room-temperature metallic iron foil. Analysis of the data was performed with a home-made program. Anhydrous solvents were bought from Sigma-Aldrich and used in their commercial form without further purification. PLC plates used for product isolation were bought from Merck Millipore (Silica 60 F<sub>254</sub>, 0,5 mm). All commercially available reagents were used as received. All the reactions were carried out using standard Schlenk techniques or in an argon-filled glovebox.

### General procedure for catalysis reaction

In an argon-filled glovebox, the ace tube was charged with  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (0.8 M, 2 equiv.), acetophenone (0.4 M, 1 equiv.), difluoroethanol (4 M, 10 equiv.), dodecane (0.2 M, internal standard), iron complex (15 %mol, 0.06 M) and toluene as solvent. Additives ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) were added according to reaction conditions. The ace tube was sealed and the reaction mixture was heated to 120°C for wanted hours, outside the glovebox. After the reaction, the mixture was cooled to room temperature. Samples are taken for NMR and GC. Conversions are determined by GC using dodecane as internal standard. For GC, a dilution of 1/100 in toluene is needed. For NMR, a treatment is needed (see below).

### Gas chromatography (GC) analysis

Analyses were carried out using a Perkin Elmer chromatograph, model Clarus 590, equipped with an autosampler, a flame ionization detector (FID), an injector and a polar column (Elite-5 Capillary Column: 30 m x 0.25 mm I.D. x 1.00  $\mu\text{m}$ ).

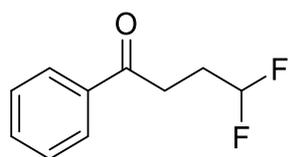
The carrier gas is hydrogen (40 mL/min).

The initial oven temperature was set to 50 °C (2 min) and ramped to 250 at a 20 °C/min rate, finishing with a step of 10 min at 250°C. The injection is carried out using flow mode. 1µL of each solution is injected in the column.

### Crude treatment for NMR

The reaction is quenched with 1 mL of HCl (1 M). The product is extracted using 3x1 mL of Et<sub>2</sub>O. The organic phase is washed with H<sub>2</sub>O then extracted again using 3x1 mL of Et<sub>2</sub>O. Finally, the organic phase is dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent is evaporated under vacuum.

### Synthesis and purification of 4,4-difluoro-1-phenylbutan-1-one



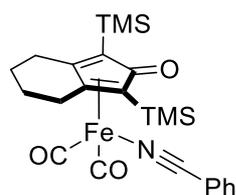
The product is synthesized according to the reaction conditions. The crude product was solubilized in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, deposited on silica PLC plates (Preparative Liquid Chromatography) and eluted using (80/20 pentane/Et<sub>2</sub>O) for 1.5 hours. The plate is left to dry and the product is recovered by grating the silica. The silica is washed several times with Et<sub>2</sub>O to extract the desired product. The solvent is then evaporated under vacuum to yield a colorless oil (15 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.96-7.99 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.56-7.61 (m, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.02 (tt, J = 57, 4.0 Hz, 1H, CF<sub>2</sub>H), 3.19 (t, J = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.21-2.39 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm. <sup>19</sup>F NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) -117 (dt, J = 56, 17 Hz, 2F) ppm.

GC retention time = 7.35 min.

### {2,5-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4-[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>CO)}Fe(CO)<sub>2</sub>(PhCN) ([LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPh)])

Adapted from: <https://doi.org/10.1021/ja808683z>



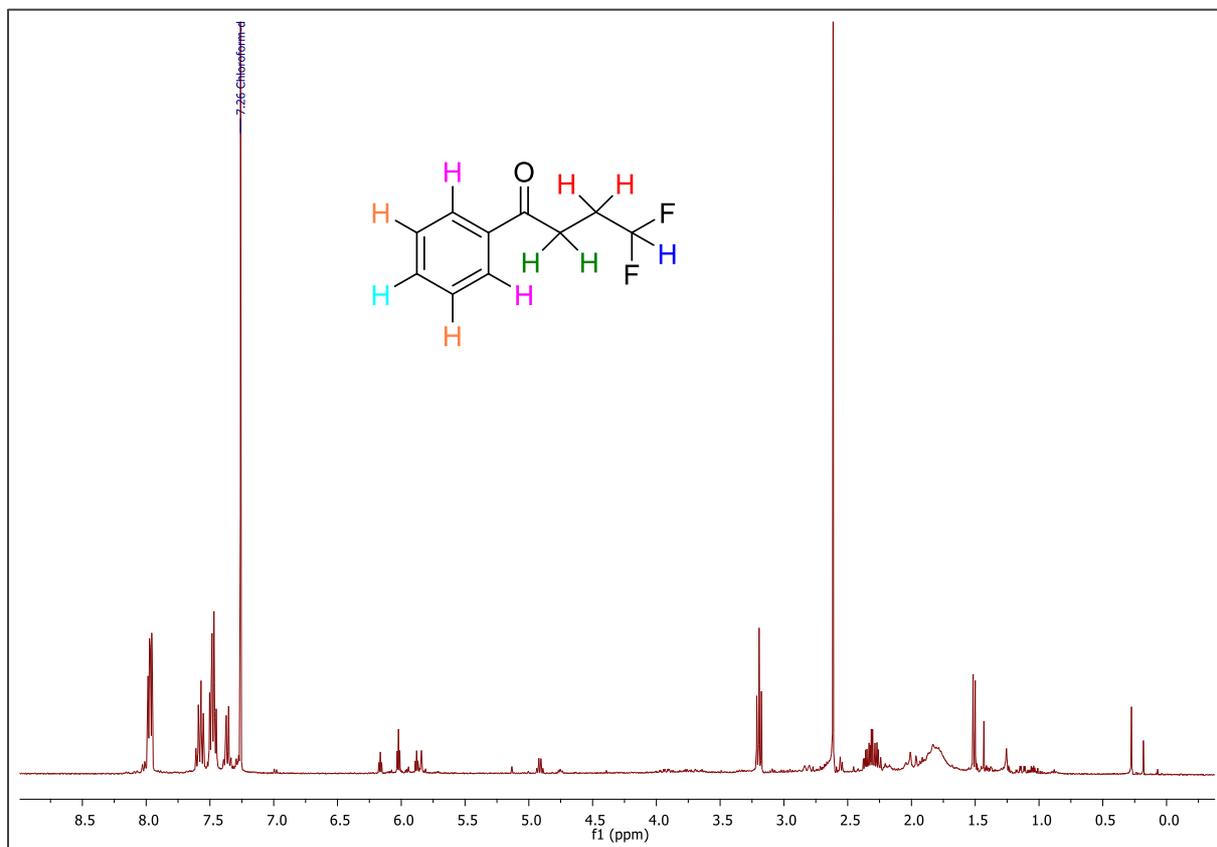
In the glovebox, in a 250 mL round bottom flask, [LFe(CO)<sub>3</sub>] (500 mg, 1.2 mmol, 1 eq.) is

dissolved in 50 mL of pentane. PhCN (247  $\mu$ L, 2.4 mmol, 2 eq.) were added. The solution is stirred then Me<sub>3</sub>NO (180 mg, 2.4 mmol, 2 eq.) is added. The reaction mixture is then stirred at room temperature, hidden from dark, for 4 hours. The product precipitates as an orange powder. The solvent is evaporated under vacuum. Then, the residue was purified by column chromatography (1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexane, then 1:4 EtOAc:hexane) to give **[LFe(CO)<sub>2</sub>(NCPH)]** as an orange powder (437 mg, 77% yield). The complex is not air sensitive but is moderately light sensitive.

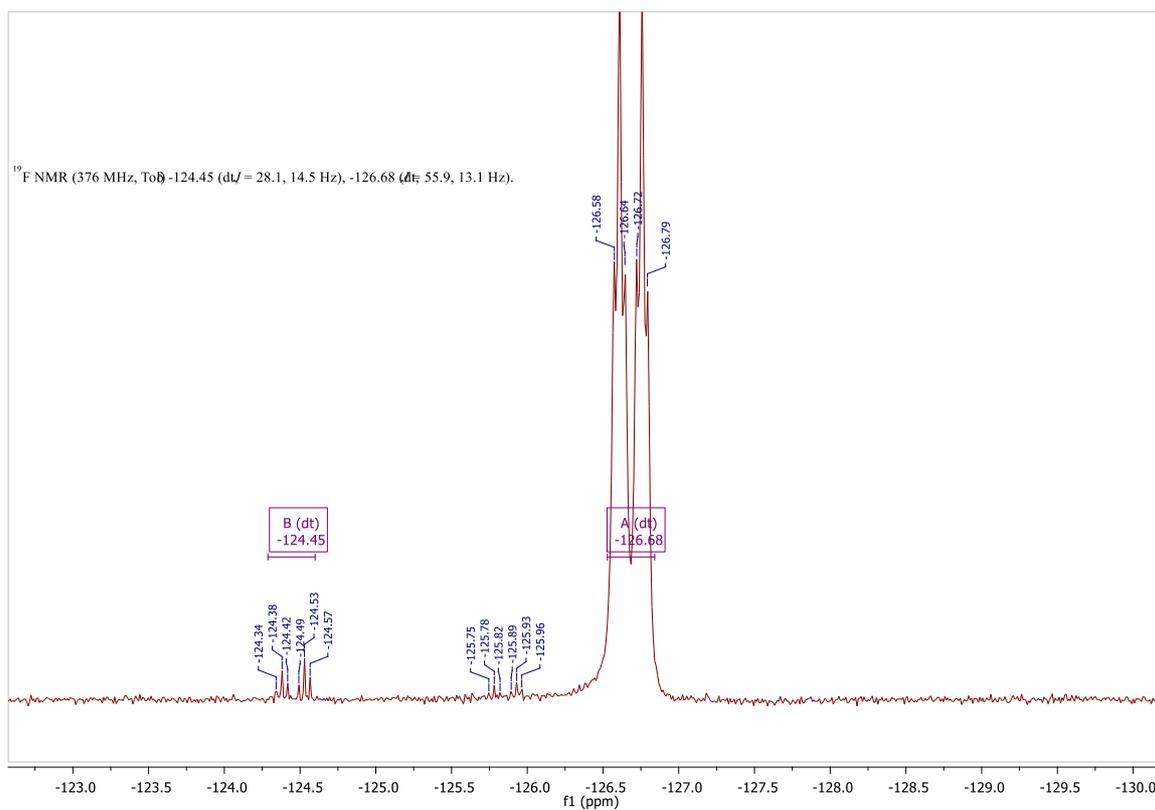
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ = 0.23 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 1.50–1.73 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 2.24–2.47 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 7.42–7.53 (m, Ar, 2H), 7.54–7.64 (m, Ar, 1H), 7.77–7.84 (m, Ar, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$ = 0.19 (TMS), 22.59 (CH<sub>2</sub>), 25.14 (CH<sub>2</sub>), 70,94, 107.22, 112.31, 128.13, 129.33 (CH), 133.05 (CH), 133.37 (CH), 180,12 (C=O), 213.03 (Fe(CO)<sub>2</sub>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2000, 1942, 1585 cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI): calcd (found) for [C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>FeNSi<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup> 492.1317 (492.1335).

## 6. Annexes

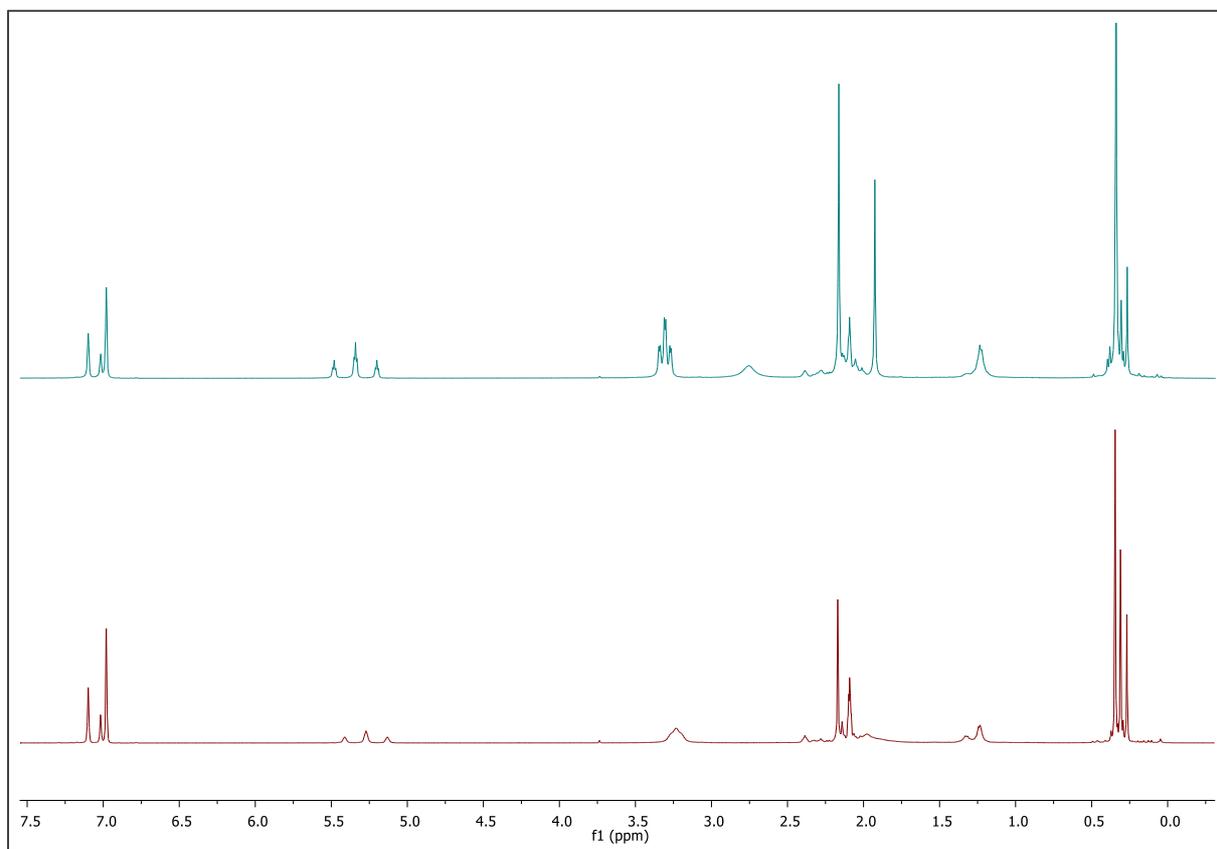
**Annexe 1** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  de : produit issu de la réaction de catalyse selon les conditions décrites dans le tableau 1 – Entrée 1, après traitement.



**Annexe 2 : Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  dans toluène- $d_8$  de solution obtenue après réaction de  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  avec 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$  (Tableau 4 – Entrée 2) et 1 équivalent de difluoroéthanol.**



**Annexe 3 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans toluène- $d_8$  de :  $[\text{LFe}(\text{CO})_3] + 2 \text{ eq Me}_3\text{NO} + 1 \text{ eq}$  difluoroéthanol à température ambiante (en bas) et  $[\text{LFe}(\text{CO})_3] + 2 \text{ eq Me}_3\text{NO} + 2 \text{ eq}$  difluoroéthanol à température ambiante (en haut).



## 7. Références bibliographiques

- (1) Pignataro, L.; Gennari, C. Recent Catalytic Applications of (Cyclopentadienone)Iron Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020 (22), 3192–3205. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901925>.
- (2) Jeschke, P. The Unique Role of Fluorine in the Design of Active Ingredients for Modern Crop Protection. *ChemBioChem* **2004**, 5 (5), 570–589. <https://doi.org/10.1002/cbic.200300833>.
- (3) Zhou, Y.; Wang, J.; Gu, Z.; Wang, S.; Zhu, W.; Aceña, J. L.; Soloshonok, V. A.; Izawa, K.; Liu, H. Next Generation of Fluorine-Containing Pharmaceuticals, Compounds Currently in Phase II–III Clinical Trials of Major Pharmaceutical Companies: New Structural Trends and Therapeutic Areas. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (2), 422–518. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00392>.
- (4) McGrath, N. A.; Brichacek, M.; Njardarson, J. T. A Graphical Journey of Innovative Organic Architectures That Have Improved Our Lives. *J. Chem. Educ.* **2010**, 87 (12), 1348–1349. <https://doi.org/10.1021/ed1003806>.
- (5) Böhm, H.-J.; Banner, D.; Bendels, S.; Kansy, M.; Kuhn, B.; Müller, K.; Obst-Sander, U.; Stahl, M. Fluorine in Medicinal Chemistry. *ChemBioChem* **2004**, 5 (5), 637–643. <https://doi.org/10.1002/cbic.200301023>.
- (6) Fluorinated Pyrimidines, A New Class of Tumour-Inhibitory Compounds | Nature <https://www.nature.com/articles/179663a0> (accessed 2022 -01 -05).
- (7) Cech, D.; Holý, A. Preparation of Some 2'-Deoxy-5-Fluorouridine Derivatives by a Direct Fluorination. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1976**, 41 (11), 3335–3342. <https://doi.org/10.1135/cccc19763335>.
- (8) Liu, P.; Gao, Y.; Gu, W.; Shen, Z.; Sun, P. Regioselective Fluorination of Imidazo[1,2-a]Pyridines with Selectfluor in Aqueous Condition. *J. Org. Chem.* **2015**, 80 (22), 11559–11565. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01961>.
- (9) Britton, R. G.; Horner-Glister, E.; Pomenya, O. A.; Smith, E. E.; Denton, R.; Jenkins, P. R.; Steward, W. P.; Brown, K.; Gescher, A.; Sale, S. Synthesis and Biological Evaluation of Novel Flavonols as Potential Anti-Prostate Cancer Agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 54, 952–958. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.06.031>.
- (10) Yerien, D. E.; Bonesi, S.; Postigo, A. Fluorination Methods in Drug Discovery. *Org.*

*Biomol. Chem.* **2016**, *14* (36), 8398–8427. <https://doi.org/10.1039/C6OB00764C>.



# **Chapitre 4 : Vers des catalyseurs hétérogènes à base de fer**

## 1. Introduction

Les complexes moléculaires précédemment décrits opèrent en conditions homogènes. L'avantage de ceux-ci réside dans le fait que leur structure peut être modifiée finement pour améliorer leur réactivité. Cependant, ces derniers ne peuvent pas être recyclés ce qui diminue l'économie d'atome de la réaction ciblée. Ainsi, un axe de ce projet de thèse est **l'hétérogénéisation des complexes de fer** sur un support afin de pouvoir les recycler en fin de catalyse, soit par filtration soit par centrifugation.

Concernant le support, notre choix s'est tourné vers les matériaux à base de graphène (G-mats) : GO et rGO. Contrairement au graphène pur, ceux-ci sont composés de plusieurs feuillets. Les G-mats ont pour avantage d'offrir une grande surface de greffage permettant d'obtenir une **charge catalytique** théorique élevée. Le GO et le rGO sont aussi des matériaux support de choix du fait de leurs propriétés. En effet, ils sont tous les deux composés de plusieurs feuillets et chaque feuillet porte plusieurs groupements oxygénés. Cette caractéristique permet d'augmenter le nombre de sites de greffage et donc le taux de greffage. La différence entre le GO et le rGO réside dans le nombre d'atomes d'oxygène qui les composent. Ceci affecte directement leur **conductivité** ainsi que leur **thermosensibilité** : le GO est considéré comme un matériau isolant et thermosensible tandis que le rGO, qui possède des propriétés similaires au G, est conducteur et plus résistant aux hautes températures. Par ailleurs, ces G-mats pourraient être « non-innocents » vis-à-vis des procédés catalysés. Les groupements oxygénés pourraient agir en tant que relais de proton et/ou partenaire acido/basique, ou bien réagir avec les substrats. En ce qui concerne les réactions de *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools, les groupements oxygénés basiques peuvent aider à la déprotonation du substrat tandis que les groupements acides peuvent faciliter les étapes de condensation et de réduction de l'imine via la formation d'un intermédiaire iminium. Un tel comportement pourrait augmenter l'efficacité du catalyseur moléculaire (CM) et faciliter le processus dans sa globalité. Nous nous intéresserons donc au greffage de complexes moléculaires sur différents types de G-mats dans le but d'étudier l'influence du type de G-mat sur la réactivité ciblée (Figure 39).

## Les G-mats comme matériaux support

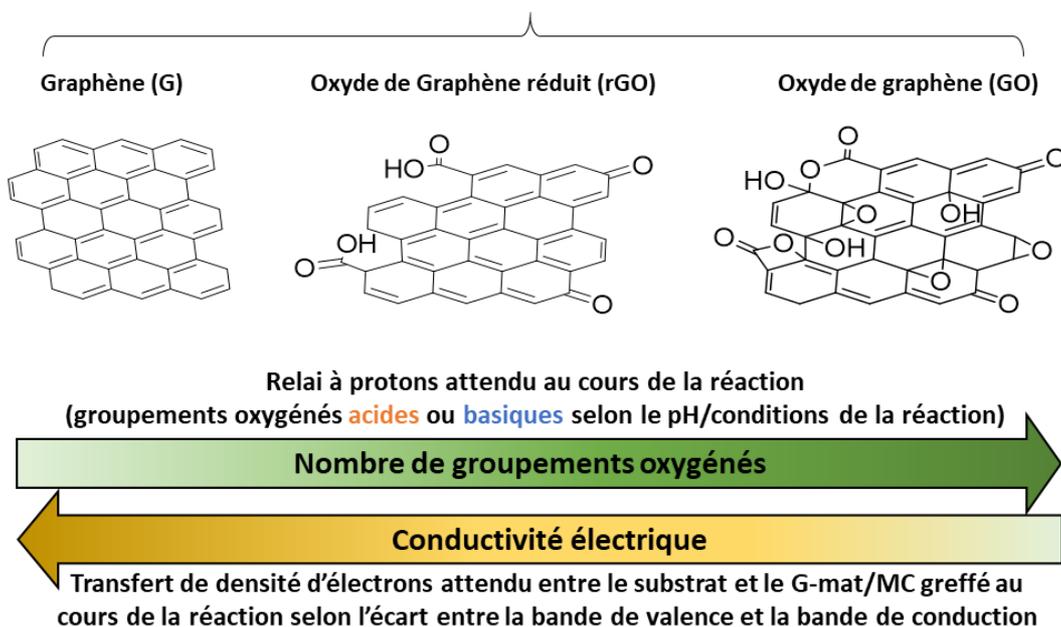


Figure 39 : Les G-mats comme matériaux support et leur influence sur la catalyse.

Deux types de greffage peuvent être envisagés (Schéma 1): le greffage non-covalent (ou supramoléculaire) via des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les G-mats et un autre système  $\pi$ -conjugué ; et le greffage covalent via des réactions impliquant les groupements oxygénés du GO ou rGO, à titre d'exemple.

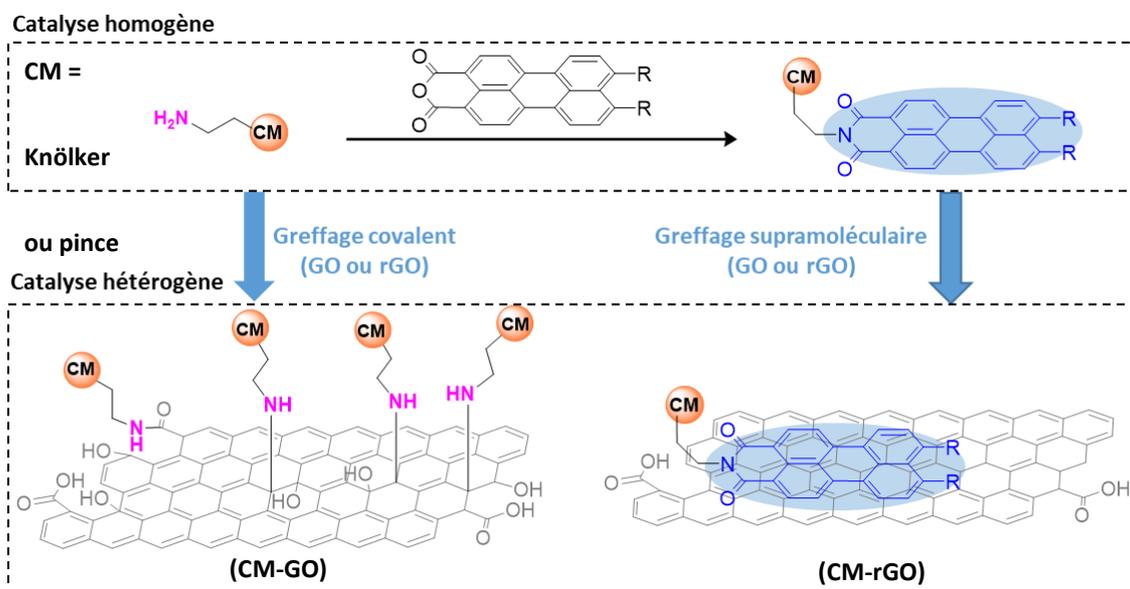


Schéma 1 : Schématisation des greffages covalent et supramoléculaire sur le GO et rGO.

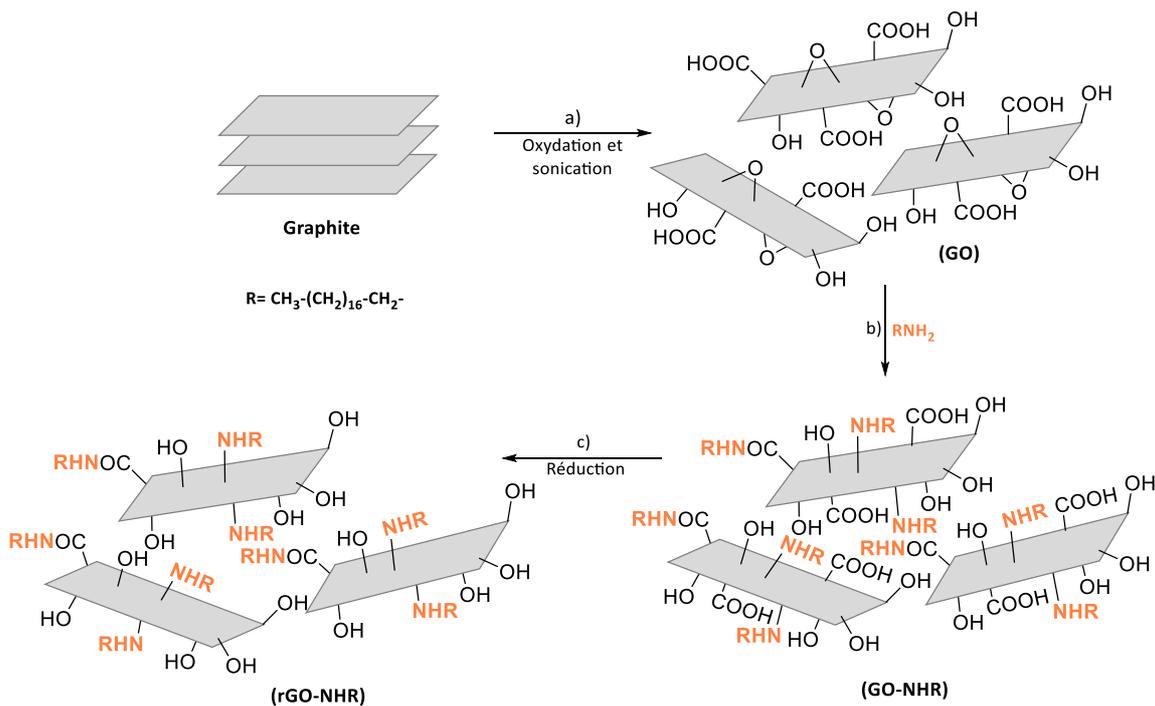
Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à ces deux types de greffage sur différents G-mats pour l'hétérogénéisation des complexes de type fer(cyclopentadiénone)tricarbonyle.

## 1.1. Greffage covalent

### a. État de l'art

De manière générale, l'objectif de la fonctionnalisation du graphène est d'obtenir un graphène qui se disperse plus facilement dans la plupart des solvants communs et dont les couches ne s'agrègent pas. En effet, l'agrégation des couches de graphène est très rapide et irréversible. La fonctionnalisation covalente peut s'effectuer sur tous les types de G-mats : le graphène pur (G), le GO ou le rGO. Cependant, le plus souvent c'est le GO qui est employé comme substrat de départ car il présente plusieurs avantages. D'abord, sa production est plus aisée et moins coûteuse que celle du graphène pur (oxydation du graphite via la méthode de Hummers).<sup>1</sup> Ensuite, la présence des différents groupements oxygénés sur sa surface le rend plus soluble et donc plus facilement fonctionnalisable. Enfin, la diversité des groupements oxygénés qui le composent rend sa fonctionnalisation très versatile. Le GO fonctionnalisé peut ensuite être potentiellement réduit pour obtenir le rGO fonctionnalisé correspondant (Schéma 2).<sup>2</sup> Les méthodes de fonctionnalisation dépendent du type de groupement à greffer et de leur emplacement souhaité sur le graphène. Quelques exemples sont discutés ici.

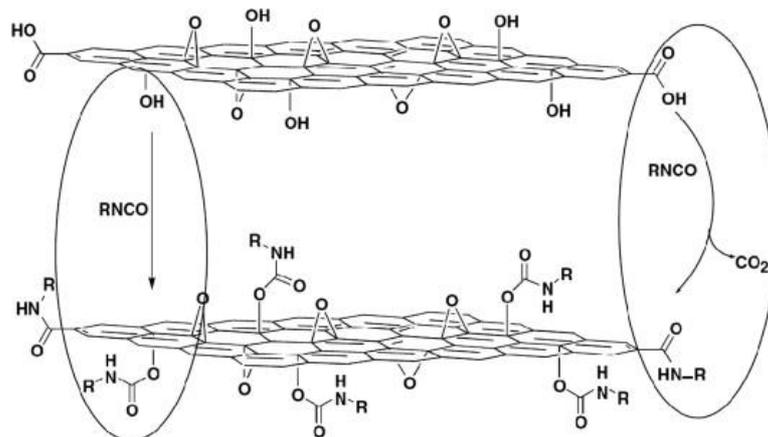
Les groupements époxy présents sur le plan basal du graphène sont souvent modifiés via une ouverture de cycle induite par une amine comme présenté sur le Schéma 2. Cette méthode est la plus largement utilisée car elle peut s'effectuer à température ambiante et dans l'eau. De plus, elle permet d'obtenir de l'oxyde de graphène fonctionnalisé sur une grande échelle. Elle a notamment été utilisée pour fonctionnaliser du GO avec tous types d'amines et d'acides aminés<sup>3</sup> ou de liquides ioniques.<sup>4</sup>



**Schéma 2** : Préparation de graphène réduit fonctionnalisé à partir du graphite. a) Oxydation du graphite en GO puis sonication ; b) Traitement d'une suspension de GO en milieu aqueux avec une alkylamine ; c) Réduction du GO-NHR en rGO-NHR, en présence d'hydrazine.<sup>2</sup>

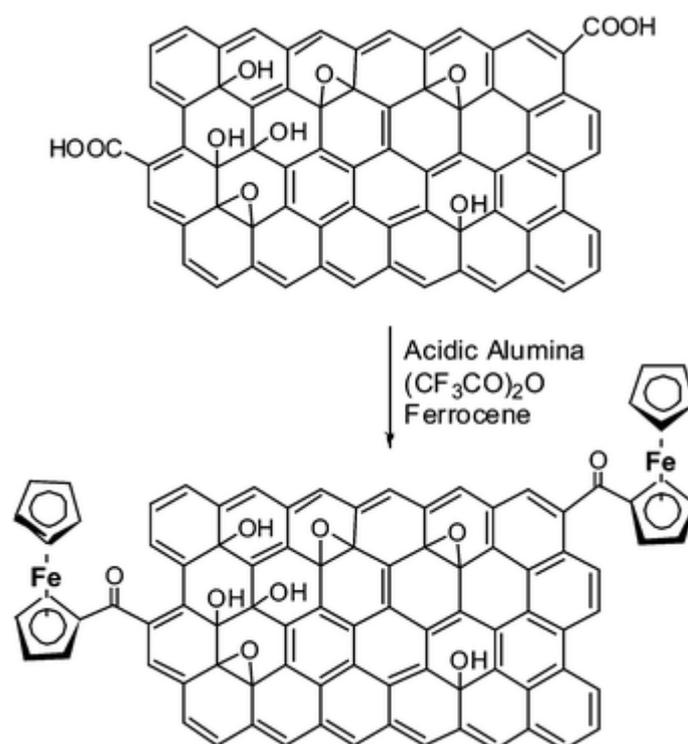
Les groupements hydroxyles peuvent quant à eux être modifiés via une réaction d'estérification de Fisher. Ce type de réaction a pu être réalisé et du GO a pu être fonctionnalisé avec du fullerène en faisant réagir la fonction hydroxyle du GO avec l'acide fullerénoacétique.<sup>5</sup>

Ces groupements peuvent aussi former des carbamates en réagissant avec des isocyanates (Schéma 3 - Gauche).<sup>6</sup> Ces mêmes isocyanates peuvent réagir avec les groupements carboxyles et former des amides après une décarbonylation (Schéma 3 - Droite).



*Schéma 3 : Réactions de GO avec de l'isocyanate. Gauche: Formation de carbamates avec les fonctions hydroxyles. Droite: Formation d'amides avec les fonctions carboxyles.<sup>6</sup>*

Les groupements carboxyles peuvent aussi être fonctionnalisés via des réactions d'amidation en réagissant avec des amines.<sup>7</sup> Ils peuvent aussi être fonctionnalisés via des réactions de monoacylation de Friedel-Crafts. À titre d'exemple, Avinash et al. ont rapporté l'utilisation de cette méthode pour fonctionnaliser le GO avec du ferrocène sur une surface solide d'alumine (Schéma 4).<sup>8</sup>



*Schéma 4 : Modification covalente de GO avec du ferrocène via une acylation de Friedel-Crafts sur alumine acide.*

Le greffage covalent est très intéressant car il présente plusieurs avantages. D'abord, la force des liaisons covalentes formées doit permettre d'obtenir un système G-mat/CM stable et de

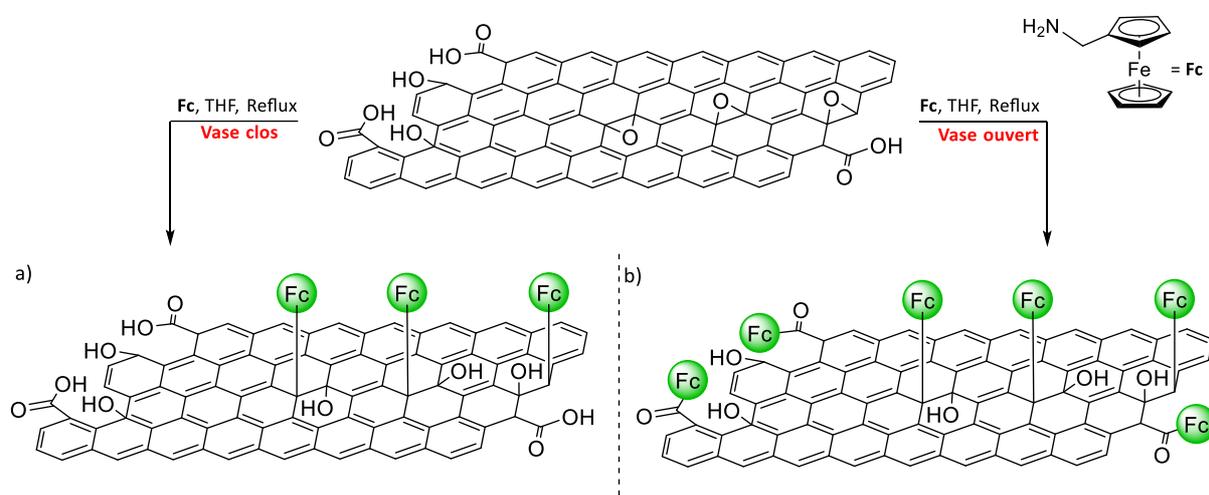
limiter les risques de désorption du CM durant la catalyse. De plus, plusieurs procédés de synthèse pour réaliser ce type de chimie ont été développés. Le greffage covalent est le plus souvent effectué sur du GO car il contient plus de groupements oxygénés et permet donc d'obtenir un taux de greffage plus élevé comparé au greffage sur du rGO. Une fois fonctionnalisé, le GO peut être réduit pour former le rGO correspondant. Plusieurs méthodes de réduction peuvent être utilisées (chimiques, photochimiques, thermiques) mais celles-ci devront selon toute vraisemblance être adaptées en prenant en compte la stabilité chimique et thermique du catalyseur greffé.

### **b. Résultats préliminaires**

Les études décrites ci-dessous concernant le greffage covalent ont été réalisées par A. Beaufile (Stagiaire de M2, 2020). Des complexes de ferrocène-méthylamine (**Fc-NH<sub>2</sub>**) ont été choisis comme modèle afin de réaliser les premiers tests. Ces complexes sont synthétisés suivant un protocole décrit dans la littérature<sup>9</sup> et présentent plusieurs avantages : (i) leur stabilité à l'air, à l'humidité, et aux températures élevées qui permet de les engager dans divers procédés de synthèse sans altérer leur structure ; (ii) leurs signatures spectroscopiques spécifiques qui facilitent la caractérisation des matériaux fonctionnalisés obtenus. De plus, plusieurs greffages de ferrocène sur de l'oxyde de graphène ont été décrits dans la littérature ainsi que les produits obtenus.<sup>10,11</sup>

L'objectif des études d'A. Beaufile était de développer une méthodologie de greffage du **Fc-NH<sub>2</sub>** sur du GO ainsi qu'un protocole pour la caractérisation du matériau obtenu puis de transposer cette méthodologie au greffage des catalyseurs moléculaires ciblés (Schéma 5). Le matériau obtenu est ensuite réduit afin d'obtenir un système  $\pi$  délocalisé plus étendu qui sera utile pour les réactions d'oxydo-réduction envisagées.<sup>12</sup>

Deux protocoles de greffage ont été employés. Le premier protocole vise à fonctionnaliser les groupements époxydes via une ouverture de cycle. Il est réalisé en vase clos (Schéma 5 – a). Le second vise à fonctionnaliser les groupements époxydes ainsi que les carboxyles via une réaction d'amidation. Ce dernier a pour avantage de fournir un meilleur taux de greffage. Il est donc réalisé en vase ouvert afin de favoriser la réaction d'amidation en permettant l'élimination de l'eau produite (Schéma 5 – b). Les deux protocoles s'effectuent à **reflux du THF** pendant toute une nuit. Une fois les réactions terminées, les matériaux obtenus sont lavés plusieurs fois avec du THF afin d'éliminer le surplus de **Fc-NH<sub>2</sub>** n'ayant pas réagi. Les phases de lavage ont été analysées par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et les matériaux obtenus par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).



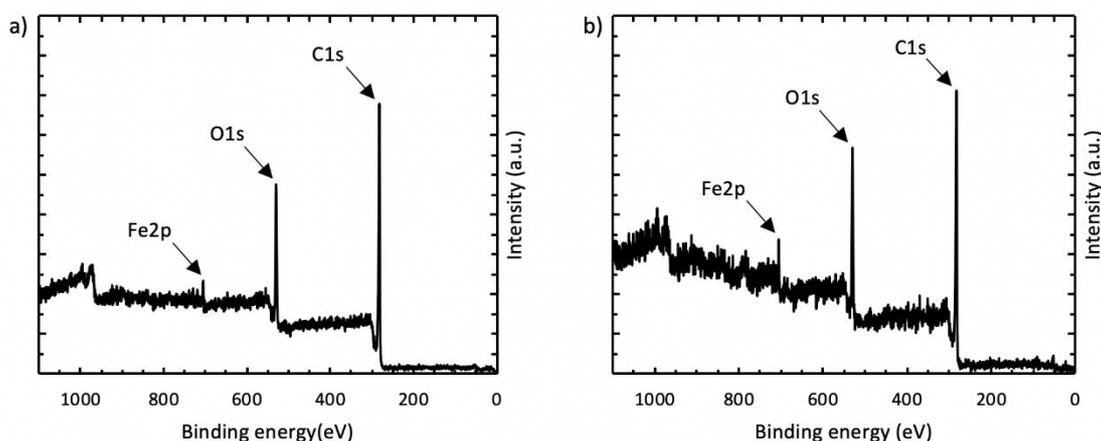
**Schéma 5** : Protocole de greffage utilisés par A. Beaufils. a) Ouverture d'époxydes ; b) Ouverture d'époxydes et amidation.

Les résultats de l'analyse par RMN <sup>1</sup>H des phases de lavage (Annexe 1) ne permettent pas de conclure s'il reste une partie du complexe qui n'aurait pas réagi ni de réaliser une quantification. Les résonances caractéristiques du complexe **Fc-NH<sub>2</sub>** se confondent avec celles de différentes impuretés non identifiées. Celles-ci pourraient être dues à la **dégradation du GO**. En effet, celui-ci est considéré comme un matériau vivant et évolue en perdant certains de ses groupements oxygénés et aromatiques même en chauffant à des températures assez basses comme ici, à reflux du THF (environ 70° C). L'analyse des matériaux obtenus par XPS est donc privilégiée afin de déterminer s'il y a eu un greffage effectif des complexes.

### c. Résultats de l'analyse par XPS

La XPS est une technique spectroscopique qui permet d'obtenir des informations sur la composition et la structure chimique d'un échantillon. Elle est donc particulièrement appropriée pour l'analyse de **Fc-NH-GO**. Un faisceau de rayons X monochromatique irradie la surface de l'échantillon. En raison de sa haute énergie, il peut arracher les électrons de cœur des atomes présents à la surface de l'échantillon. Le spectromètre électronique mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Ceci permet de déterminer l'énergie de liaison (Binding energy ou BE) des électrons. Cette énergie de liaison est caractéristique de l'atome et de l'orbitale d'où l'électron est émis. Le spectre XPS correspond au nombre d'électrons détectés tracés en fonction de l'énergie de liaison. Cette technique nous permet donc d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon (nature et quantité relative des atomes présents).

L'analyse XPS des matériaux formés semble indiquer que le greffage a eu lieu car on observe l'apparition de pics correspondant au fer (Figure 40). Chaque orbitale de cœur de chaque élément présent dans l'échantillon correspond à un pic, sauf l'hydrogène qui ne contient que des électrons de valence. Les pics des niveaux C1s, O1s, N1s et Fe2p sont observés de manière similaire dans les relevés des deux protocoles de greffage.



*Figure 40 : Résultats de l'analyse XPS du **Fc-NH-GO** obtenu en vase clos (a) et vase ouvert (b).*

L'analyse des spectres haute résolution (Annexe 2) permet d'obtenir des informations plus précises quant à la composition des matériaux **Fc-NH-GO** obtenus. Le pic principal C1s est déconvolué en 3 pics correspondant à 3 types de liaisons : le pic à 284 eV indique la présence de liaisons C-C, le pic à 286,2 eV correspond aux liaisons C-O-C et celui à 288 eV à des liaisons O-C=O. Une diminution drastique des pics C-O-C et O-C=O est observée en superposant les

spectres XPS obtenus pour le **GO** (Annexe 2 - spectre en noir) et **Fc-NH-GO** (Annexe 2 - spectre en vert). Cette observation est valable pour les deux procédés de greffage (Annexe 2 – Figures a et b). Ceci indique qu'il y a une diminution du nombre de liaisons C-O-C, ce qui pourrait correspondre à l'ouverture des époxydes. La diminution du nombre de liaisons O-C=O pourrait quant à elle correspondre à la fonctionnalisation des groupements carboxyles. Par ailleurs, il est difficile d'interpréter la différence d'intensité pour le pic à 286,2 eV, plus petite pour le protocole 1 que pour le protocole 2. En effet, la contribution des C1s dans de nouveaux environnements (cycles du ligand cyclopentadiényle et méthyles) est ajoutée, et celle des époxydes est soustraite. Ces pics qui se chevauchent tous plus ou moins rendent l'intensité de ce pic spécifique complexe à définir.

Les niveaux d'énergie de Fe2p sont éclatés par le champ cristallin (Annexe 3) de la molécule. Les principaux pics à 707,2 eV et 720,0 eV sont attribués à un Fe<sup>2+</sup>, comme attendu pour un groupement ferrocényle. Néanmoins, leur présence indique que du fer est bien présent au sein des matériaux formés.

La comparaison entre les pics O1s du GO et **Fc-NH-GO** (Annexe 4) montre une diminution de l'intensité du pic à 532,0 eV qui correspond aux pics des liaisons C=O des molécules organiques. Cette diminution est corroborée par la diminution de la concentration de l'oxygène atomique pour les deux méthodes de greffage testées (Tableau 10). Ces observations ne permettent pas de déterminer si cette baisse en oxygène est due à la fonctionnalisation des groupements oxygénés ou à la dégradation du GO due au chauffage de celui-ci.

Par ailleurs, l'analyse du spectre N1s à 399,5 eV (Annexe 5) indique quant à elle une augmentation du nombre d'atomes d'azote en comparaison au GO de départ (Tableau 10). Enfin, le ratio Fe/N (après soustraction de la concentration d'azote déjà présent dans le GO) est proche de 1:1 pour les deux procédés de greffage: ceci semble indiquer que le complexe **Fc-NH<sub>2</sub>** n'est pas dégradé dans les conditions de greffage employées.

**Tableau 10:** Comparaison des concentrations atomiques entre : GO, Fc-NH-GO obtenu par les deux procédés de greffage.

| Échantillon                      | C1s   | N1s  | O1s   | Fe2p | C/O  | Fe/N <sup>a</sup> |
|----------------------------------|-------|------|-------|------|------|-------------------|
| <b>GO</b>                        | 68,13 | 0,55 | 31,32 | /    | 0,46 | /                 |
| <b>Fc-NH-GO</b><br>(vase clos)   | 78,20 | 1,75 | 18,97 | 1,08 | 0,24 | 0,90              |
| <b>Fc-NH-GO</b><br>(vase ouvert) | 74,50 | 2,42 | 20,95 | 2,13 | 0,28 | 1,14              |

<sup>a</sup> Calculé après soustraction de l'azote déjà présent dans le GO de départ.

En conclusion, l'analyse XPS indique que le greffage du dérivé ferrocène a bien eu lieu (augmentation du nombre d'atomes d'azote et de fer dans les échantillons étudiés) dans les deux expériences mais ne permet pas à elle seule de conclure sur l'efficacité d'un procédé de greffage par rapport à l'autre. Cependant, une diminution de la concentration en oxygène est aussi observée. Ces résultats soutiennent l'hypothèse d'une évolution du GO dans les conditions de réaction appliquées tout comme suggérée par l'analyse des phases de lavage par RMN <sup>1</sup>H (Annexe 1).

Il est à noter que la réduction du GO en rGO permet d'éliminer les groupements oxygénés et donc d'augmenter le rapport C/O. De plus, plus ce rapport est élevé, plus le matériau retrouve de son aromaticité et de sa résistance thermique. Cependant, ce rapport est difficile à contrôler et dépend souvent de plusieurs facteurs : la technique de réduction, le temps de réduction, la qualité du GO de départ... Les réactions de catalyse ciblées sont effectuées à reflux du solvant (le plus souvent le toluène). Le GO ne semble donc pas être un matériau support adéquat pour les réactions de catalyse ciblées du fait de sa réactivité. En effet, il pourrait mener à la formation de sous-produits qui pourraient être délétères pour la catalyse et/ou le catalyseur. Des expériences ont donc été menées dans le but d'obtenir le rGO fonctionnalisé correspondant qui pourra ensuite être utilisé pour les réactions de catalyse.

#### d. Réduction du GO en rGO

Deux voies de réduction principales peuvent être utilisées : la réduction chimique ou thermique. La réduction chimique s'effectue via l'utilisation d'agents réducteurs tels que l'hydrazine ou le borohydrure de sodium.<sup>13,14</sup> La deuxième voie de réduction du GO est la réduction thermique. Cette technique, à pression ambiante, nécessite l'utilisation d'une

température élevée, supérieure à 550° C.<sup>15</sup> Un traitement hydrothermique effectué dans une autoclave permet de réduire la température requise à une température plus basse de 180°C. La réduction par voie hydrothermale s'avère être une voie plus durable et simple pour la préparation du rGO. En plus d'éviter l'utilisation de réactifs chimiques toxiques et de solvants organiques, cette méthode évite la formation de liaisons C-N (comme c'est le cas avec l'hydrazine), ce qui augmente la surface du système conjugué.<sup>16</sup> C'est donc cette technique qui a été préférée.

Avant d'envisager la réduction de GO fonctionnalisé par le catalyseur moléculaire, il est néanmoins nécessaire de connaître la stabilité de ce dernier dans les conditions de réduction requises. En effet, les CO liés au Fe étant thermolabiles, le complexe greffé pourrait se décomposer dans les conditions appliquées. Un protocole de réduction du GO en rGO a été mis en place par l'équipe CAMPE. Il permet de réaliser la réaction dans un autoclave possédant un revêtement en téflon, en utilisant l'eau comme solvant et en chauffant à 180°C pendant toute une nuit. Ces mêmes conditions de réduction ont donc été appliquées sur complexe **[LFe(CO)<sub>3</sub>]** seul. Le produit de la réaction est analysé par RMN (Annexe 5). Les résonances associées au complexe ne sont plus observables, indiquant que le complexe se dégrade totalement dans ces conditions.

Ces résultats préliminaires mériteraient d'être complétés par de nouvelles expériences dans le but d'obtenir les matériaux ciblés CM-rGO. À titre d'exemple, il serait intéressant de vérifier la stabilité chimique du catalyseur dans les conditions typiques de réduction chimique du GO en rGO. Néanmoins, ces résultats mettent en exergue la difficulté de trouver des conditions de réduction du GO en rGO compatibles avec la stabilité thermique et chimique des catalyseurs ciblés. Afin de contourner ces difficultés, le greffage supramoléculaire a été préféré.

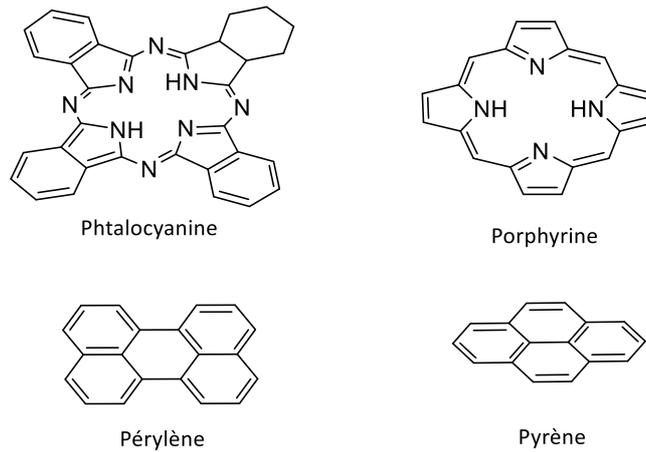
## **1.2. Le greffage non-covalent (supramoléculaire)**

### **a. État de l'art**

Le greffage non-covalent est une technique connue et souvent utilisée pour modifier les surfaces de nanomatériaux tels que les nanotubes de carbones (CNT).<sup>17</sup> Le greffage supramoléculaire du graphène est basé sur l'adsorption physique de molécules sur la surface

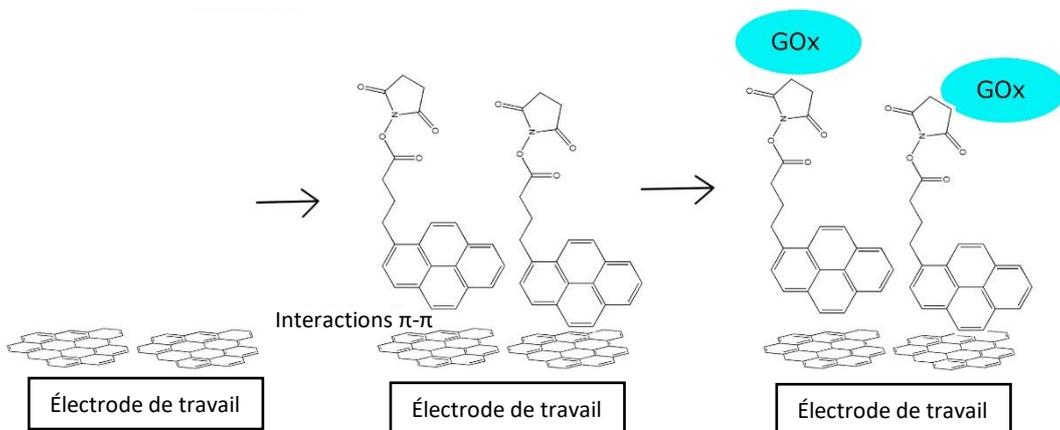
de ce dernier. Cette adsorption est régie par des interactions de faible énergie de type van der Waals, interactions  $\pi$ - $\pi$ , électrostatiques ou hydrophobes. Les interactions de van der Waals se développent entre les G-mats et des molécules organiques ou polymères possédant un caractère hydrophobe élevé. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont quant à elles plus communes entre les G-mats et des molécules possédant un système  $\pi$  plus ou moins étendu.

Les interactions  $\pi$ - $\pi$  nécessitent deux conditions. La première est l'existence de systèmes  $\pi$  sur la molécule qui vient se greffer, et la seconde concerne la géométrie des espèces en interaction. Il est primordial qu'un recouvrement orbitalaire existe entre les deux composantes pour avoir une interaction, et généralement cela est fortement favorisé par la planéité des deux composants. Le G possède un système aromatique étendu riche et quasi plan, offrant donc une grande surface pour des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Le rGO se rapproche plus du G mais la présence des groupements oxygénés réduit son caractère aromatique. Quant au GO, il peut être considéré comme non-aromatique car il est principalement composé de carbones  $sp^3$  et les domaines aromatiques sont assez restreints. Par ailleurs, les interactions  $\pi$ - $\pi$  ou CH- $\pi$  au sein des matériaux graphéniques ont une énergie de dissociation de l'ordre de 50 kJ/mol (contre jusqu'à 350 kJ/mol pour une liaison C-C simple). Ceci signifie que le risque de désorption de la molécule greffée est plus important dans le cas d'un greffage non-covalent. Ce dernier est donc à privilégier en employant le G ou le rGO comme support pour une fonctionnalisation efficace qui permettrait d'éviter les risques de désorption du catalyseur comparé au GO. Les composés capables de former de fortes interactions non-covalentes avec la surface de G-mats comprennent les dérivés aromatiques polycycliques (Figure 41) tels que les phthalocyanines,<sup>18</sup> les porphyrines,<sup>19</sup> les perylènes,<sup>20</sup> et les pyrènes.<sup>21</sup>



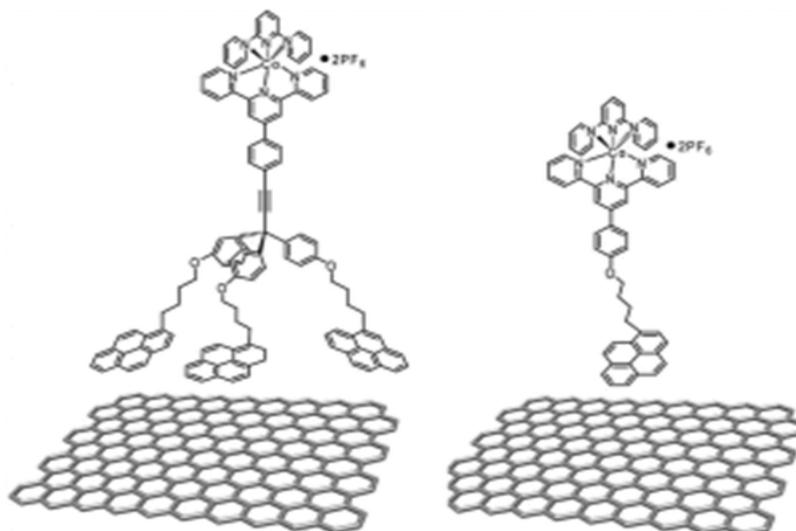
**Figure 41** : Structures des molécules polyaromatiques utilisées comme ancre sur des surfaces de G-mats.

Les interactions non-covalentes permettent de créer des architectures supramoléculaires tridimensionnelles. Ainsi, plusieurs molécules aromatiques ont pu être utilisées comme ponts ou « linkers » entre plusieurs couches de G-mats. Dans cette optique, Khiew et son équipe décrivent l'utilisation d'un dérivé de pyrène comme linker entre la glucose oxydase et le G dans un capteur bioélectrochimique de glucose (Figure 42).<sup>22</sup>



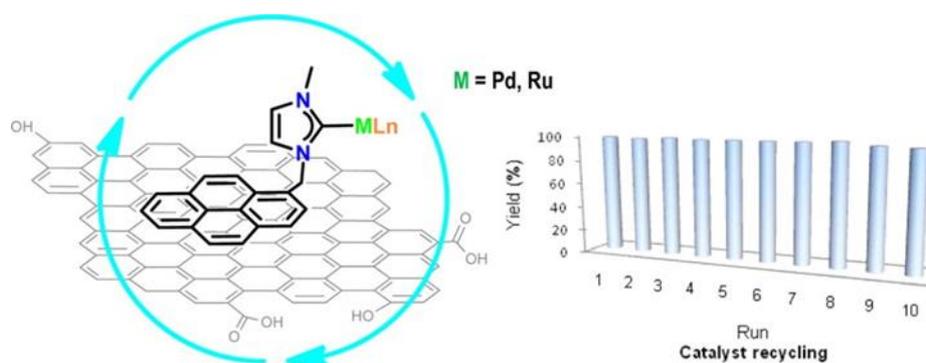
**Figure 42** : Utilisation du pyrène comme lien entre le graphène (G) et la glucose oxydase.<sup>21</sup>

Un premier exemple rapportant le greffage non-covalent d'un complexe moléculaire sur une surface de graphène a été décrit par Abruña<sup>23</sup> et al. en 2011. Ils décrivent l'immobilisation d'un complexe de Co(II) redox actif doté d'une ancre de type pyrène sur une surface de graphène (Figure 43). En effectuant des études cinétiques, ils démontrent par la même occasion que le pyrène monopode se désorbe plus facilement de la surface du graphène que le pyrène tripode quand ces derniers sont dispersés dans une solution d'électrolytes.



**Figure 43 :** Adsorption de pyrènes tripodes (à gauche) et monopodes (à droite) portant un complexe de  $[Co(tpy)_2]^{2+}$  redox actif sur une surface de graphène.<sup>22</sup>

En 2014, Peris<sup>24</sup> et son équipe décrivent le greffage non-covalent de deux catalyseurs homogènes à base de Pd et Ru portant des ligands carbéniques NHC sur une surface de rGO *via* une ancre pyrène. Leurs travaux ont démontré que le greffage était efficace et qu'il n'y avait pas de désorption notable du catalyseur dans les conditions de réaction appliquées (toluène, 100°C, temps de réaction entre 15 minutes et 1h). Les matériaux hybrides obtenus ont été utilisés pour catalyser des réactions d'hydrogénation de styrène (**NHC-Pd-rGO**) et d'oxydation d'alcools (**NHC-Ru-rGO**). Les résultats démontrent que les deux matériaux hybrides peuvent être recyclés au moins 10 fois sans perte d'activité catalytique et ont un meilleur rendement catalytique que les catalyseurs NHC-Ru et NHC-Pd homogènes (Figure 44).



**Figure 44 :** Matériaux hybrides développés par Peris et al. et leur recyclage.<sup>23</sup>

Ces résultats nous confortent donc dans le choix du greffage supramoléculaire via une molécule ancre constituée de cycles polyaromatiques. Pour la suite de ce chapitre, nous nous

intéresserons aux ancres de type pérylène pour les nombreux avantages qu'elles présentent et qui seront présentés dans le paragraphe qui suit.

### **b. Cas des dérivés du pérylène**

Les pérylènes sont une classe très importante dans la famille des molécules  $\pi$ -conjuguées. Ils sont très appréciés pour leurs propriétés optiques et leur stabilité thermique et photochimique et sont de ce fait, largement utilisés en chimie des matériaux, notamment comme pigments ou teintures. Dernièrement, ils ont trouvé de nouvelles applications dans les domaines de l'énergie et de la technologie en tant que cristaux liquides,<sup>25</sup> teintures fluorescentes,<sup>26</sup> diodes émettrices de lumières (LED)<sup>27</sup> ou comme accepteurs d'électrons dans les systèmes de collecte de lumière.<sup>28</sup>

L'utilisation de cette molécule en tant que groupement d'ancrage présente plusieurs avantages. Tout d'abord, le pérylène est composé de plusieurs cycles aromatiques, constituant ainsi le système  $\pi$  étendu parfait pour le greffage supramoléculaire sur les G-mats. De plus, il peut être fonctionnalisé à ses deux extrémités, de manière asymétrique. Ceci qui permet de contrôler certains paramètres en amont de la catalyse telle que la solubilité du complexe final dans un solvant particulier. À titre d'exemple, l'introduction de groupements ioniques sur le pérylène pourrait permettre de solubiliser le complexe dans l'eau et ainsi réaliser les réactions de catalyse en phase aqueuse (Figure 45)<sup>29</sup> Enfin, plusieurs exemples de greffage supramoléculaire de dérivés de pérylène sur le G et le GO ont déjà été décrits dans la littérature dont quelques exemples sont cités ci-dessous.

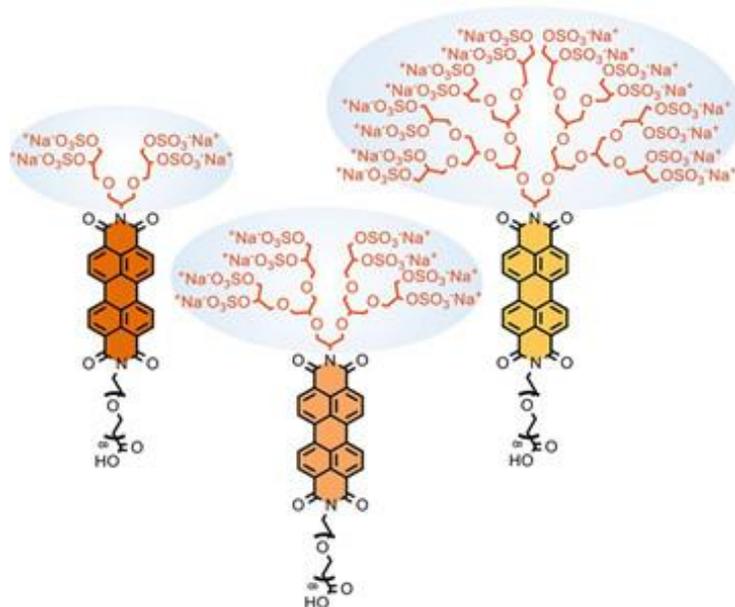


Figure 45 : Exemples de pérylènes bisimides portant des groupes ioniques et solubles dans l'eau.

Le premier exemple de greffage supramoléculaire de dérivé de pérylène (Pérylène Bismide PBI) sur une surface de graphène pur (Graphène monofeuillet et graphène multicouches) en conditions homogènes a été décrit par Kozhemyakina et ses collaborateurs en 2010 (Figure 46).<sup>30</sup>

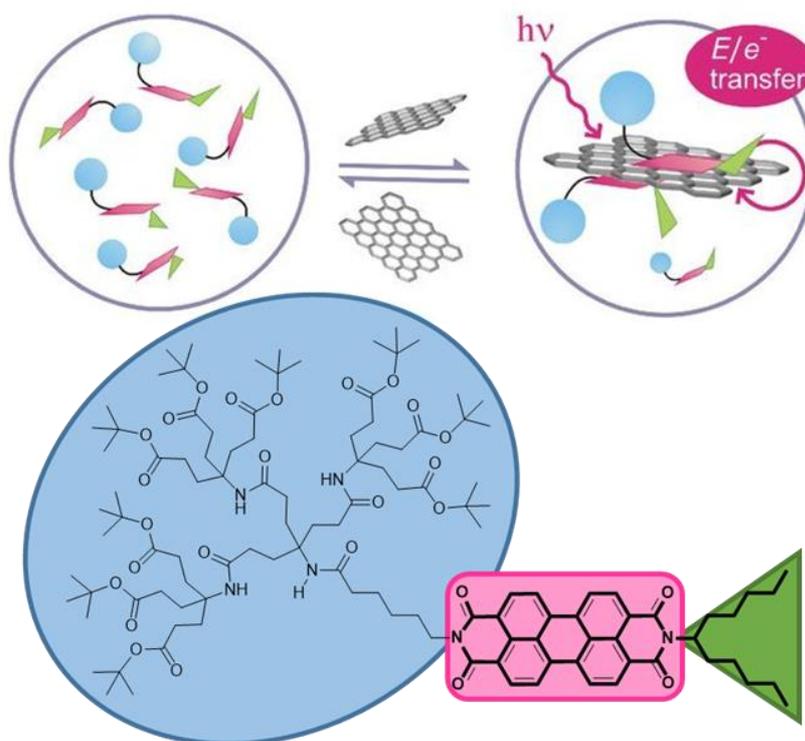
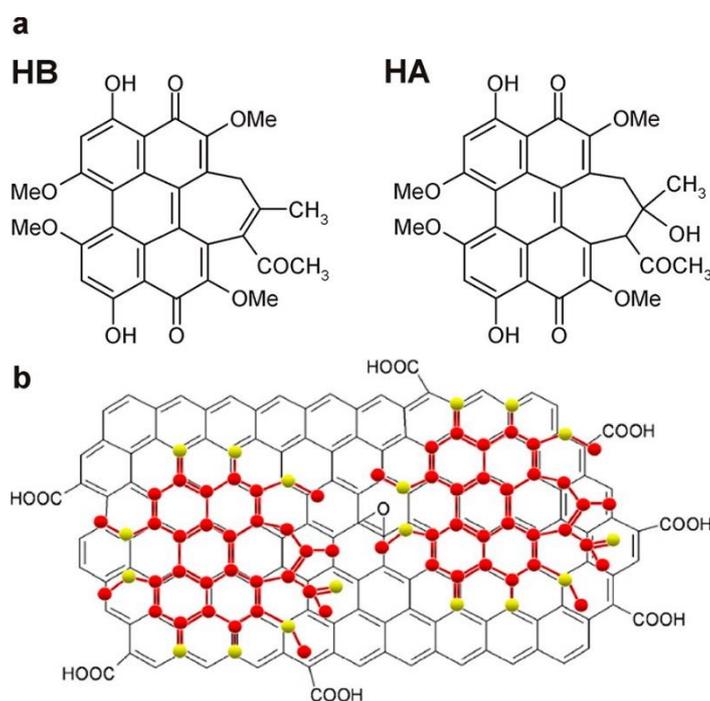


Figure 46 : Premier exemple de greffage covalent de PBI sur une surface de graphène en conditions homogènes.

Après excitation à 532 nm, la forte fluorescence de PBI a été presque complètement éteinte lors de l'interaction avec le graphène. En effet, le graphène peut agir comme un semi-conducteur, la différence énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction étant nulle. Le PBI excité, se retrouve avec un état singulet  $S_{n>0}$  peuplé. L'électron de l'état excité, au lieu de relaxer vers l'état fondamental  $S_0$  en émettant un photon par fluorescence, se retrouve dans la bande de conduction du graphène. D'un autre côté, la bande de valence du graphène agit comme donneur d'électrons pour repeupler l'état fondamental  $S_0$  du PBI. Ceci confirme donc la forte interaction électronique entre le chromophore et le support.<sup>30</sup>

En 2012, Zhou et son équipe<sup>31</sup> démontrent ensuite que les hypocrélines (HA ou HB), des molécules possédant une structure analogue à celle du pérylène et présentant une activité anti-tumorale, deviennent plus solubles dans l'eau en cas d'interaction avec une surface de GO. Les cycles aromatiques du GO et de l'hypocréline interagissent via des interactions  $\pi$ - $\pi$  (Figure 47). En outre, les groupements éther, hydroxyle et carbonyle de HB peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupements carboxyle, hydroxyle ou époxyde de GO. Des tests *in vitro* ont ensuite démontré l'efficacité du système GO-HB sur des cellules tumorales.<sup>32</sup>



**Figure 47 :** a) Structure des hypocrélines A (HA) et B (HB); b) Représentation schématique de l'hybride GO-HB.<sup>29</sup>

En 2017, une sonde de détection du pyrophosphate (PPi) dans des conditions physiologiques et au sein de cellules cancéreuses *in vitro*, est rapportée.<sup>33</sup> La sonde auto-assemblable est constituée d'un PBI fonctionnalisé par deux histidines, d'un ion Cu(II) et de GO. Cette sonde

nano peut être appliquée à la détection précoce de cancers.

Les exemples donnés ici démontrent que les PBI sont souvent utilisés comme ancre de greffage sur les G-mats. Cependant, d'autres dérivés du pérylène existent, leurs structures ainsi que leurs propriétés seront décrites dans le paragraphe suivant.

### c. Structure et propriétés des dérivés du pérylène

L'unité aromatique du pérylène constitue un excellent point de départ permettant la modification de sa structure. Ainsi, un noyau pérylène possède douze positions pouvant être fonctionnalisées (Figure 48). Cette fonctionnalisation va jouer un rôle dans les propriétés chimiques et physiques du pérylène résultant. Les atomes de carbone 3, 4, 9, 10 représentent les positions *peri*, les 2, 5, 8, 11 les positions *ortho* et les 1, 6, 7, 12 les positions *bay*.<sup>34</sup>

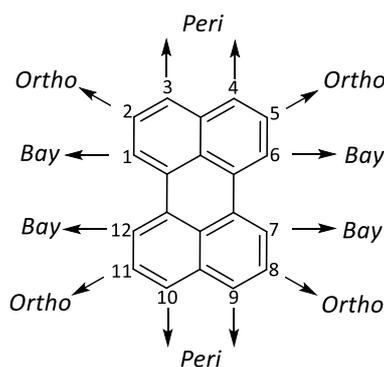
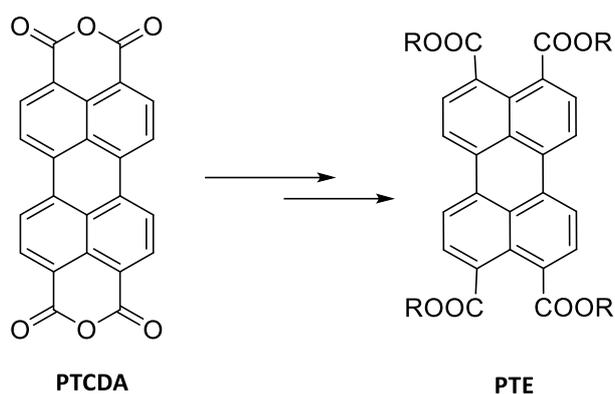


Figure 48 : Le noyau pérylène et ses positions de fonctionnalisation.

Au sein des PBI, ce sont les positions *peri* qui nous intéressent le plus. En effet, les propriétés chimiques et physiques telles que la solubilité et les effets d'agrégation dépendent principalement des groupements imides en position *peri*. Tandis que les propriétés électroniques et optiques dépendent des substituants au niveau du noyau central, en position *bay*.<sup>35</sup>

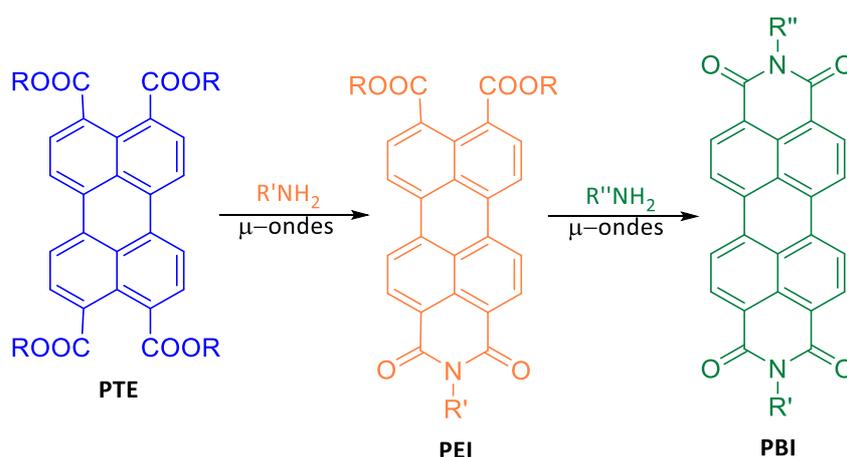
Le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique, généralement abrégé PTCD (Schéma 6), est considéré comme le substrat de départ pour la synthèse de la plupart des dérivés de pérylène. Celui-ci est très utilisé dans l'industrie du pigment, ce qui en fait un produit peu cher. Cependant, il est totalement insoluble dans les solvants usuels.



*Schéma 6 : Synthèse du PTE à partir de PTCDA.*

Le pérylène tétraester (PTE) porte quatre groupements esters identiques et est caractérisé par une grande solubilité dans les solvants organiques tels que le dichlorométhane et le tétrahydrofurane. Il est synthétisé en deux étapes à partir du PTCDA (Schéma 6) et constitue surtout un excellent précurseur pour accéder à des structures asymétriques de pérylène comme il a été démontré par Gupta et al. en 2018.<sup>36</sup>

À partir du PTE, deux autres dérivés peuvent être synthétisés (Schéma 7). Tout d'abord, les pérylènes diester monoimide (PEI). Ceux-ci peuvent être obtenus en faisant réagir le PTE avec un seul équivalent d'amine. Ensuite, les pérylènes bisimides (PBI), sont eux synthétisés en faisant réagir le PTE avec deux équivalents d'amine. Les PBI peuvent être synthétisés de manière asymétrique en utilisant deux amines différentes ce qui leur confère des propriétés très intéressantes.



*Schéma 7 : Synthèse du PEI et PBI à partir de PTE, réaction réalisée dans un réacteur à micro-ondes.*

Le désavantage du PTCDA est qu'il est insoluble dans les solvants communs. Pour remédier à cela, nous avons décidé d'utiliser le PTE comme substrat de départ afin de développer notre stratégie de synthèse. En effet, ses quatre groupements ester en font la forme la plus soluble

dans les solvants organiques.

## 2. Synthèse des espèces de type pérylène-CM

### 2.1. Stratégie générale de synthèse et de greffage

Le pérylène tétraester (PTE) sera le substrat de départ pour synthétiser le pérylène diester monoimide (PEI) fonctionnalisé avec le CM.

Notre stratégie consiste donc à synthétiser des complexes moléculaires portant un bras amine afin de les condenser au PTE et d'obtenir l'espèce PEI-CM (Schéma 8). Une fois le PEI-CM obtenu, des tests de greffage sur les différents G-mats seront effectués. Le but de ces tests sera de déterminer quel type de graphène constitue le meilleur support pour ces nouveaux catalyseurs. Comme mentionné précédemment, la surface des G-mats peut jouer plusieurs rôles : un premier rôle de support afin d'hétérogénéiser les CM et un second rôle de relais électrons voire de co-catalyseur.

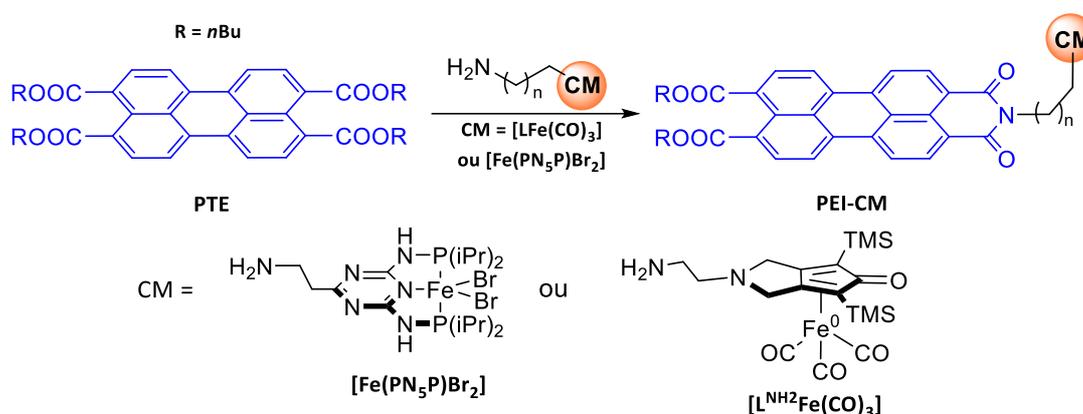
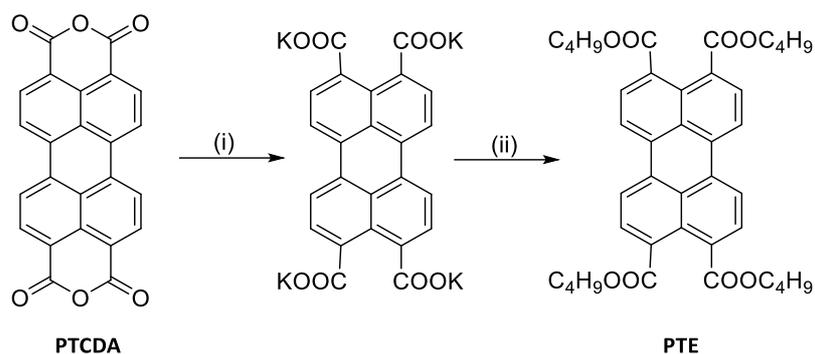


Schéma 8 : Synthèse du système PEI-CM à partir de PTE.

### 2.2. Synthèse de l'ancre pérylène

La synthèse du pérylène tétraester (PTE) à partir du PTCDAs'effectue en deux étapes et est décrite dans la littérature.<sup>36</sup> La même méthodologie (Schéma 9) a été appliquée pour obtenir du PTE à l'échelle du gramme afin de l'utiliser comme synthon de départ pour le greffage de

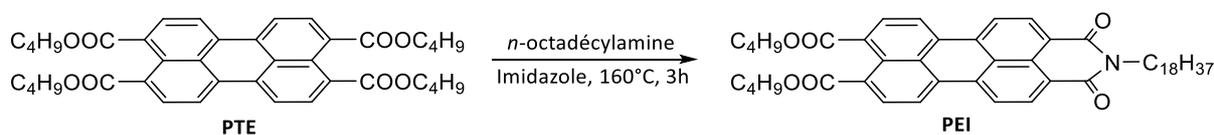
divers catalyseurs moléculaires.



**Schéma 9** : Méthode de synthèse de PTE à partir de PTCDA. (i) KOH, H<sub>2</sub>O, 70°C, 30 minutes. Puis HCl jusqu'à pH=9. (ii) KI, Aliquat 336, TA, 10 minutes. Puis nBuBr, reflux, 12 h.

La première étape consiste en l'ouverture des liaisons anhydrides du PTCDA. Elle s'effectue en solution basique (pH= 14) et permet d'obtenir le tétracarboxylate de potassium. La seconde étape consiste en l'estérification du tétracarboxylate en présence d'un excès de *n*-bromobutane. Le PTE correspondant est obtenu avec un rendement total de 87 %. Celui-ci est soluble dans le dichlorométhane ainsi que dans d'autres solvants organiques, ce qui facilite sa fonctionnalisation avec divers groupements pour obtenir les PEI correspondant.

Les conditions de la réaction de synthèse de PEI à partir de PTE ont d'abord été optimisées en utilisant une amine aliphatique, la *n*-octadécylamine (Schéma 10). La procédure décrite dans la littérature<sup>32</sup> comprend l'utilisation de 1 équivalent de PTE pour 1,1 équivalent de *n*-octadécylamine. La réaction est effectuée dans l'imidazole, un solvant qui agirait aussi comme base faible, en chauffant le mélange réactionnel à 165° C dans un réacteur à micro-ondes ayant une puissance de 35 W pendant 35 minutes. Le rendement obtenu est de 55 %. Dans un premier temps, cette procédure a été appliquée sur une petite quantité.



**Schéma 10** : Synthèse du PEI fonctionnalisé par la *n*-octadécylamine.

Cependant, le micro-ondes utilisé ne permettait pas de fixer la puissance en même temps que la température. Ainsi, en appliquant une puissance de 35 W, la température ne dépassait pas les 35° C. Après avoir augmenté la puissance à 35 W, la température de 165° C a pu être atteinte et le premier test de synthèse de PEI fonctionnalisé avec la *n*-octadécylamine a été

fructueux comme le montre le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Annexe 6).

Une seconde tentative a alors été effectuée en suivant le même protocole afin de tester la reproductibilité du protocole. Cette fois-ci, il a été nécessaire d'augmenter la puissance des micro-ondes jusqu'à 800 W pour atteindre la température désirée. L'analyse du brut réactionnel par RMN  $^1\text{H}$  (Annexe 7) démontre cette fois-ci que c'est le PBI qui est formé en majorité ainsi que d'autres produits de dégradation non identifiés. Ces problèmes de reproductibilité de la réaction nous ont donc conduit à adapter le protocole de synthèse. Ainsi, la réaction est effectuée en chauffant le mélange réactionnel à 160° C dans un bain d'huile. La réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$  (Annexe 8) afin de déterminer le temps de réaction optimal. Après 3 heures de réaction, un rendement 53 % (similaire à celui obtenu dans la littérature) est atteint. Au-delà de 3 heures de réaction, le PBI commence à se former puis devient majoritaire à partir de 5 heures. Au-delà de 8 heures de réaction, le PEI et le PBI se dégradent complètement. Les produits de dégradation formés n'ont pas pu être analysés par RMN car ils sont insolubles dans tous les solvants testés.

Les conditions de synthèse de PEI ayant été optimisées (3 h à 160° C), la synthèse des espèces PEI-CM a été entamée. Je présenterai d'abord les résultats obtenus avec  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  puis ceux avec  $[(\text{PN}_5\text{P})\text{FeBr}_2]$ .

### 2.3. Synthèse de PEI- $[\text{L}^{\text{NH}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$

La synthèse de l'espèce PEI- $[\text{L}^{\text{NH}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$  nécessite d'abord la synthèse du complexe  $[\text{L}^{\text{NH}_2}\text{Fe}(\text{CO})_3]$ . Ce dernier possède un groupement amine qui permettra de fonctionnaliser le PTE en suivant la méthodologie de synthèse décrite dans le paragraphe précédent (Schéma 11).

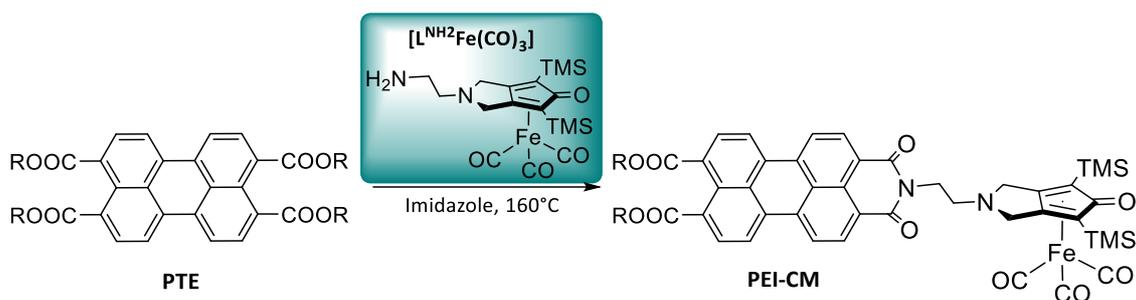


Schéma 11 : Fonctionnalisation de PTE avec le complexe  $[L^{NH_2}Fe(CO)_3]$ .

La synthèse du complexe  $[L^{NH_2}Fe(CO)_3]$  est réalisée selon une voie convergente qui nécessite 6 étapes. Elle a été décrite par Mérel et al. en 2014 (Schéma 12).<sup>37</sup>

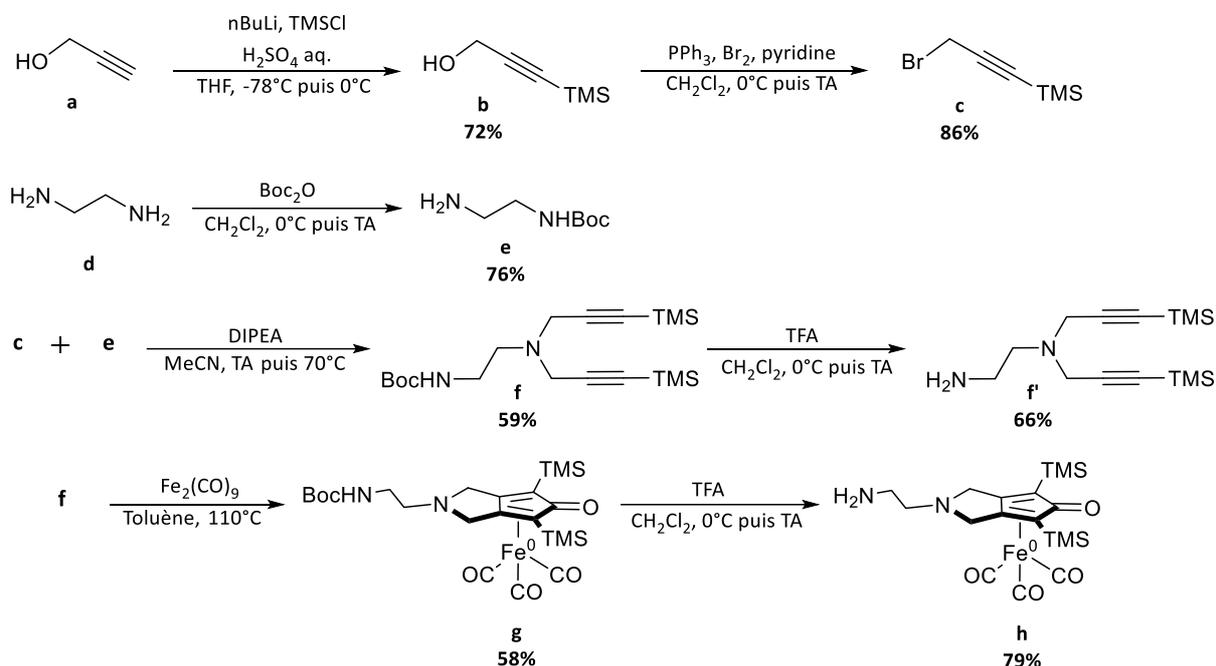
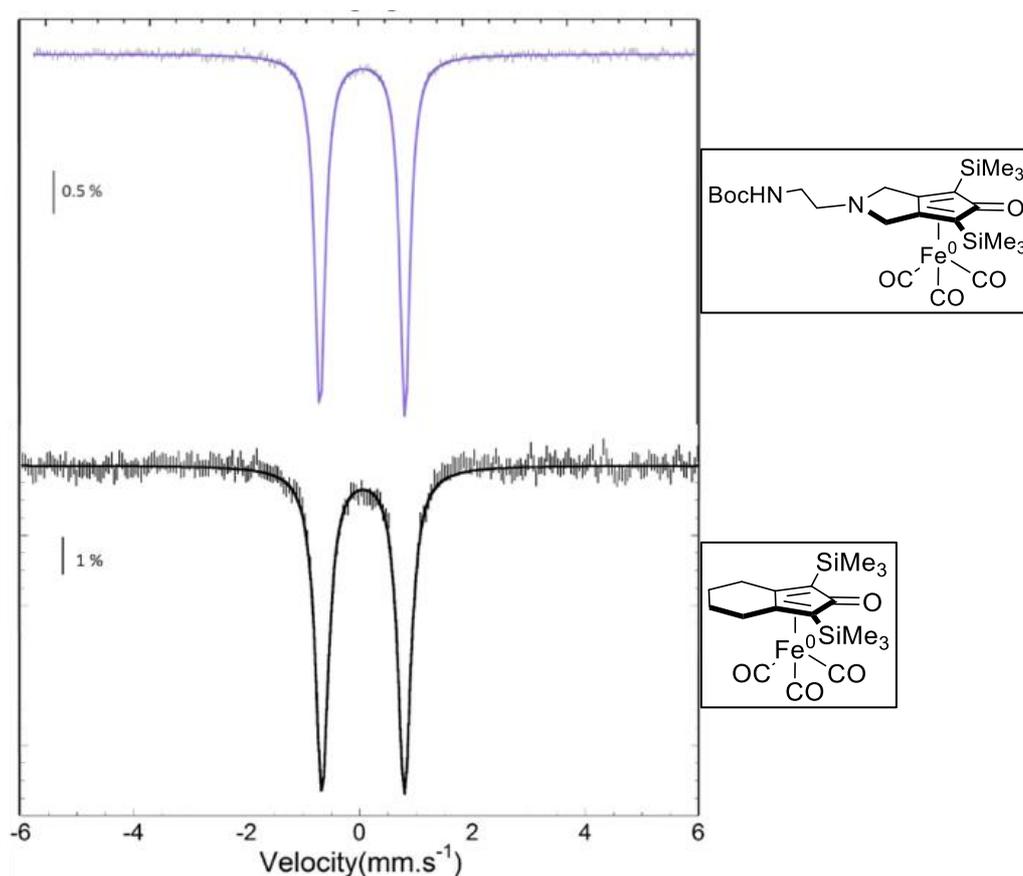


Schéma 12 : Synthèse du complexe  $[L^{NH_2}Fe(CO)_3]$ .<sup>35</sup>

Dans la publication de Mérel et al., après la silylation terminale de l'alcool propargylique **a**, l'ajout de triphénylphosphine et de dibrome a fourni du brome propargylique **c** avec un rendement de 62 % pour les deux étapes. La monoprotection de l'éthylène diamine **d** avec un groupement Boc (*tert*-butoxycarbonyle) a été suivie de la dialkylation de l'amine libre à l'aide du composé halogéné **c** pour fournir le produit **f** avec un rendement de 59 %. Dans une première tentative, Mérel et al. ont retiré le groupement de protection Boc et le diyne a été obtenu avec un rendement de 69 %. Cependant, la réaction de cyclo-addition [2+2+1] avec  $[Fe_2(CO)_9]$  n'a fourni aucun adduit. Ils ont modifié l'approche synthétique en réalisant la réaction de cyclo-addition avant la déprotection de l'amine : ils ont obtenu l'adduit **g** avec un

rendement de 58 %, suivi du produit final **h** avec un rendement de 79 % après élimination du groupement de protection Boc.

La synthèse décrite a été reproduite au laboratoire. Selon l'article D4154-1 du *Code du Travail*, le dibrome a été manipulé par le Dr. Amélie Kochem. Les produits **c** et **e** ont été synthétisés au laboratoire à l'échelle de plusieurs grammes. Cependant, compte tenu du contexte sanitaire, les dernières étapes de la synthèse n'ont été effectuées que sur quelques milligrammes. Ainsi, seulement 20 mg du complexe **g** :  $[L^{NH\text{Boc}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$  ont été obtenus et ils ont servi à la caractérisation de celui-ci par spectroscopie Mössbauer (Figure 49). L'étape de déprotection n'a pas pu être effectuée.



**Figure 49** : Spectres Mössbauer des complexes  $[L^{NH\text{Boc}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (en haut) et  $[L\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (en bas), mesurés sur des échantillons poudre à 80 K et 0 T. Paramètres dans le Tableau 11.

Le spectre Mössbauer d'un échantillon poudre du complexe  $[L^{NH\text{Boc}}\text{Fe}(\text{CO})_3]$  a été enregistré à 80 K. Il est intéressant de comparer ses paramètres Mössbauer à ceux du complexe  $[L\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , précédemment mesurés dans les mêmes conditions, afin d'étudier l'influence de la fonctionnalisation du ligand cyclopentadiénone. En effet, dans les deux complexes, le centre métallique est un Fe(0) bas spin coordonné à trois CO et au ligand cyclopentadiénone.

**Tableau 11** : Paramètres Mössbauer des complexes  $[L^{NH_2}Fe(CO)_3]$  et  $[LFe(CO)_3]$ , mesurés sur des échantillons poudre à 80 K et 0 T.

| Complexe              | $\delta$ (mm s <sup>-1</sup> ) | $\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> ) | $\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> ) | Taux <sup>a</sup> |
|-----------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| $[L^{NHBoc}Fe(CO)_3]$ | 0,08                           | 1,63                               | 0,24                           | 102 %             |
| $[LFe(CO)_3]$         | 0,06                           | 1,46                               | 0,29                           | 100 %             |

<sup>a</sup> Taux donné par rapport à l'aire totale du spectre.

Les complexes  $[L^{NHBoc}Fe(CO)_3]$  et  $[LFe(CO)_3]$  ont des paramètres nucléaires similaires : 0,08 mm s<sup>-1</sup> et 0,06 mm s<sup>-1</sup> pour  $\delta$ , et 1,63 mm s<sup>-1</sup> et 1,46 mm s<sup>-1</sup> pour  $\Delta E_Q$ , respectivement. Ces valeurs proches témoignent que la modification du ligand cyclopentadiénone sur une position éloignée du fer n'affecte pas drastiquement la structure électronique du centre métallique. Nous nous attendons donc à peu de variation entre les paramètres nucléaires des complexes  $[L^{NHBoc}Fe(CO)_3]$  et  $[L^{NH_2}Fe(CO)_3]$ , une fois l'étape de déprotection réalisée.

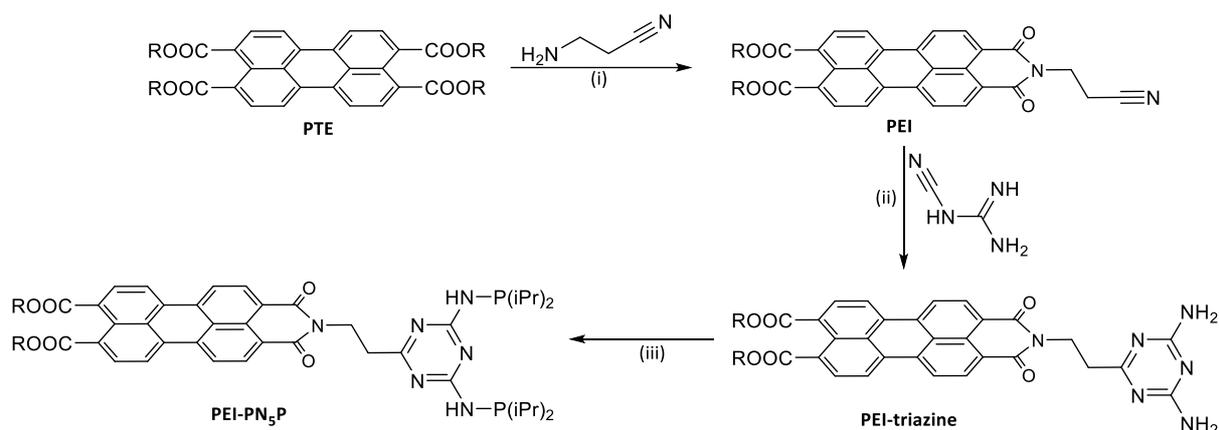
La méthodologie de synthèse de PEI a ensuite été appliquée pour la condensation de complexes  $[Fe(PN_5P)Br_2]$  portant un bras amine sur le PTE précédemment synthétisé.

#### 2.4. Synthèse de PEI- $[Fe(PN_5P)Br_2]$

Les complexes de fer(II) stabilisés par des ligands pince représentent eux aussi une cible d'intérêt. En effet, ils peuvent catalyser des réactions de *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools et présentent l'avantage d'être plus stables à hautes températures. Cependant, les bras phosphores des ligands sont très sensibles à l'air et à l'humidité, ce qui rend leur synthèse et leur manipulation moins aisée comparé aux complexes de fer(cyclopentadiénone).

Pour ce projet, nous nous sommes intéressés aux complexes de fer portant des ligands PN<sub>5</sub>P contenant un noyau triazine. Afin d'éviter d'éventuelles oxydations des bras phosphorés, une première stratégie de synthèse a été développée en utilisant le 3-aminoproionitrile (3-APN), précurseur de la triazine, comme amine pour former le PEI-APN. Ce dernier est ensuite mis à réagir avec du dicyandiamide afin de former le ligand triazine. Enfin, les bras NH<sub>2</sub> de la triazine

seront phosphorés pour donner le ligand PN<sub>5</sub>P (Schéma 13).



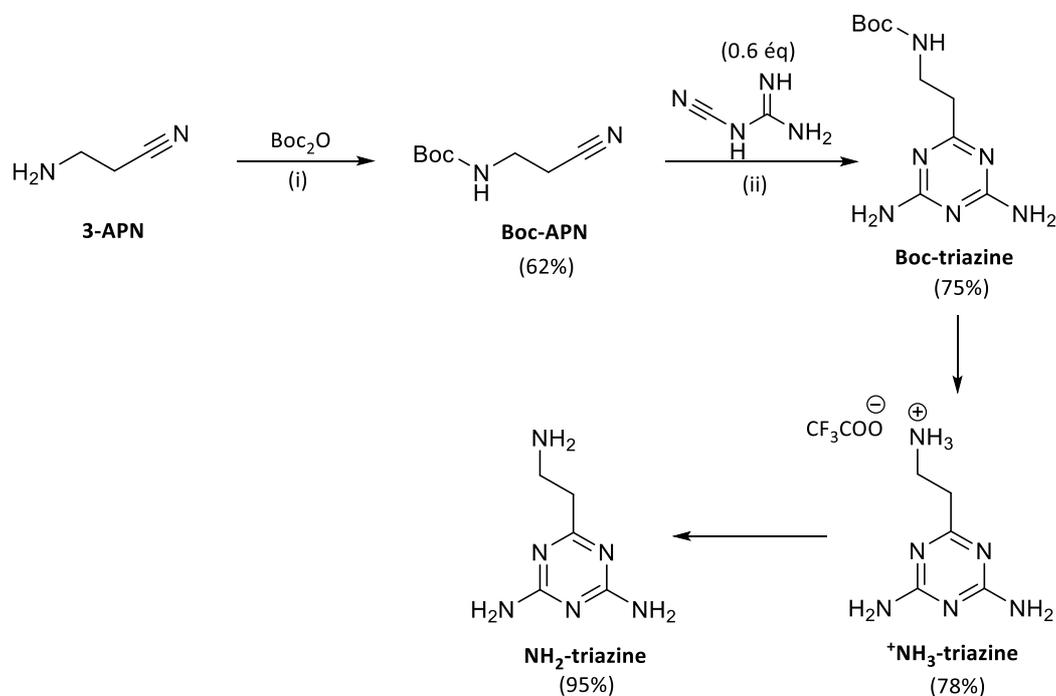
**Schéma 13** : Stratégie de synthèse envisagée. (i) Imidazole, 165°C, 3 h. (ii) Éthanol absolu, KOH, 80°C, 24 h. (iii) (iPr)<sub>2</sub>PCl, Et<sub>3</sub>N, THF, 50°C, 24 h. R= nBu.

Le 3-APN est un liquide avec un point d'ébullition de 81° C environ. L'étape (i) de la synthèse est donc effectuée dans un tube pression afin d'éviter que ce dernier ne s'évapore. Par ailleurs, le 3-APN est un produit sensible qui peut polymériser s'il est exposé à l'air. Les réactions sont donc toutes menées sous atmosphère inerte. Les conditions de réaction optimisées en utilisant la *n*-octadécylamine sont appliquées : 1 équivalent de PTE pour 1,1 équivalent de 3-APN, dans de l'imidazole, à 165°C pendant 3 h. La réaction est suivie par RMN <sup>1</sup>H. Le PTE étant une molécule complètement symétrique, les protons de ses cycles aromatiques sont reconnaissables : ils apparaissent sous forme de deux doublets à 8,05 ppm et 8,28 ppm, intégrant chacun pour 4 protons (Annexe 9). Si le PEI se forme, de nouvelles résonances attribuées à des protons aromatiques portés par des dérivés pérylènes asymétriques devraient apparaître. Au bout de 3 h de réaction, aucune nouvelle résonance n'apparaît, pas plus qu'après 5 h de réaction.

Ceci peut être dû au point d'ébullition assez bas du 3-APN. En effet, dans les conditions de réaction appliquées, ce dernier peut passer en phase gazeuse. La condensation sur le PTE ne serait donc pas favorisée. Afin de vérifier cette hypothèse, la quantité de 3-APN est augmentée jusqu'à 2,5 équivalents et la réaction est suivie par RMN <sup>1</sup>H. Cette fois-ci, de nouvelles résonances qui pourraient correspondre au PEI-APN commencent à apparaître après 2 h de réaction. Au bout de 4 h de réaction, plus aucune évolution n'est observable par RMN. Le taux de conversion déterminé in situ à l'aide des spectres RMN est de 51 % (Annexe 10). Plusieurs essais sont ensuite menés en augmentant la quantité de 3-APN mais le taux de

conversion n'augmente pas même en utilisant 3,5 équivalents de l'amine ou en augmentant le temps de réaction. Toutefois, contrairement à ce qui était observé avec la n-octadécylamine, aucune trace de PBI ni de produits de dégradation n'a été observée en utilisant le 3-APN. Les quantités de PEI-APN récupérées n'ont tout de même pas été suffisantes pour poursuivre la stratégie de synthèse envisagée. En effet, malgré plusieurs tentatives d'isoler le produit, celui-ci se retrouve souvent mélangé à des impuretés. Les quelques milligrammes de PEI-APN pur ont été isolés par recristallisation dans un mélange DCM/MeOH et ont servi à sa caractérisation par RMN 1H et 13C (Annexe 11).

Une autre voie de synthèse permettant le couplage entre le ligand 2,6-diamino-1,3,5-triazine et l'ancre pérylène a dû être développée. La première étape consiste à synthétiser la NH<sub>2</sub>-triazine selon une séquence multi-étapes (Schéma 14).



**Schéma 14** : Voie de synthèse de NH<sub>2</sub>-triazine. (i) Boc<sub>2</sub>O (1eq), DCM, 0°C à TA, 12 h. (ii) KOH (0,4 eq), EtOH abs, TA à 90°C, 12 h. (iii) TFA, DCM, 0°C à TA, 2 h. (iv) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,6 eq), EtOH abs., TA, 2 h.

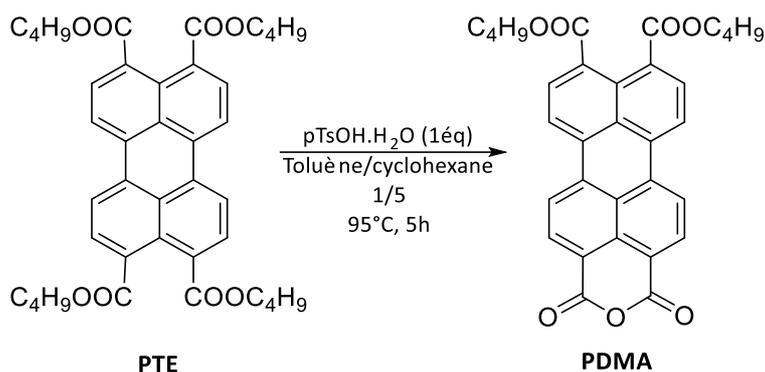
La fonction amine du 3-aminopropionitrile est d'abord protégée avec un groupement de type *Boc* (*tert*-butoxycarbonyle). La synthèse du noyau 1,3,5-triazine est effectuée à partir du protocole décrit dans la littérature.<sup>38</sup> L'amine protégée est mise à réagir avec du dicyandiamide en présence d'une quantité catalytique de KOH. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 90°C dans de l'éthanol absolu afin de solubiliser le dicyandiamide, autrement insoluble. La Boc-triazine étant insoluble dans l'éthanol, elle est récupérée par

simple filtration à froid. La Boc-triazine est ensuite déprotégée puis déprotonnée pour fournir la NH<sub>2</sub>-triazine capable de se condenser sur le PTE. Cette synthèse a été effectuée à l'échelle du gramme et le produit est caractérisé par RMN <sup>1</sup>H (Annexe 12).

Une fois la NH<sub>2</sub>-triazine obtenue, plusieurs tentatives de couplage avec le PTE ont été effectuées. La réaction est effectuée en employant 1 équivalent de PTE avec 1,2 équivalents de NH<sub>2</sub>-triazine et l'imidazole comme solvant. Puis, le mélange réactionnel est chauffé à 120°C pendant 3 heures. Une réaction a bien lieu et des résonances qui pourraient correspondre au PEI-triazine apparaissent. Cependant, plusieurs autres résonances qui n'ont pas été attribuées sont aussi observées (Annexe 13). Plusieurs tentatives afin de purifier le produit ont été tentées, sans succès. En effet, le PTE de départ et le produit obtenu n'ont pas pu être séparés même en effectuant des séparations sur colonne de chromatographie consécutives. Une stratégie permettant de coupler la NH<sub>2</sub>-triazine avec un autre dérivé du pérylène est alors envisagée.

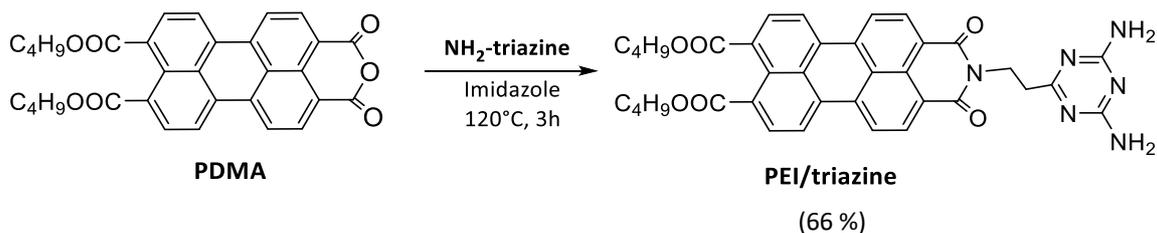
En 2009, Xue et son équipe<sup>39</sup> décrivent la synthèse d'une série de PEI fonctionnalisés par différentes amines à partir du pérylène diester monoanhydride (PDMA). Les rendements obtenus en utilisant le PDMA comme substrat de départ pour la synthèse de PEI sont plus élevés que ceux obtenus en utilisant le PTE. En effet, le PDMA est plus déficient en électrons et est donc plus réactif face à un nucléophile.

Ce dernier est synthétisé à partir du PTE en suivant les conditions décrites par Xue, à l'échelle du gramme (Schéma 15). Les rendements sont excellents (>90 %) et la purification est simple. En effet, l'utilisation d'un mélange 1:5 de toluène:cyclohexane (V :V) permet de dissoudre complètement le PTE de départ à la température de la réaction. Ainsi, le PDMA formé précipite au fur et à mesure de la réaction, ce qui favorise sa formation et la séparation des deux produits.



*Schéma 15 : Synthèse du PDMA à partir du PTE.*

Avec les quantités obtenues, plusieurs tests de synthèse du PEI-triazine ont été effectués afin de tester les conditions décrites par Xue et son équipe. Dans la publication, ce sont entre 1 et 1,5 équivalents d'amines qui sont utilisés et les rendements obtenus sont compris entre 76 et 99 % selon l'amine. La réaction est réalisée avec 1,5 équivalents de  $\text{NH}_2$ -triazine pour 1 équivalent de PDMA (Schéma 16), le rendement de PEI-triazine isolé obtenu est de 66 %.

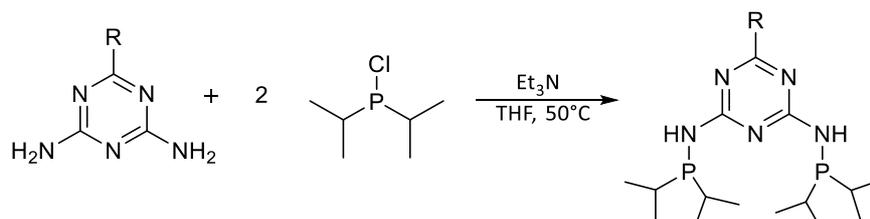


*Schéma 16 : Synthèse de PEI/triazine à partir du PDMA.*

Ce rendement s'explique par le fait que la réaction n'est pas complète : il persiste souvent du PDMA de départ. De plus, les multiples lavages à l'eau afin d'éliminer l'imidazole font perdre une certaine quantité du produit formé. Néanmoins, les quantités de PEI-triazine obtenues sont suffisantes pour nous permettre de caractériser le produit (Annexe 14) ainsi que de continuer la synthèse. Ce dernier n'est soluble que dans le DMSO, tous les spectres RMN ont donc été enregistrés dans ce solvant. Les réactions de synthèse de PEI-PN<sub>5</sub>P peuvent maintenant être entamées.

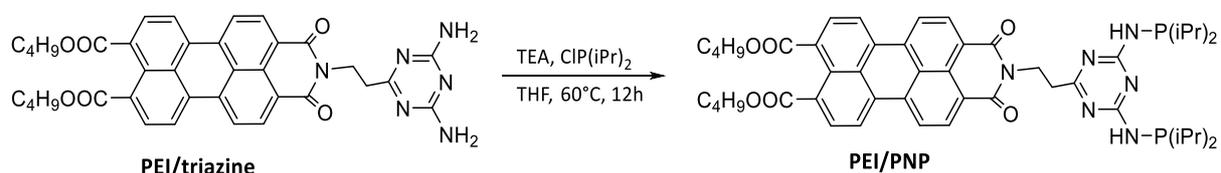
Les ligands PN<sub>5</sub>P sont synthétisés selon la procédure décrite dans la littérature (Schéma 17).<sup>40</sup> La réaction est effectuée dans des conditions strictement inertes en raison de la sensibilité des bras phosphine à l'eau et à l'air. La triazine est mise à réagir avec deux équivalents de chlorodiisopropylphosphine en présence de triéthylamine, dans le THF et le mélange réactionnel est chauffé à 50°C pendant toute une nuit. La réaction peut être suivie par RMN

$^{31}\text{P}$  : la chlorodiisopropylphosphine de départ est caractérisée par un singulet à 135 ppm tandis que le ligand résultant est caractérisé par un singulet à 54 ppm.



**Schéma 17** : Synthèse des ligands  $\text{PN}_5\text{P}$ .

Les mêmes conditions qui seront appliquées pour la synthèse du PEI- $\text{PN}_5\text{P}$ . Le mélange réactionnel est préparé en boîte à gants (Schéma 18), puis chauffé dans un bain d'huile à l'extérieur.



**Schéma 18** : Synthèse de PEI- $\text{PN}_5\text{P}$ .

Un premier test est effectué sur une centaine de milligrammes. La réaction est suivie par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ , en prélevant une partie du surnageant. Un spectre RMN  $^{31}\text{P}$  est enregistré dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  après 12h de réaction à  $50^\circ\text{C}$  (Figure 50 - a). Les spectres de référence du ligand libre (Figure 50 - b) et de la chlorodiisopropylphosphine (Figure 50 - c) sont donnés à titre de comparaison. Le spectre a est caractérisé par l'apparition de plusieurs nouvelles résonances. La résonance de la chlorodiisopropylphosphine de départ est toujours présente indiquant que la réaction n'est pas complète. La résonance à 63 ppm pourrait quant à elle correspondre à l'oxyde de phosphine car elle est aussi observée sur le spectre de référence de la chlorodiisopropylphosphine. Néanmoins, une résonance qui pourrait correspondre à la formation PEI- $\text{PN}_5\text{P}$  apparaît à 54 ppm. D'autres résonances minoritaires sont observées mais n'ont pas pu être attribuées.

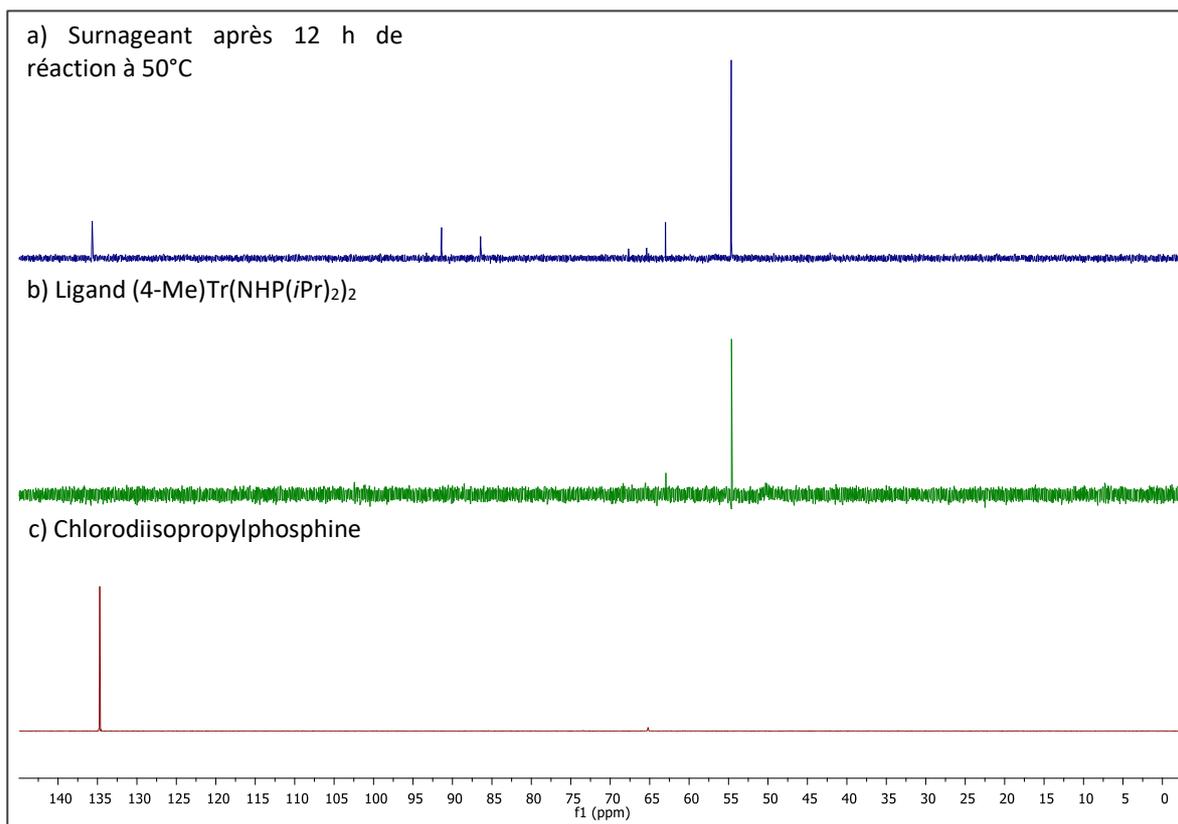


Figure 50 : Suivi par RMN <sup>31</sup>P de la réaction de synthèse de PEI-PN<sub>5</sub>P. Solvant : CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Le suivi par RMN <sup>1</sup>H semble confirmer cette interprétation puisque le spectre enregistré est caractérisé par l'apparition de deux nouvelles résonances entre 1 et 1.4 ppm. Ce déplacement chimique est caractéristique des fonction NH du ligand (Annexe 15). Néanmoins, les résonances de l'oxyde de phosphine sont aussi observées, indiquant qu'il a bien une oxydation partielle du ligand.

Le caractère insoluble de PEI-triazine rend la mise au point des conditions de réaction pour la synthèse du PEI-PN<sub>5</sub>P difficile ainsi que le suivi de cette dernière. Cependant, ces premiers résultats restent encourageants. L'optimisation des conditions de réaction (solvant, temps, température) pourrait permettre d'obtenir et d'isoler le ligand PEI-PN<sub>5</sub>P désiré. Si ces tentatives se révèlent infructueuses du fait de la faible solubilité potentielle de ce ligand, une synthèse *one-pot* pourrait être envisagée afin d'obtenir le complexe **PEI-[Fe(PN<sub>5</sub>P)Br<sub>2</sub>]** qui pourrait présenter un caractère soluble plus accru.

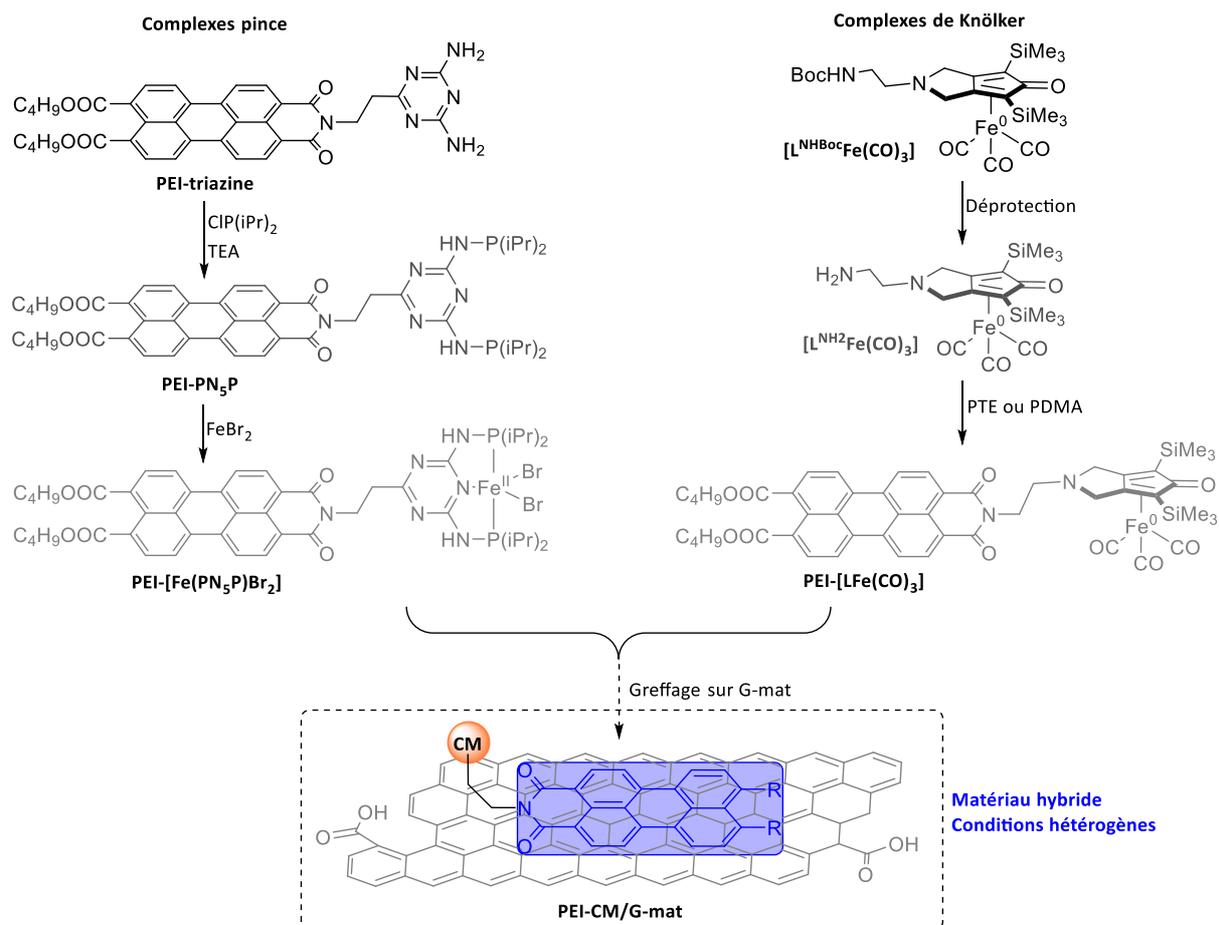
### 3. Conclusion et perspectives

Un grand axe de ce projet de thèse est **l'hétérogénéisation des complexes de fer** afin de pouvoir les recycler en fin de catalyse. L'objectif était donc de greffer les CM sur un support de type G-mat. Deux types de greffage ont été envisagés : le greffage covalent via la fonctionnalisation des groupements oxygénés présents au sein du GO et rGO ; et le greffage non-covalent via une molécule ancre de type pérylène.

Des complexes de ferrocène-méthylamine (**Fc-NH**) ont été choisis comme modèle afin de réaliser les tests de greffage covalent. Malgré des résultats encourageants obtenus par analyse XPS qui semble indiquer un greffage efficace, le greffage covalent ne semble pas la technique appropriée. En effet, les conditions de réactions utilisées conduisent à une dégradation du GO par la libération de groupements oxygénés et ce même en chauffant à basse température. Cette dégradation pourrait être délétère pour le catalyseur et donc pour la catalyse envisagée. C'est donc le greffage non-covalent qui a été privilégié pour la suite du projet.

Pour ce qui est du greffage non-covalent, l'ancre pérylène choisie devait d'abord être modifiée afin de permettre sa fonctionnalisation par les deux types de ligands : les ligands cyclopentadiénone et les ligands pince  $PN_5P$ . Plusieurs voies de synthèse ont été développées pour accéder à une forme plus soluble et plus facile à fonctionnaliser du pérylène. C'est finalement le PDMA qui sera choisi comme précurseur. Cependant, des quantités importantes des deux familles de complexes sont nécessaires afin de permettre d'obtenir les PEI-CM correspondants.

La synthèse de **PEI-[LFe(CO)<sub>3</sub>]** (Schéma 19 – à droite) doit donc se poursuivre à partir des intermédiaires **c** et **e** déjà obtenus à l'échelle du gramme et ce afin d'obtenir les quantités nécessaires. Il sera d'abord nécessaire de synthétiser le complexe déprotégé en grande quantité. Celui-ci sera ensuite mis à réagir avec le PDMA afin de fournir **PEI-[L<sup>NH</sup>Fe(CO)<sub>3</sub>]**, qui sera à son tour greffé de manière non-covalente sur la surface du G-mat. Les conditions de catalyse pourront ensuite être mises au point.



*Schéma 19 : Procédés de synthèse à finaliser pour le greffage covalent de PEI-CM sur une surface de G-mats.*

La stratégie développée pour synthétiser **PEI-[Fe(PN<sub>5</sub>P)Br<sub>2</sub>]** (Schéma 19 – à gauche) devra être révisée afin de trouver des conditions plus douces notamment pour la formation du ligand. Cette stratégie est différente de celle employée avec les complexes de Knölker. En effet, elle nécessite de commencer par la synthèse de PEI-PN<sub>5</sub>P à partir du PEI-triazine déjà obtenu en grande quantité. Ce n'est qu'une fois PEI-PN<sub>5</sub>P obtenu en grande quantité que la synthèse du complexe **PEI-[Fe(PN<sub>5</sub>P)Br<sub>2</sub>]** pourra se faire. Cette stratégie a pour avantage de limiter au

maximum les risques d'oxydation du ligand au niveau de ses bras phosphorés et donc d'obtenir les complexes les plus purs possible. Ces étapes sont nécessaires avant d'entamer les tests de greffage supramoléculaires suivis de la mise au point des conditions de catalyse.

## 4. Experimental section

### General informations

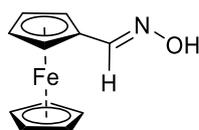
NMR spectra were recorded on a Bruker AC 400 (400 MHz) spectrometer in CDCl<sub>3</sub> in general. Chemical shifts are given in ppm, using as internal standards the residual CHCl<sub>3</sub> signal for <sup>1</sup>H NMR ( $\delta$  = 7.26) and the deuterated solvent signal for <sup>13</sup>C NMR ( $\delta$  = 77.0). Data for <sup>13</sup>C NMR are reported as follows: chemical shift (multiplicity). Data for <sup>1</sup>H NMR are reported as follows: chemical shift (multiplicity [s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, sept = septuplet, m = multiplet, b = broad], coupling constants J in Hertz (Hz), integration).

Mössbauer spectra were recorded at 4.2 and 5.8 K, either on a low field Mössbauer spectrometer equipped with a Janis SVT-400 cryostat or on a strong-field Mössbauer spectrometer equipped with an Oxford Instruments Spectromag 4000 cryostat containing an 8 T split-pair superconducting magnet. Both spectrometers were operated in a constant acceleration mode in transmission geometry. The isomer shifts are referenced against that of a room-temperature metallic iron foil. Analysis of the data was performed with a home-made program.<sup>1</sup>

Solvents were bought from Sigma-Aldrich and used in their commercial form without further purification. All commercially available reagents were used as received.

### Ferrocenecarbaldehyde oxime

Ref: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2005.09.054>



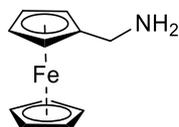
In a round bottom flask under an argon atmosphere, ferrocenecarboxaldehyde (1.00 g, 4.67 mmol), hydroxylamine chlorohydrate (0.65 g, 9.35 mmol) and sodium hydroxide (1.10 g, 27.51 mmol) were dissolved in EtOH (50 mL) and stirred at reflux for 3 h. After cooling, the mixture was hydrolyzed and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated under vacuum to give the desired product as an orange solid (1.00 g, 94 %).

---

<sup>1</sup> Charavay, C.; Segard, S.; Edon, F.; Clémancey, M.; Blondin, G. *SimuMoss Software*; Université Grenoble Alpes, CEA/BIG, CNRS : Grenoble, 2012

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 7.97 (s, 1H, CH=N), 7.41 (bs, 1H, O-H), 4.52 (t,  $J$  = 2 Hz, 2H, Cp), 4.35 (t,  $J$  = 2 Hz, 2H, Cp), 4.21 (s, 5H, Cp').

### Ferrocenemethylamine (Fc-NH<sub>2</sub>)



In a tricol round bottom flask under an argon atmosphere,  $\text{LiAlH}_4$  (0.83 g, 21.87 mmol) was added portionwise to ferrocenecarboxaldehyde oxime (1.00 g, 4.37 mmol) in anhydrous THF (25 mL). The mixture was stirred at room temperature overnight then 4 h at reflux. After cooling, the mixture was hydrolyzed and extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x200 mL). The combined organic layers were washed with water (3x100 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The resulting solution was filtered through silica, eluted with EA and evaporated under vacuum to afford an orange-brown oil (0.72 g, 76 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 4.16 (t,  $J$  = 2 Hz, 2H, Cp), 4.14 (s, 5H, Cp'), 4.11 (t,  $J$  = 2 Hz, 2H, Cp), 3.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

### Grafting protocol 1

GO was dispersed in THF (4 mL, 5 mg/mL) as solution A. Ferrocenemethylamine (69 mg, 0.32 mmol) was dissolved in 1 mL of THF as solution B. The two solutions were mixed together in a round bottom flask and refluxed overnight. After cooling down to room temperature, the mixture was centrifuged for 15 min at 4350 rpm and the precipitate was washed with THF. The resulting black powder was dried under vacuum and the solvent of the precipitate was evaporated under vacuum.

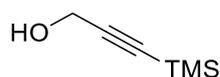
### Grafting protocol 2

GO was dispersed in THF (4 mL, 5 mg/mL) as solution A. Ferrocenemethylamine (57 mg, 0.27 mmol) was dissolved in 1 mL of THF as solution B. The two solutions were mixed together in a round bottom flask and heated to 65 °C for 7 h at ambient air. After cooling down to room temperature, the mixture was centrifuged for 15 min at 4350 rpm and the precipitate was

washed with THF. The resulting black powder was dried under vacuum and the solvent of the precipitate was evaporated under vacuum.

### 3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (b)

Ref: <https://doi.org/10.1002/cctc.201300325>



In a two necked round bottom flask under an argon atmosphere, a 2.5M solution of *n*BuLi in hexane (46 mL, 115 mmol) was added dropwise to a solution of propargylic alcohol (2.8 g, 50 mmol) in dry THF (100 mL) at -78° C. The solution was slowly warmed up to room temperature and stirred for 1h at room temperature. The reaction mixture was cooled down to -78° C and trimethylsilyl chloride (12.5 g, 115 mmol) was slowly added. The resulting mixture was stirred at room temperature overnight. The reaction was then cooled down to 0° C and an aqueous solution of sulphuric acid (3.5 mL in 20 mL of water, 65 mmol) was slowly added. The resulting solution was stirred an additional of 3 h at room temperature. Water was added until dissolution of inorganic salts. Aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x50 mL). Organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was carefully removed under reduced pressure. The crude product was purified by distillation under reduced pressure (b.p.= 95-96° C at 22 mmHg) to afford a yellow oil of 3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (4.59 g, 72 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 4.27 (d, J = 3.0 Hz, 2H), 0.18 (s, 9H) ppm.

### (3-bromoprop-1-yn-1-yl)trimethylsilyl (c)

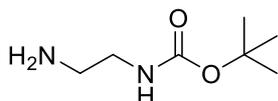


In a round bottom flask under argon atmosphere, a 1 M solution of bromine in dry dichloromethane (38.4 mL, 38.4 mmol) was added dropwise to a solution of triphenylphosphine (10.07 g, 38.4 mmol) in dry dichloromethane (200 mL) at 0° C. Then, pyridine (2.55 mL, 32 mmol) was added, followed by the addition of a solution of 3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (4.1 g, 32 mmol) in dry dichloromethane (40 mL) at 0° C. The resulting mixture was stirred at 0° C for 2 h then at room temperature for 4 h. Pentane (500

mL) was added to precipitate the triphenylphosphine oxide. This solution was filtered through a pad of Celite® and silica. Then, solvents were removed under reduced pressure. At this stage, if residual phosphine oxide is present, another filtration on Celite® allows to remove it and afford the pure (3-bromoprop-1-yn-1-yl)trimethylsilane (5.28 g, 86 %) as a colorless oil.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 3.91 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.18 (s, 9H, TMS) ppm.

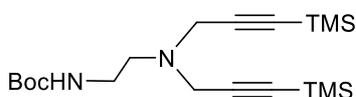
#### **tert-butyl (2-aminoethyl)carbamate (e)**



In a two necked round bottom flask under an argon atmosphere, a solution of ethylene diamine (33.8 mL, 500 mmol, 1 equiv.) in dry dichloromethane (500 mL) was added dropwise to a solution of di-*tert*-butyl dicarbonate (Boc<sub>2</sub>O) (10.91 g, 50 mmol, 0.1 equiv.) in dry dichloromethane (250 mL) at 0° C. The reaction mixture was stirred 3 h at 0° C then overnight at room temperature. Water (80 mL) was added and the organic layer was washed with water (2x80 mL) and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration, solvent was removed under vacuum to furnish the *tert*-butyl (2- aminoethyl)carbamate ( 8.01 g, 76 %) as a colourless oil.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 4.92-4.82 (br s, 1H, NH), 3.16 (q, J = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (t, J = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 9H, *t*Bu), 1.40-1.36 (br s, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

#### **tert-butyl (2-(bis(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yl)amino)ethyl)carbamate (f)**



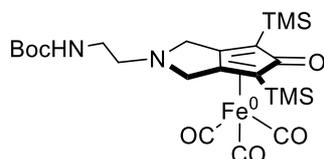
In a Schlenk tube under an argon atmosphere, the protected amine **e** (1,2 g, 7.49 mmol, 1 equiv.) and propargylic bromide **c** (2.87 g, 15.0 mmol, 2 equiv.) were introduced in dry acetonitrile (75 mL). Diisopropylamine (3.9 mL, 22.48 mmol, 3 equiv.) was added and the reaction mixture was stirred for 1h at room temperature. Then, the reaction mixture was heated at 70° C for 14 h. After cooling down the reaction mixture to r.t., water (50 mL) was added and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3x50 mL). Combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>. After filtration, solvent was removed under vacuum. The resulting

crude product was purified by flash chromatography on silica gel (eluent: pentane/EtOAc: 98/2) to furnish **f** as a yellow oil (1.68 g, 59 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 5.06-4.94 (br s, 1H), 3.40 (s, 4H), 3.23 (q,  $J$  = 5.2 Hz, 2H), 2.67 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 2H), 1.44 (s, 9H), 0.17 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz):  $\delta$  = 156.1, 101.0, 90.1, 79.2, 51.9, 43.5, 37.9, 28.6, 0.1 ppm.

HRMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculated for  $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ , 381.2394; found, 381.2399.

**(2-(2-Boc-aminoethyl)-4,6-bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydrocyclopenta[c]pyrrol-5(1H)-one) iron tricarbonyl (g)**



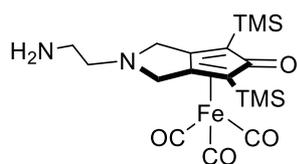
In a Schlenk tube under an argon atmosphere, amine **f** (427 mg, 1.26 mmol) and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (460 mg, 1.26 mmol) were introduced in degassed toluene (12 mL). The reaction mixture was stirred at  $110^\circ\text{C}$  for 14 h. After cooling down at room temperature, the resulting mixture was purified on neutral alumina oxide column chromatography surrounded by a pad of celite<sup>®</sup> (eluent: pentane/EtOAc: 100/0 to 95/5). Pure complex **g** was obtained as a yellow-brown powder (368 mg, 58 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 4.83-4.78 (br s, 1H), 3.82 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 2H), 3.39 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 2H), 3.31 (q,  $J$  = 6.4 Hz, 2H), 2.93 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H), 1.44 (s, 9H), 0.25 (s, 18H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 208.6, 182.3, 113.0, 156.2, 79.6, 69.5, 54.4, 53.3, 39.2, 28.5, -0.7 ppm.

IR ( $\nu$ ) = 2955, 2061, 1987, 1609, 1247, 840  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculated for  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{FeN}_2\text{O}_6\text{Si}_2$ , 549,1540; found, 549.1543.

**(2-(2-aminoethyl)-4,6-bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydrocyclopenta[c]pyrrol-5(1H)-one)iron tricarbonyl (h)**



In a two necked round bottom flask under an argon atmosphere, the protected complex **g** (50 mg, 0.09 mmol) and TFA (0.178 mL, 2.25 mmol) were introduced in dry dichloromethane (2 mL) and the resulting mixture was stirred 1 h at 0° C, and at room temperature for 14 h. TFA was neutralized by a saturated solution of sodium bicarbonate (pH≈7-8). Aqueous layer was extracted with dichloromethane and washed with a potassium hydroxide solution (3 M) (3x5 mL), then concentrated under vacuum. The viscous orange oil was dissolved in a pentane/Et<sub>2</sub>O: 50/50 mixture, filtered through a pad of Celite, and solvent was removed to furnish **h** as an orange powder (21 mg, 75 %).

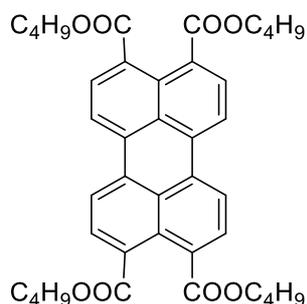
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 3.82 (d, J = 12.4 Hz, 2H), 3.36 (d, J = 12.4 Hz, 2H), 2.90-2.85 (br s, 4H), 1.57-1.50 (br s, 2H), 0.25 (s, 18H) ppm. (NH<sub>2</sub> not observed). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 208.7, 113.2, 69.5, 58.2, 53.5, 40.6, -0.7 ppm (the carbon signal of the CO of the ligand was not observed).

IR (ν): 2953, 2059, 1980, 1615, 1245, 835 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (m/z): [M+H]<sup>+</sup> calculated C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, 449,1015; found, 449.1083.

### Tetrakis(butyl) Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate (PTE)

Ref: <https://doi.org/10.1002/chem.201705290>



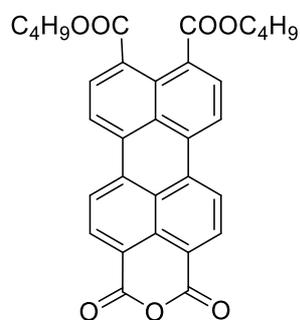
Perylene tetracarboxylic dianhydride (1.5 g, 3.8 mmol, 1 equiv.) was dissolved in a 30 mL aqueous KOH (1.5 g, 27 mmol) solution, and the mixture was stirred at 70 °C for 0.5 h. The solution was filtered, and the pH value of the filtrate was adjusted to 8–9 using 10 % HCl. Then Aliquat 336 (0.61 g, 1.53 mmol, 0.4 equiv.) and KI (0.13 g, 0.76 mmol, 0.2 equiv.) were charged into the solution, and then the mixture was stirred vigorously for 10 mn. 1-Bromobutane (2.94

g, 22.8 mmol, 6 equiv.) was added to this reaction mixture. After the addition, the reaction mixture was refluxed for 12 h until a red oil floated on the top and the rest of the solution becomes clear. Subsequently, chloroform (10 mL) was poured into the mixture, and the mixture was filtered through the Celite bed to remove the unreacted part; the Celite bed was washed with chloroform. The chloroform layer was separated and washed twice with a saturated sodium chloride solution, dried over sodium sulfate, and concentrated in vacuo to get a viscous concentrate. Methanol was added to precipitate the compound from this concentrate. The orange solid was precipitated, filtered, and dried under vacuum (1.96 g, 78 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 8.04 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.90 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.36–4.34 (m, 8H, 4  $\times$   $\text{OCH}_2$ ), 1.82–1.78 (m, 8H, 4  $\times$   $\text{CH}_2$ ), 1.62–1.49 (m, 8H, 4  $\times$   $\text{CH}_2$ ), 1.02–1.0 (m, 12H, 4  $\times$   $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 168.8, 132.9, 130.5, 129, 128.8, 121.5, 65.5, 30.9, 19.5, 14 ppm. MALDI-TOF exact mass calcd for  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_8$  ( $\text{M}^+$ ) 652.3, found 652.5.

### **Perylene-3,4-anhydride-9,10-di-(butyloxycarbonyl) (PDMA)**

Adapted from : <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.11.084>

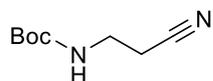


A 10 mL round-bottomed flask was charged with 1.67 g (2.57 mmol, 1 equiv.) of PTE, 1 mL toluene and 5 mL cyclohexane before being heated to 95° C. After the orange powder was all dissolved, 517 mg (2.72 mmol, 1.06 equiv.) *p*-toluenesulfonic acid monohydrate ( $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) was added to the solution and the solution was stirred at 95° C for 5 hours. The product precipitates at the bottom of the flask. The solution is filtered and the product washed with acetonitrile then dried under vacuum to yield **PDMA** a red-orange solid (1.06 g, 80 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$ = 8.66 (d,  $J$  = 8.07 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.55 (d,  $J$  = 8.16 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.53 (d,  $J$  = 7.97 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.15 (d,  $J$  = 7.92 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.34 (t,  $J$  = 6.99 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.83 – 1.78

(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 – 1.27 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, J = 7.02 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

### **Tert-butyl (2-cyanoethyl)carbamate (Boc-APN)**

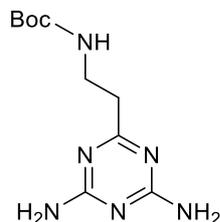


In a bicol round-bottom flask under argon atmosphere, 3-aminopropionitrile (1.72 g, 0.024 mol, 1 equiv.) was dissolved in 25 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The mixture is placed in an iced bath and Boc<sub>2</sub>O (5.67 g, 0.026 mol, 1.1 equiv.) is added dropwise. The reaction mixture is stirred at 0° C for 3 h then at room temperature overnight. The resulting product is filtered over a silica column, washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to eliminate unreacted Boc<sub>2</sub>O then Et<sub>2</sub>O to afford Boc-APN as a colorless oil (3.79 g, 92 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 5.08 (bs, 1H, NH), 3.37 (q, J = 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, J = 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 9H, tBu) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 155.70 (C=O), 118.32 (C≡N), 80.25 (C<sub>q</sub>), 36.91 (CH<sub>2</sub>), 28.36 (CH<sub>3</sub>), 19.00 (CH<sub>2</sub>) ppm.

### **Tert-butyl (2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)ethyl)carbamate (Boc-triazine)**

Adapted from: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570190309>

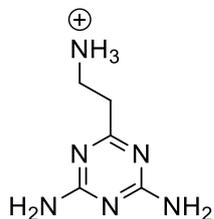


In a round-bottom flask, Boc-APN (3.79 g, 0.024 mol, 1 equiv.) is dissolved in 20 mL of absolute EtOH. KOH (0.403 g, 0.007 mol, 0.3 equiv.) and dicyandiamide (1.21 g, 0.014 mol, 0.6 equiv.) are dissolved in absolute ethanol then added to the solution of Boc-APN. The reaction mixture is stirred on low speed at 40°C for 1 h, then at 55° C for 1 more hour. The temperature is then increased to 90° C and the mixture is stirred overnight. At the end of the reaction, a white powder is formed. Solvent is evaporated under vacuum. The product is dissolved in ice-cold water then filtrated. The white solid is washed several times with water then dried under vacuum. (2.88 g, 47 %).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 400 MHz): δ= 6.76 (bt, 1H, J = 5.4 Hz, NH), 6.57 (bs, 4H, NH<sub>2</sub>), 3.24 (q, J = 6.2

Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (t, J = 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 9H, tBu) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) δ= 175.50 (C<sub>q</sub>), 166.81 (C<sub>q</sub>), 155.35, (CO), 77.67 (C<sub>q</sub>), 38.33 (CH<sub>2</sub>), 38.10 (CH<sub>2</sub>), 28.38 (CH<sub>3</sub>) ppm.

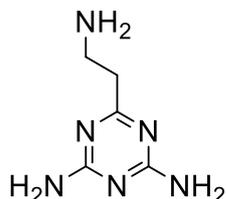
### 2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)ethan-1-amonium (<sup>+</sup>NH<sub>3</sub>-triazine)



In a round-bottom flask, Boc-triazine (2.88 g, 0.011 mol, 1 equiv.) is dissolved in 20 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. TFA (1 mL, 0.012 mol, 1.1 equiv.) is added dropwise and the resulting mixture was stirred 1h at 0°C, then 2 hours at room temperature. The solvent is evaporated under vacuum then Et<sub>2</sub>O is added to precipitate the resulting product. The white solid is then washed using 3x 10 mL of Et<sub>2</sub>O and dried under vacuum. (1.98 g, 67 %).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 400 MHz): δ= 7.88 (bd, 7H, 2xNH<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>), 3.18 (2H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (t, J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm.

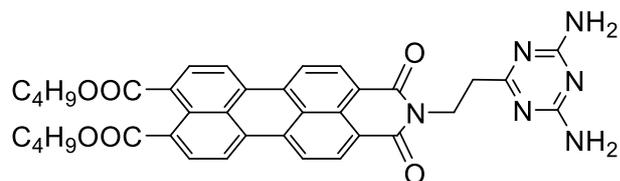
### 6-(2-aminoethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine (NH<sub>2</sub>-triazine)



In a round-bottom flask, <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>-triazine (1.98 g, 0.007 mol, 1 equiv.) is dissolved in 20 mL of absolute ethanol. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.63 g, 0.011 mol, 1.6 equiv.) is added. The reaction mixture is stirred vigorously at room temperature for 2 h. A white opaque solution is formed. Stirring is stopped and all the opaque solution is rapidly collected. Solvent is removed under vacuum to afford a white solid (1.1 g, 97 %).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 400 MHz): δ= 6.53 (bs, 6H, 3xNH<sub>2</sub>), 2.81 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (t, J = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**N-(6-(2-aminoethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine)-perylene-3,4-dicarboximide-9,10-di-(butyloxycarbonyl) (PEI-triazine)**

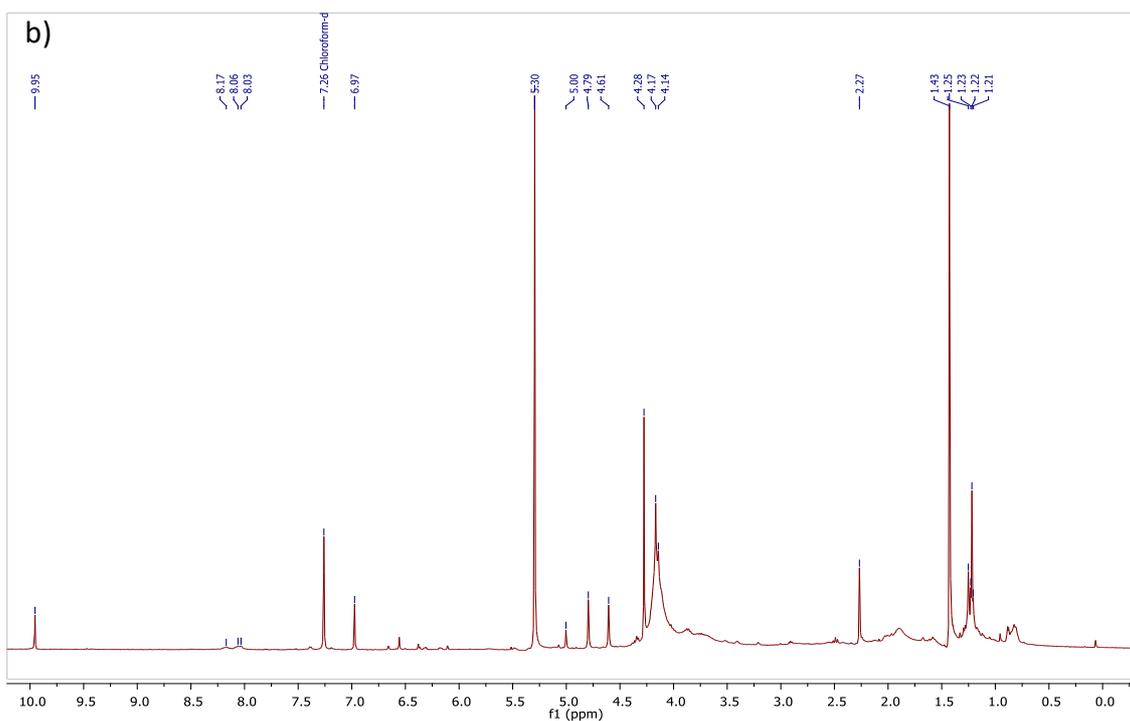
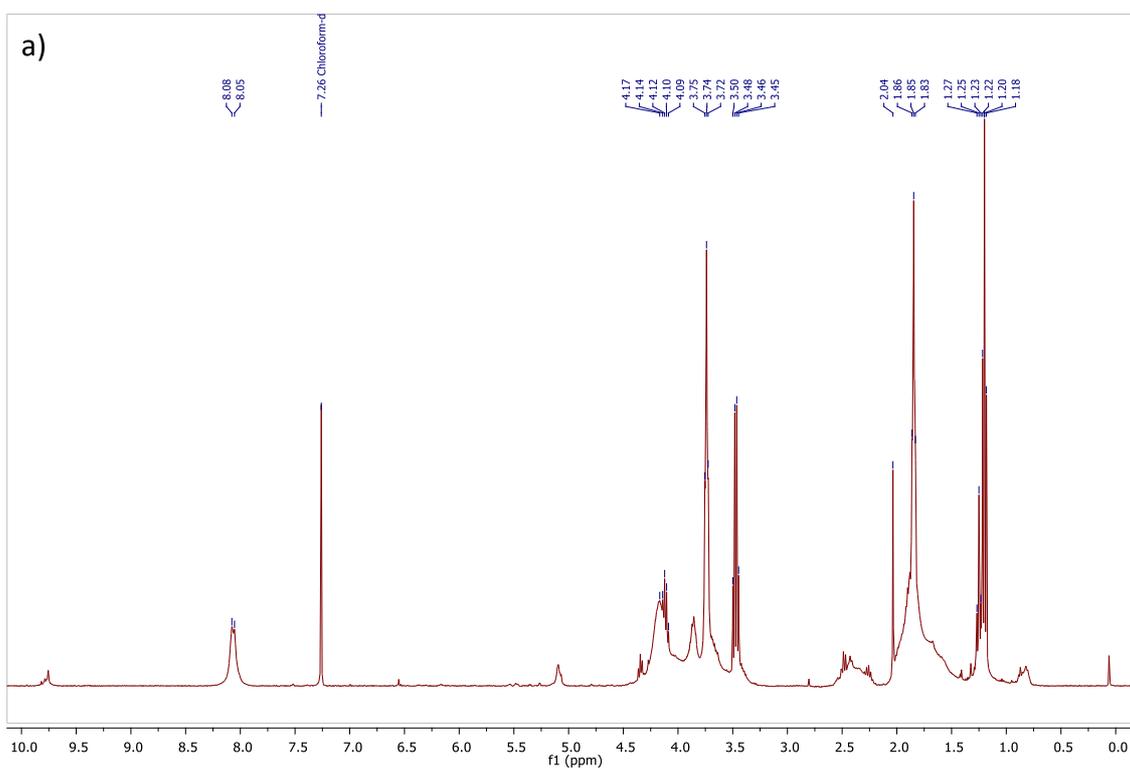


In a round bottom flask, PDMA (1.06 g, 0.002 mol, 1 equiv.), NH<sub>2</sub>-triazine (0.427 g, 0.0027 mol, 1.3 equiv.) and 0.6 g of imidazole are introduced. The reaction mixture is stirred in a pre-heated oil bath at 120° C for 3 h. The temperature is lowered to 90° C and distilled water is added. A red powder precipitates. The reaction mixture is cooled to room temperature then washed several times with distilled water to eliminate imidazole. The red powder is collected and washed with distilled water then Et<sub>2</sub>O. The solid is dried under vacuum at 75° C. (0.900 g, 66 %).

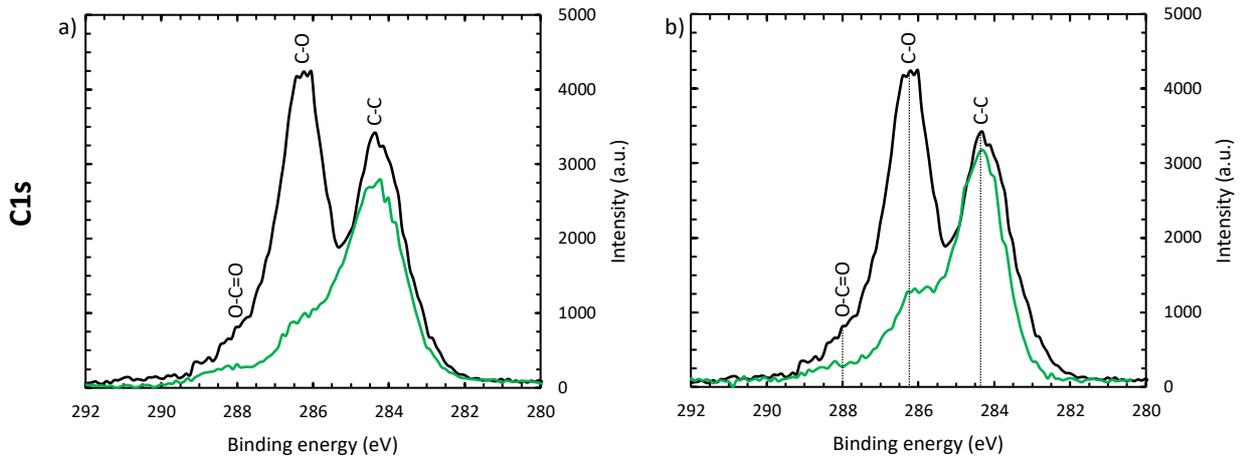
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ= 8.78 (dd, J = 8.2, 3.4 Hz, 4H, H<sub>Ar</sub>), 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.09 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.64 (bs, 4H, 2xNH<sub>2</sub>), 4.42 – 4.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.27 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.75 – 2.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 6H, 2xCH<sub>3</sub>).

## 5. Annexes

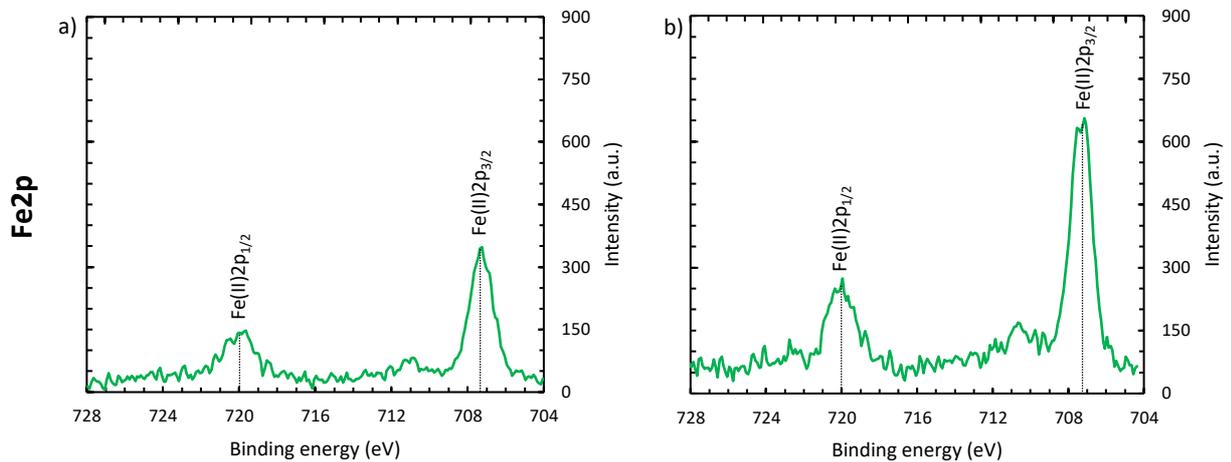
**Annexe 1:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  des phases de lavage du produit obtenu après greffage du ferrocène-méthylamine sur le **GO**. a) vase clos et b) vase ouvert. Déplacements chimiques du ferrocène-méthylamine :  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 4.16$  (t,  $J = 2$  Hz, 2H, Cp), 4.14 (s, 5H, Cp'), 4.11 (t,  $J = 2$  Hz, 2H, Cp), 3.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).



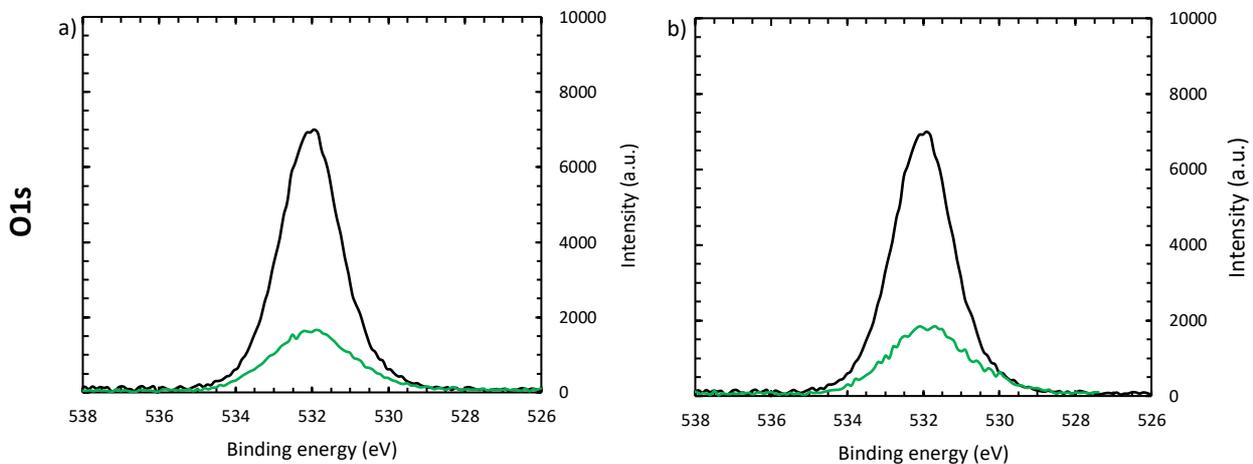
**Annexe 2:** Spectres XPS haute résolution. Comparaison des niveaux C1s du **GO** (noir) et **Fc-NH-GO** (vert) obtenus a) vase clos et b) vase ouvert ;



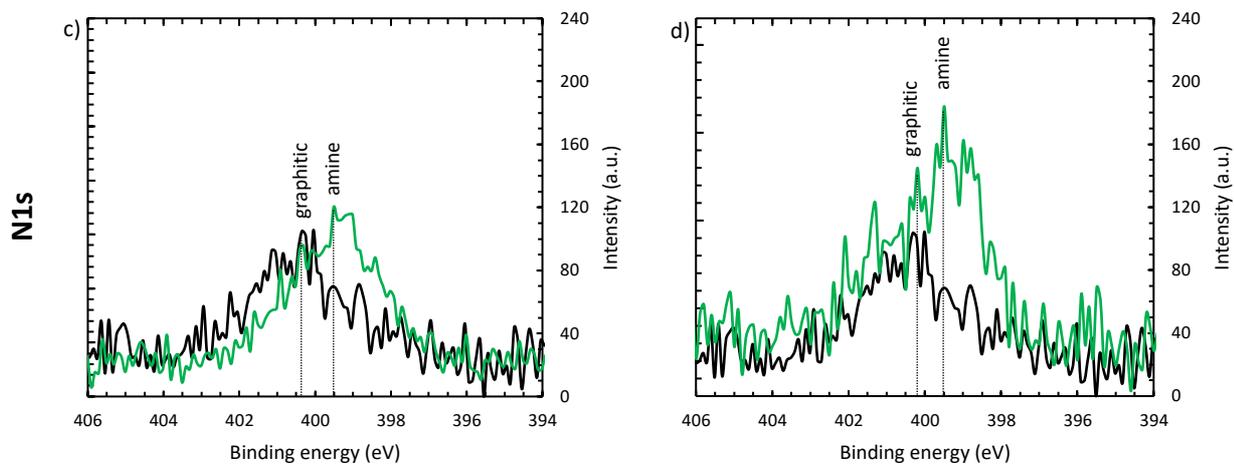
**Annexe 3:** Spectres XPS haute résolution. Niveaux Fe2p obtenus en : a) vase clos et b) vase ouvert.



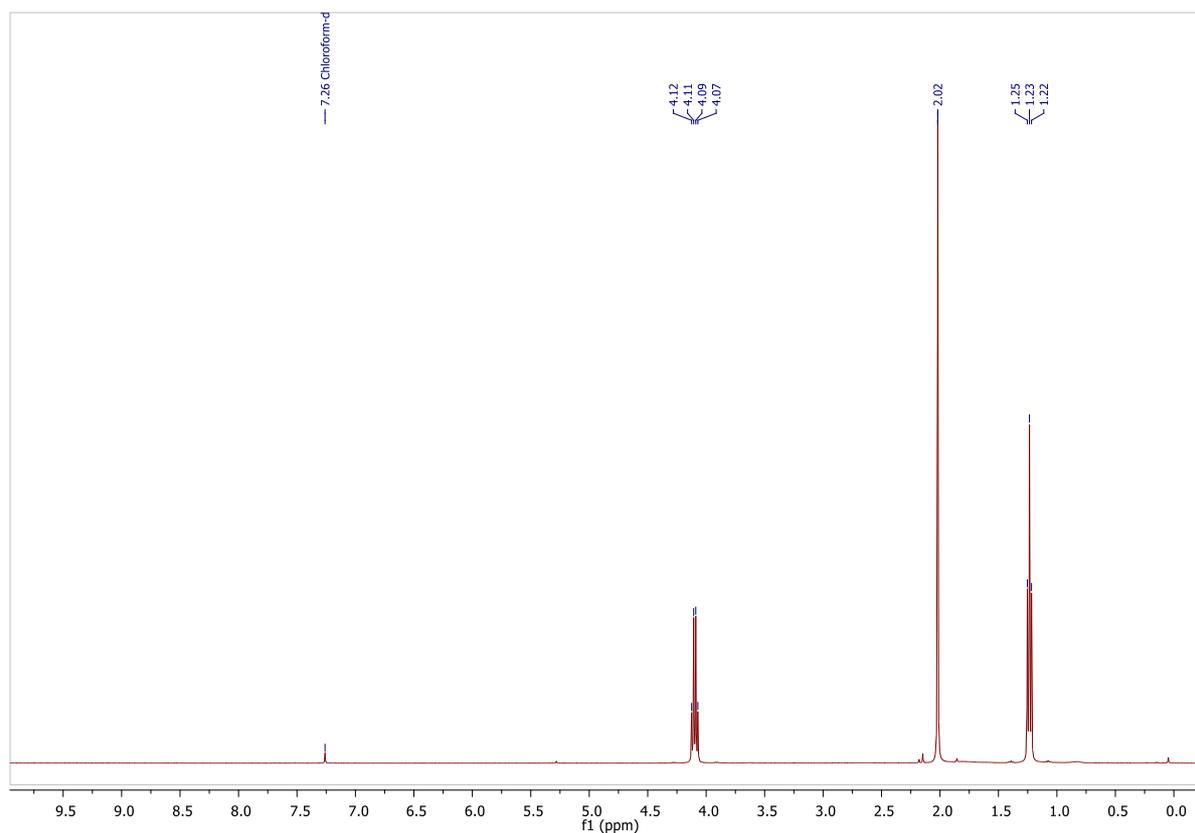
**Annexe 4:** Spectres XPS haute résolution des niveaux O1s. Comparaison du **GO** (noir) et **Fc-NH-GO** (vert) obtenus en a) vase clos et b) vase ouvert.



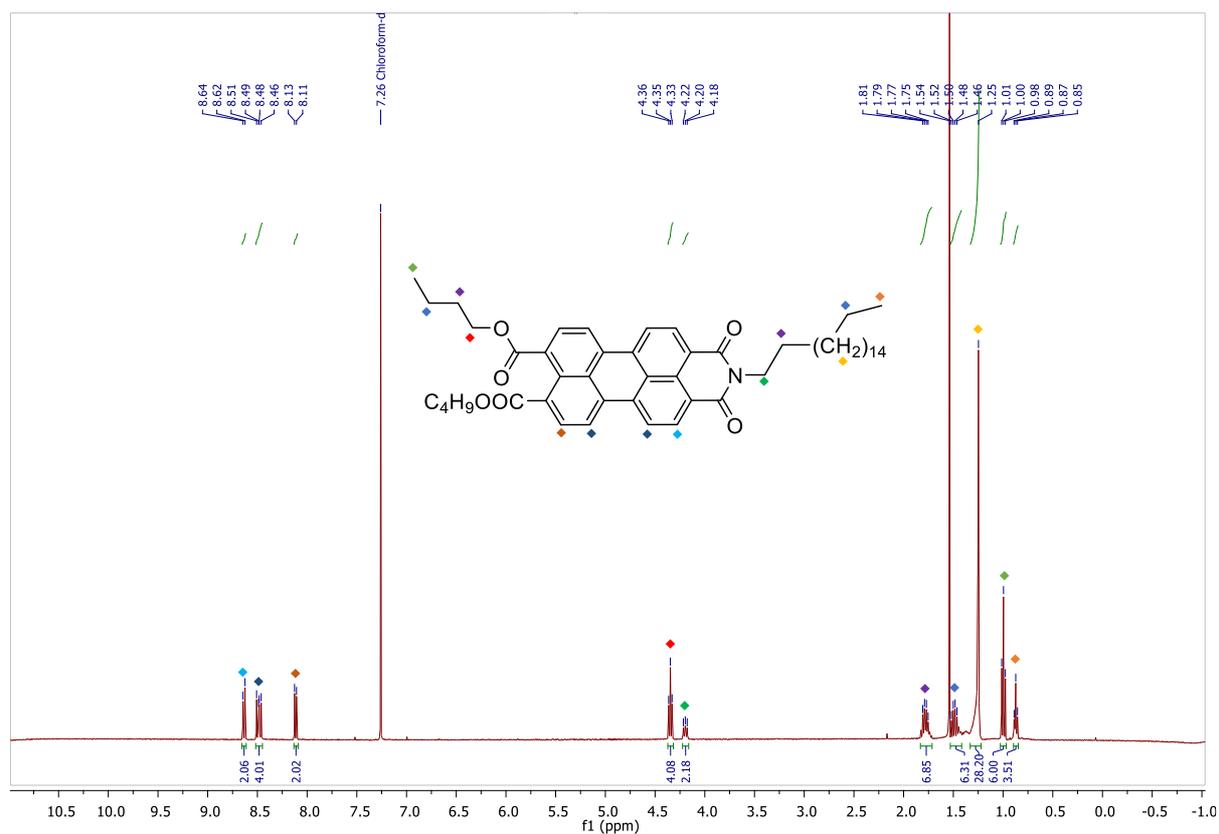
**Annexe 4:** Spectres XPS haute résolution. Comparaison des niveaux N1s du **GO** (noir) et **Fc-NH-GO** (vert) obtenus en a) vase clos et b) vase ouvert.



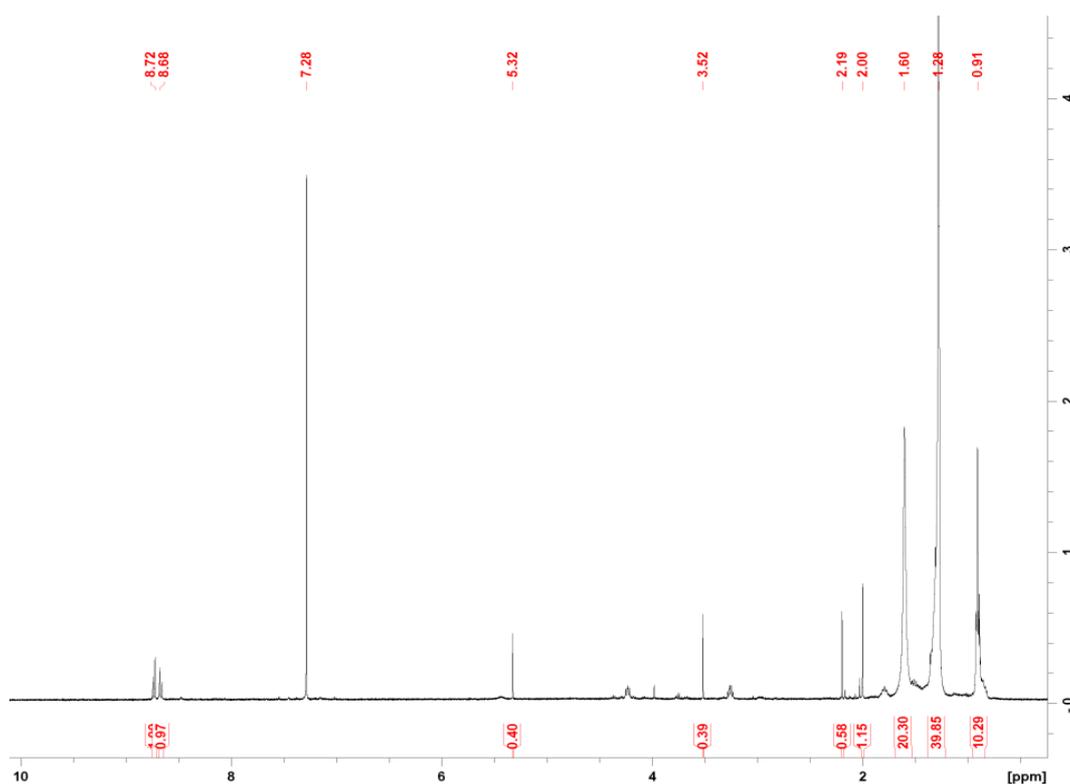
**Annexe 5:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  après chauffage à  $180^\circ\text{C}$  dans un autoclave doublé de teflon: aucune résonance caractéristique du complexe n'est observée (RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 2.66\text{-}2.48$  (m, 4H),  $1.90\text{-}1.76$  (m, 4H),  $0.27$  (s, 18H) ppm).<sup>48</sup>



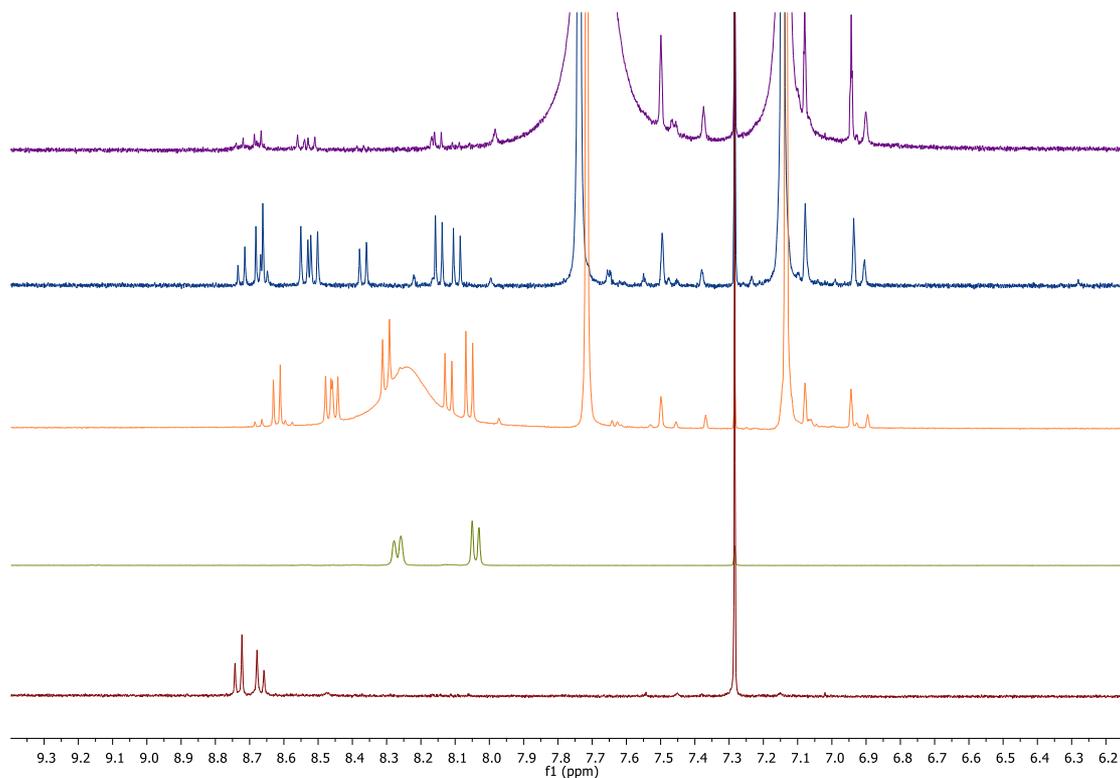
**Annexe 6: RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> du PEI-octadécylamine.**



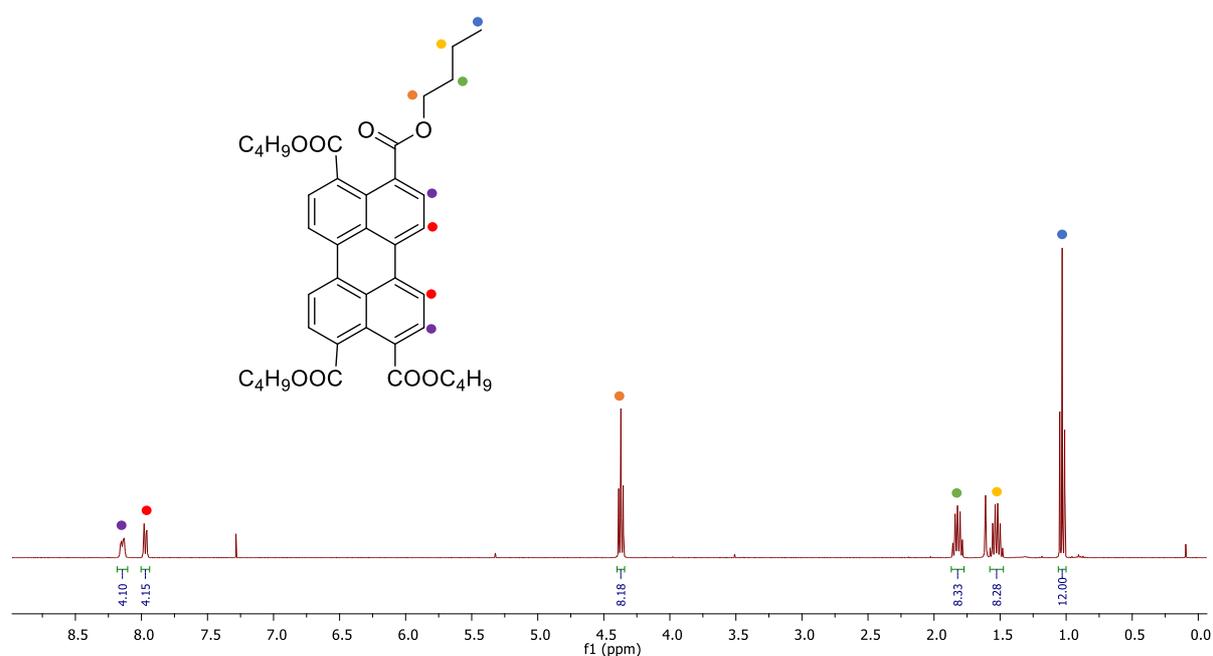
**Annexe 7: RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> du produit obtenu en réalisant la synthèse du PEI n-octadécylamine dans un réacteur à micro-ondes, puissance de 800W pendant 30 minutes.**



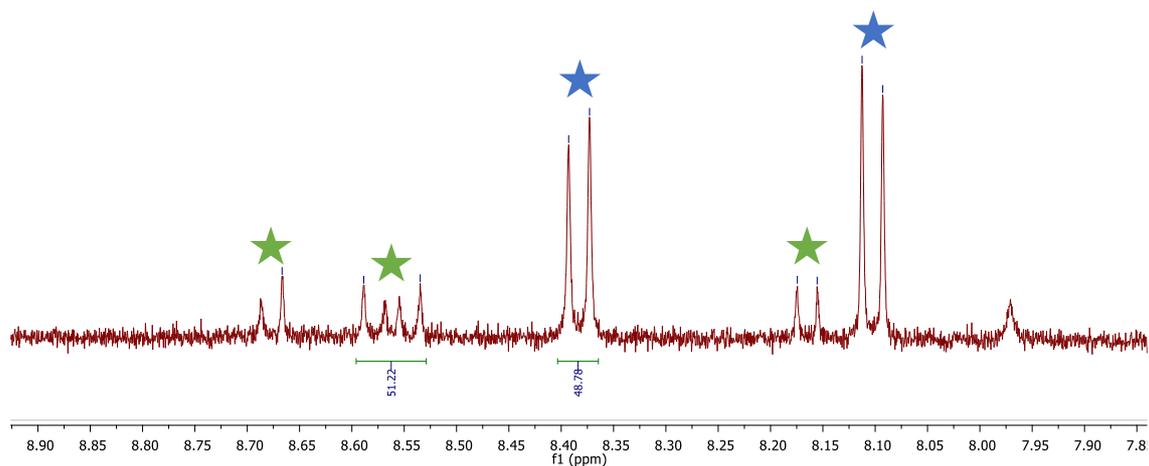
**Annexe 8:** Suivi par RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de la synthèse du PEI réalisée en chauffant le mélange dans un bain d'huile à  $160^\circ\text{C}$ . PBI (rouge), PTE (vert), produit brut après 2h (orange), produit brut après 5h (bleu), produit brut après toute une nuit (violet). Zoom sur la zone des protons aromatiques.



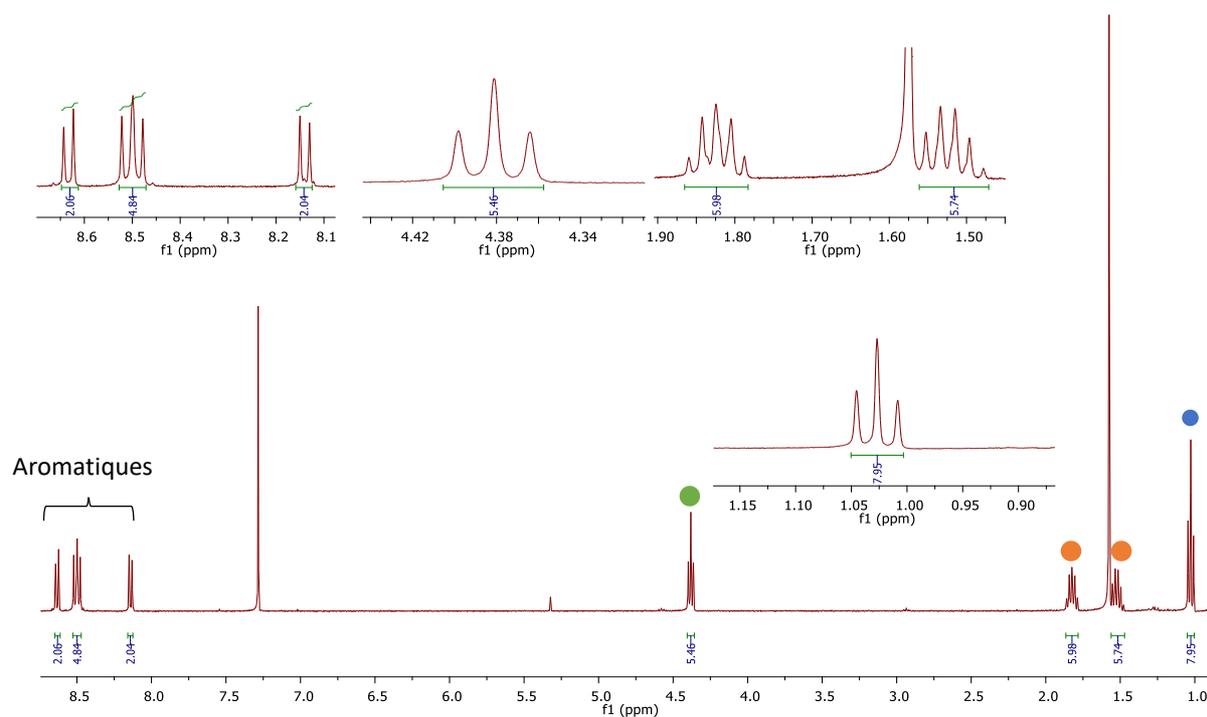
**Annexe 9:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PTE dans  $\text{CDCl}_3$ .

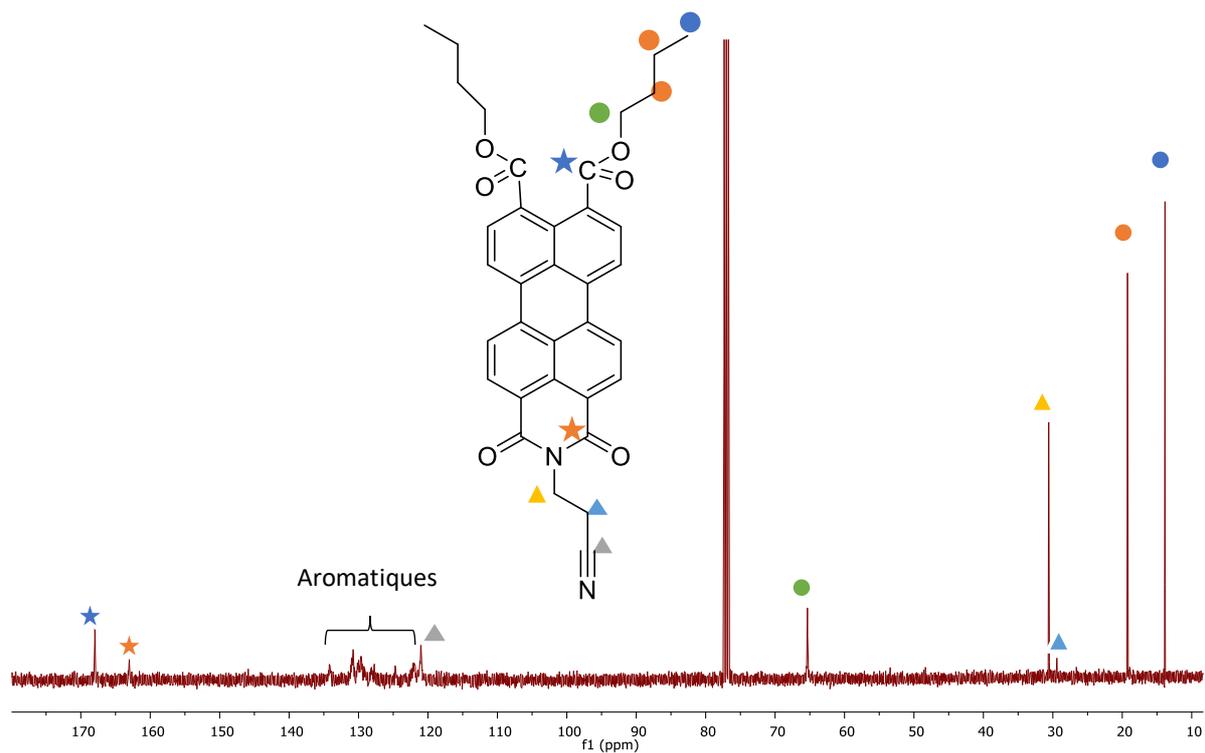


**Annexe 10:** RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du produit brut issu de la réaction entre le PTE et 2,5 éq de 3-APN après 4 h à  $160^\circ\text{C}$  dans l'imidazole. Le taux de conversion maximum est de 51 %. Calcul effectué à partir des intégrales des protons aromatiques de PTE (étoiles bleues) et PEI-APN (étoiles vertes). Chacun de ces deux groupes de protons ont une intégral de 4.

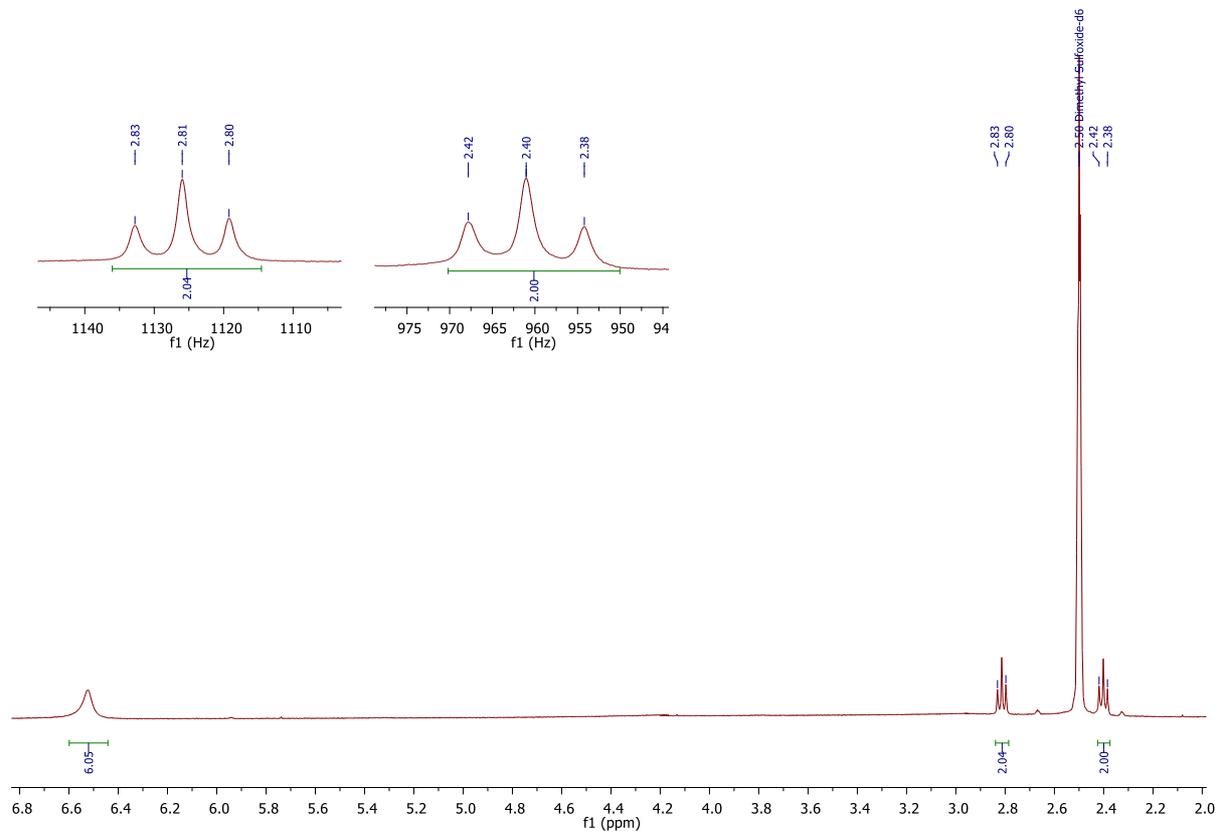


**Annexe 11 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de PEI-APN dans  $\text{CDCl}_3$ .

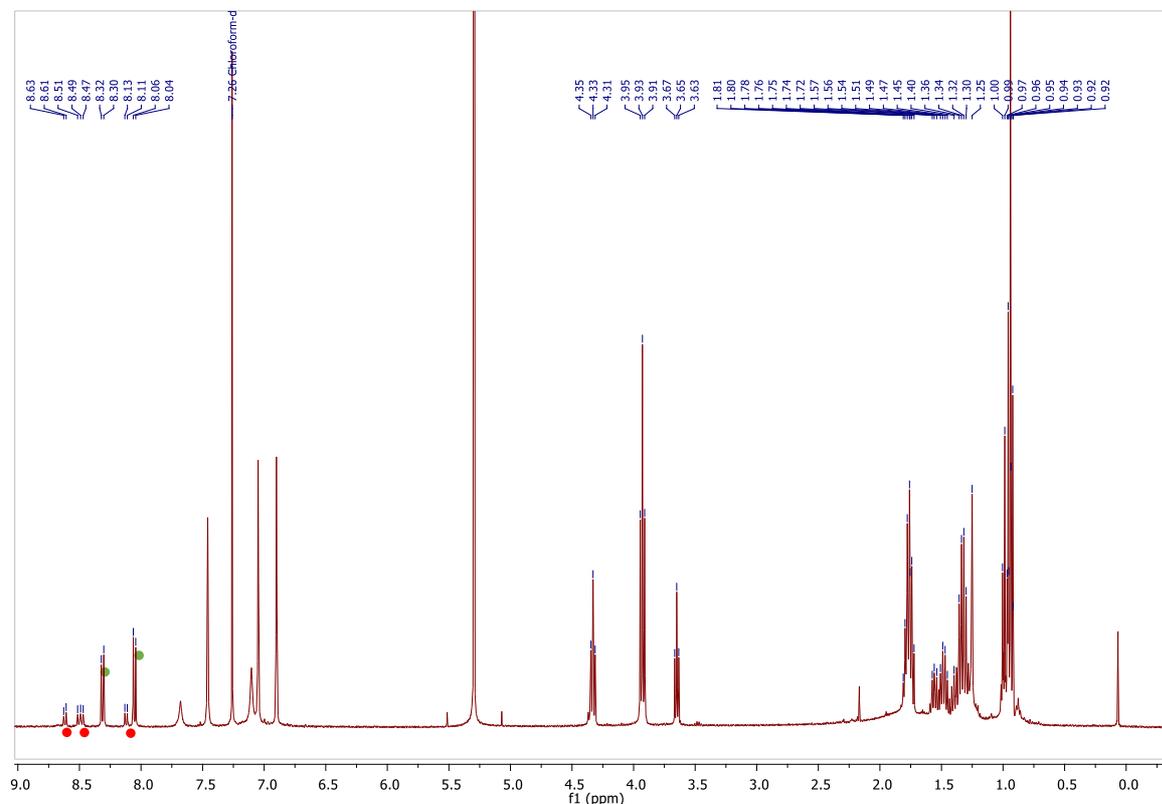




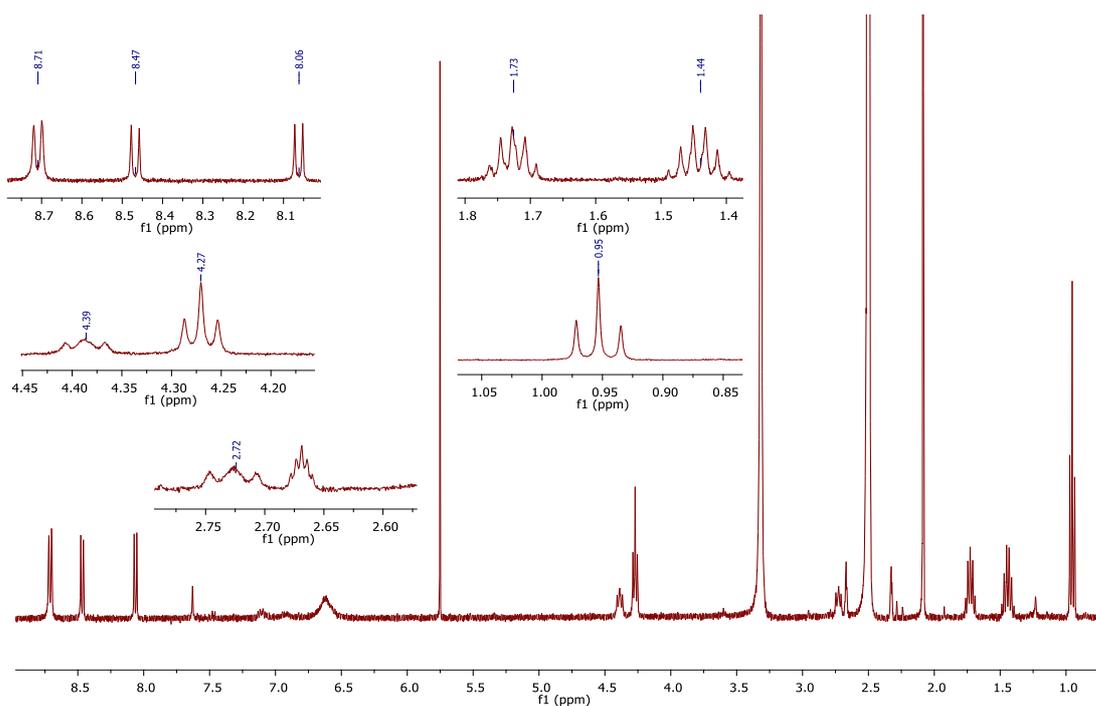
Annexe 12 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{NH}_2$ -triazine (DMSO- $d_6$ ).



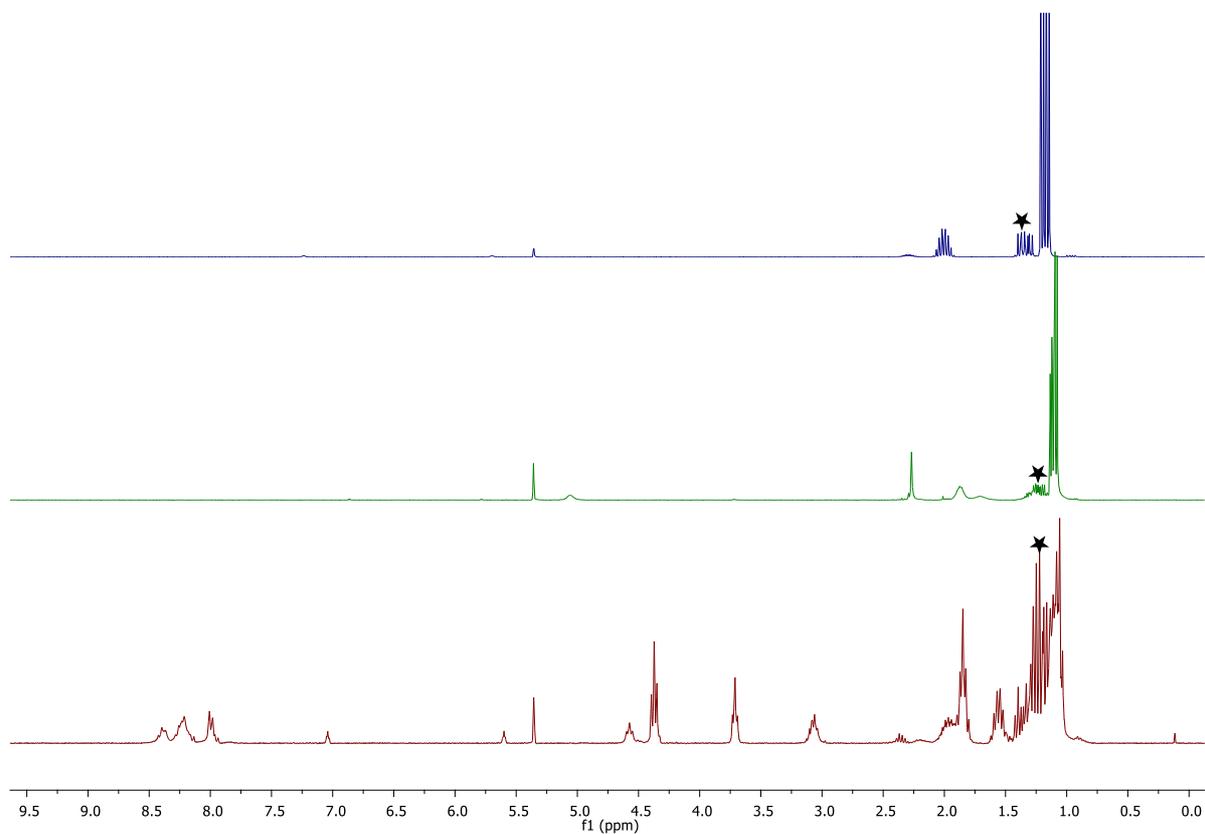
**Annexe 13 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  du brut de réaction obtenu en faisant réagir le 1 éq de PTE avec 1,1 éq de  $\text{NH}_2$ -triazine. Points verts : protons aromatiques du PTE, points rouges : protons aromatiques du PEI-triazine formé.



**Annexe 14 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{DMSO-d}_6$  du PEI-triazine.



**Annexe 15 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de : chlorodiisopropylphosphine (bleu), ligand (4-Me)Tr(NHP(*i*Pr) $_2$ ) $_2$  (vert) et surnageant du produit brut issu de la synthèse de PEI-PN $_5$ P (rouge). Etoiles noires : résonances caractéristiques de l'oxyde de phosphine.



## 6. Références bibliographiques

- (1) Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (4), 217–224. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>.
- (2) Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57* (7), 1061–1105. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>.
- (3) Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir* **2003**, *19* (15), 6050–6055. <https://doi.org/10.1021/la026525h>.
- (4) Yang, H.; Shan, C.; Li, F.; Han, D.; Zhang, Q.; Niu, L. Covalent Functionalization of Polydisperse Chemically-Converted Graphene Sheets with Amine-Terminated Ionic Liquid. *Chem. Commun.* **2009**, No. 26, 3880–3882. <https://doi.org/10.1039/B905085J>.
- (5) Zhang, Y.; Ren, L.; Wang, S.; Marathe, A.; Chaudhuri, J.; Li, G. Functionalization of Graphene Sheets through Fullerene Attachment. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (14), 5386–5391. <https://doi.org/10.1039/C1JM10257E>.
- (6) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-Treated Graphene Oxide Nanoplatelets. *Carbon* **2006**, *44* (15), 3342–3347. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.004>.
- (7) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (5), 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- (8) Avinash, M. B.; Subrahmanyam, K. S.; Sundarayya, Y.; Govindaraju, T. Covalent Modification and Exfoliation of Graphene Oxide Using Ferrocene. *Nanoscale* **2010**, *2* (9), 1762–1766. <https://doi.org/10.1039/C0NR00024H>.
- (9) Baramée, A.; Coppin, A.; Mortuaire, M.; Pelinski, L.; Tomavo, S.; Brocard, J. Synthesis and in Vitro Activities of Ferrocenic Aminohydroxynaphthoquinones against *Toxoplasma Gondii* and *Plasmodium Falciparum*. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14* (5), 1294–1302. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2005.09.054>.
- (10) Rabti, A.; Raouafi, N.; Merkoçi, A. Bio(Sensing) Devices Based on Ferrocene–Functionalized Graphene and Carbon Nanotubes. *Carbon* **2016**, *108*, 481–514. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.07.043>.

- (11) Sakurai, M.; Koley, P.; Aono, M. Morphological Change of Molecular Assemblies through On-Surface Chemical Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (49), 29679–29685. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08011>.
- (12) Yam, K. M.; Guo, N.; Jiang, Z.; Li, S.; Zhang, C. Graphene-Based Heterogeneous Catalysis: Role of Graphene. *Catalysts* **2020**, *10* (1), 53. <https://doi.org/10.3390/catal10010053>.
- (13) Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (2), 832–842. <https://doi.org/10.1021/jp909284g>.
- (14) Yang, Z.; Zheng, Q.; Qiu, H.; Li, J.; Yang, J. A Simple Method for the Reduction of Graphene Oxide by Sodium Borohydride with CaCl<sub>2</sub> as a Catalyst. *New Carbon Mater.* **2015**, *30* (1), 41–47. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60174-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60174-3).
- (15) McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (18), 4396–4404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>.
- (16) Díez, N.; Śliwak, A.; Gryglewicz, S.; Grzyb, B.; Gryglewicz, G. Enhanced Reduction of Graphene Oxide by High-Pressure Hydrothermal Treatment. *RSC Adv.* **2015**, *5* (100), 81831–81837. <https://doi.org/10.1039/C5RA14461B>.
- (17) Nakayama-Ratchford, N.; Bangsaruntip, S.; Sun, X.; Welsher, K.; Dai, H. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes by Fluorescein–Polyethylene Glycol: Supramolecular Conjugates with PH-Dependent Absorbance and Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (9), 2448–2449. <https://doi.org/10.1021/ja068684j>.
- (18) Zhang, H.; Xiao, W. D.; Mao, J.; Zhou, H.; Li, G.; Zhang, Y.; Liu, L.; Du, S.; Gao, H.-J. Host–Guest Superstructures on Graphene-Based Kagome Lattice. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (20), 11091–11095. <https://doi.org/10.1021/jp3020244>.
- (19) Visser, J.; Katsonis, N.; Vicario, J.; Feringa, B. L. Two-Dimensional Molecular Patterning by Surface-Enhanced Zn-Porphyrin Coordination. *Langmuir* **2009**, *25* (10), 5980–5985. <https://doi.org/10.1021/la804196r>.
- (20) Alaboson, J. M. P.; Wang, Q. H.; Emery, J. D.; Lipson, A. L.; Bedzyk, M. J.; Elam, J. W.; Pellin, M. J.; Hersam, M. C. Seeding Atomic Layer Deposition of High-k Dielectrics on Epitaxial Graphene with Organic Self-Assembled Monolayers. *ACS Nano* **2011**, *5* (6), 5223–5232. <https://doi.org/10.1021/nn201414d>.

- (21) Zhang, Y.; Liu, C.; Shi, W.; Wang, Z.; Dai, L.; Zhang, X. Direct Measurements of the Interaction between Pyrene and Graphite in Aqueous Media by Single Molecule Force Spectroscopy: Understanding the  $\Pi$ - $\pi$  Interactions. *Langmuir* **2007**, *23* (15), 7911–7915. <https://doi.org/10.1021/la700876d>.
- (22) Chia, J. S. Y.; Tan, M. T. T.; Khiew, P. S.; Chin, J. K.; Siong, C. W. A Bio-Electrochemical Sensing Platform for Glucose Based on Irreversible, Non-Covalent  $\Pi$ - $\Pi$  Functionalization of Graphene Produced via a Novel, Green Synthesis Method. *Sens. Actuators B Chem.* **2015**, *210*, 558–565. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.023>.
- (23) Mann, J. A.; Rodríguez-López, J.; Abruña, H. D.; Dichtel, W. R. Multivalent Binding Motifs for the Noncovalent Functionalization of Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (44), 17614–17617. <https://doi.org/10.1021/ja208239v>.
- (24) Sabater, S.; Mata, J. A.; Peris, E. Catalyst Enhancement and Recyclability by Immobilization of Metal Complexes onto Graphene Surface by Noncovalent Interactions. *ACS Catal.* **2014**, *4* (6), 2038–2047. <https://doi.org/10.1021/cs5003959>.
- (25) Benning, S.; Kitzerow, H.-S.; Bock, H.; Achard, M.-F. Fluorescent Columnar Liquid Crystalline 3,4,9,10-Tetra-(n-Alkoxy-carbonyl)-Perylenes. *Liq. Cryst.* **2000**, *27* (7), 901–906. <https://doi.org/10.1080/02678290050043842>.
- (26) Langhals, H.; Karolin, J.; Johansson, L. B.-Å. Spectroscopic Properties of New and Convenient Standards for Measuring Fluorescence Quantum Yields. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94* (19), 2919–2922. <https://doi.org/10.1039/A804973D>.
- (27) Hassheider, T.; Benning, S. A.; Kitzerow, H.-S.; Achard, M.-F.; Bock, H. Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2060–2063. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2060::AID-ANIE2060>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2060::AID-ANIE2060>3.0.CO;2-H).
- (28) Yang, M. J.; Lu, S. L.; Li, Y. Novel Electron Acceptors Based on Perylenetetracarboxylates for Plastic Solar Cells. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22* (11), 813–815. <https://doi.org/10.1023/A:1023960108880>.
- (29) Huth, K.; Heek, T.; Achazi, K.; Kühne, C.; Urner, L. H.; Pagel, K.; Dervedde, J.; Haag, R. Noncharged and Charged Monodendronised Perylene Bisimides as Highly Fluorescent Labels and Their Bioconjugates. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (20), 4849–4862. <https://doi.org/10.1002/chem.201605847>.
- (30) Kozhemyakina, N. V.; Englert, J. M.; Yang, G.; Spiecker, E.; Schmidt, C. D.; Hauke, F.;

Hirsch, A. Non-Covalent Chemistry of Graphene: Electronic Communication with Dendronized Perylene Bisimides. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (48), 5483–5487. <https://doi.org/10.1002/adma.201003206>.

(31) Zhou, L.; Jiang, H.; Wei, S.; Ge, X.; Zhou, J.; Shen, J. High-Efficiency Loading of Hypocrellin B on Graphene Oxide for Photodynamic Therapy. *Carbon* **2012**, *50* (15), 5594–5604. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.013>.

(32) Chowdhury, S. M.; Surhland, C.; Sanchez, Z.; Chaudhary, P.; Suresh Kumar, M. A.; Lee, S.; Peña, L. A.; Waring, M.; Sitharaman, B.; Naidu, M. Graphene Nanoribbons as a Drug Delivery Agent for Lucanthone Mediated Therapy of Glioblastoma Multiforme. *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* **2015**, *11* (1), 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.08.001>.

(33) Muthuraj, B.; Mukherjee, S.; Chowdhury, S. R.; Patra, C. R.; Iyer, P. K. An Efficient Strategy to Assemble Water Soluble Histidine-Perylene Diimide and Graphene Oxide for the Detection of PPI in Physiological Conditions and in Vitro. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *89*, 636–644. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.12.036>.

(34) Li, C.; Wonneberger, H. Perylene Imides for Organic Photovoltaics: Yesterday, Today, and Tomorrow. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (5), 613–636. <https://doi.org/10.1002/adma.201104447>.

(35) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (8), 2386–2407. <https://doi.org/10.1021/jo2001963>.

(36) Gupta, R. K.; Achalkumar, A. S. Microwave-Assisted Method for the Synthesis of Perylene Ester Imides as a Gateway Toward Unsymmetrical Perylene Bisimides. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (12), 6290–6300. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b00161>.

(37) Mérel, D. S.; Elie, M.; Lohier, J.-F.; Gaillard, S.; Renaud, J.-L. Bifunctional Iron Complexes: Efficient Catalysts for C<sub>2</sub>O and C<sub>2</sub>N Reduction in Water. *ChemCatChem* **2013**, *5* (10), 2939–2945. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300325>.

(38) Smyrl, N. R.; Smithwick III, R. W. Hydroxide-Catalyzed Synthesis of Heterocyclic Aromatic Amine Derivatives from Nitriles. *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19* (3), 493–496. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570190309>.

(39) Xue, C.; Sun, R.; Annab, R.; Abadi, D.; Jin, S. Perylene Monoanhydride Diester: A Versatile Intermediate for the Synthesis of Unsymmetrically Substituted Perylene Tetracarboxylic Derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (8), 853–856. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.11.084>.

(40) Michlik, S.; Kempe, R. A Sustainable Catalytic Pyrrole Synthesis. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (2), 140–144. <https://doi.org/10.1038/nchem.1547>.



## **Chapitre 5 : Conclusions générales**

La *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools représente une méthode de choix pour la synthèse de composés aminés en vue d'applications dans l'industrie pharmaceutique. L'avènement des catalyseurs moléculaires à base de fer opérant en conditions homogènes selon un mécanisme d'auto-transfert de dihydrogène (*borrowing hydrogen strategy*) a rendu la *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools encore plus attrayante. En effet, ce type de mécanisme monotope permet de réaliser des économies de temps, de solvant, d'énergie et est économe en atomes. L'utilisation de catalyseurs à base fer, un métal peu cher et non toxique, fait de cette voie de synthèse un procédé s'ancrant encore plus dans le domaine de la chimie durable. Durant ce projet de thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à la famille des complexes de type fer(cyclopentadiénone)tricarbonyle,  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , l'étude de leur mécanisme d'activation ainsi qu'à leur hétérogénéisation en les greffant sur une surface de type G-mats.

Le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est souvent utilisé dans la littérature pour catalyser différentes réactions. Le plus souvent, il est activé chimiquement et *in situ* en utilisant 1.5 à 2 équivalents d'oxyde de triméthylamine ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ). Cette réaction mène à la décoordination d'un ligand CO pour former l'espèce supposée active  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ , comportant un site de coordination vacant. Cependant, aucune étude n'avait été menée mettant en évidence la nature de l'espèce active ni son influence sur la catalyse.

La combinaison des spectroscopies Mössbauer et RMN du  $^{13}\text{C}$  avec les calculs DFT nous a permis de mettre en évidence la formation de  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$  lors de la réaction de  $\text{Me}_3\text{NO}$  sur  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . La réaction a été menée dans le toluène, à température ambiante et en absence de substrats. Ce résultat soulève plusieurs questionnements : *quelle est donc l'espèce active ? La triméthylamine peut-elle être substituée en présence de substrat ? Qu'en est-il de  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  ? Est-ce cette espèce qui se forme si la triméthylamine est décoordonnée ?*

En se basant sur la littérature et les nombreuses réactions catalysées par le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  activé chimiquement par  $\text{Me}_3\text{NO}$ , nous pouvons d'ores et déjà supposer que  $\text{NMe}_3$  se retrouve substituée. Il serait quand même intéressant d'étudier cette réaction indépendamment du cycle catalytique. Cependant, la présence de la triméthylamine pourrait avoir un effet négatif sur certaines réactions de catalyse. En effet, cette amine étant légèrement basique, sa libération dans le milieu réactionnel pourrait défavoriser les réactions qui nécessiteraient des conditions légèrement acides.

Nous avons tenté de répondre à quelques-uns de ces questionnements dans le Chapitre 3. Le

but de ce chapitre était d'étudier une nouvelle réactivité développée par le Dr. Adrien Quintard. Le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est cette fois-ci employé pour la synthèse de composés fluorés pour des applications dans l'industrie pharmaceutique. L'idée est d'appliquer la stratégie BH utilisée pour la *N*-alkylation d'amines à partir d'alcools mais en utilisant des alcools fluorés comme agents alkylants. L'étude de la réaction de déshydrogénation du difluoroéthanol ne nous a pas permis de conclure quant à la libération ou non d'un site de coordination quand le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est mis à réagir avec 2 équivalents de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , à température ambiante. Le difluoroéthanol étant un alcool assez difficile à oxyder compte tenu de la présence des atomes de fluor, il serait intéressant de conduire une étude similaire en employant un alcool plus facile à déshydrogéner.

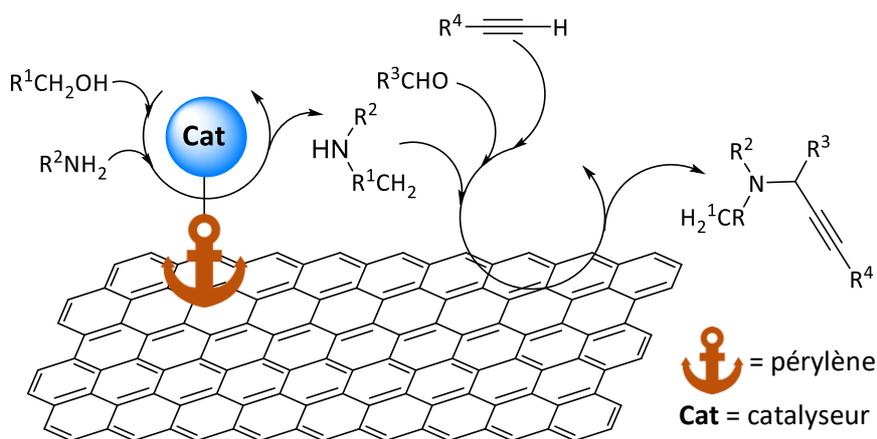
Étonnamment, quand la réaction d'activation chimique du complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  est effectuée à reflux du toluène, il semblerait que le pré-catalyseur se régénère à partir de  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  et  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ . Le même comportement est observé lorsque le complexe  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCPH})]$  est activé thermiquement. Ceci expliquerait en partie les rendements assez bas obtenus pour cette catalyse quand elle est réalisée dans le toluène. Les mécanismes de ces réactions restent tout de même à élucider.

Un autre grand axe de ce projet était l'hétérogénéisation des catalyseurs en les greffant sur une surface de type G-mats. Le but étant de pouvoir les recycler pour que le processus soit encore plus durable. Deux stratégies de greffage ont été envisagées : le greffage covalent et le greffage supramoléculaire. Les résultats préliminaires obtenus nous ont poussés à nous diriger vers le greffage supramoléculaire car il s'est avéré être plus approprié pour le type de catalyse envisagé.

Le développement de la stratégie de synthèse permettant l'introduction des catalyseurs sur une ancre de type pérylène a été long. En effet, cette chimie est assez compliquée car elle nécessite de travailler avec des produits qui sont peu solubles dans les solvants communs. Néanmoins, la stratégie a fonctionné et les dernières étapes pour obtenir le complexe **PEI- $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$**  greffé sur une surface de G-mat devraient être mises en place rapidement. La stratégie développée permettra non seulement de greffer les complexes  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  mais aussi les complexes  $[\text{Fe}(\text{PN}_5\text{P})\text{Br}_2]$ . De plus, il est possible de l'appliquer pour le greffage d'autres complexes qui seront appliqués à d'autres réactivités.

Sur le long terme, l'objectif serait de pouvoir utiliser le graphène en tant que support mais aussi en tant que co-catalyseur pour des réactions de couplage A3 (amines, aldéhydes et

alcynes). Ces couplages permettent d'obtenir des propargylamines qui constituent un substrat de départ d'intérêt dans plusieurs domaines de la chimie organique. L'objectif final serait donc de former un catalyseur hybride capable d'effectuer des réactions tandem. L'amine synthétisée au cours de la réaction de *N*-alkylation se retrouve alors engagée dans un second cycle catalytique et est transformée en propargylamine. Ce système hybride nous permettrait d'effectuer plusieurs transformations à haute économie d'atomes, dans le même milieu afin de produire des molécules d'intérêts, et pourrait, *in fine*, être appliqué à l'échelle industrielle.



**Schéma 1 :** Illustration schématique du catalyseur hybride final avec l'immobilisation du complexe de Fer sur la surface de graphène.

# Article: Mössbauer Spectroscopic and Computational Investigation of An Iron Cyclopentadienone Complex

---

Ikram Yagoub,<sup>[a]</sup> Martin Clémancey,<sup>[a]</sup> Pierre-Alain Bayle,<sup>[b]</sup> Adrien Quintard,<sup>[c]</sup> Guillaume Delattre,<sup>[a]</sup> Geneviève Blondin,<sup>\*[a]</sup> and Amélie Kochem<sup>\*[a]</sup>

Published in Inorganic Chemistry  
(*Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11192–11199)

<sup>[a]</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France.

<sup>[b]</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, INAC, MEM, F-38000 Grenoble, France.

<sup>[c]</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille Ism2, Marseille, France.

# Mössbauer Spectroscopic and Computational Investigation of An Iron Cyclopentadienone Complex

Ikram Yagoub, Martin Clémancey, Pierre-Alain Bayle, Adrien Quintard, Guillaume Delattre, Geneviève Blondin,\* and Amélie Kochem\*

Cite This: *Inorg. Chem.* 2021, 60, 11192–11199

Read Online

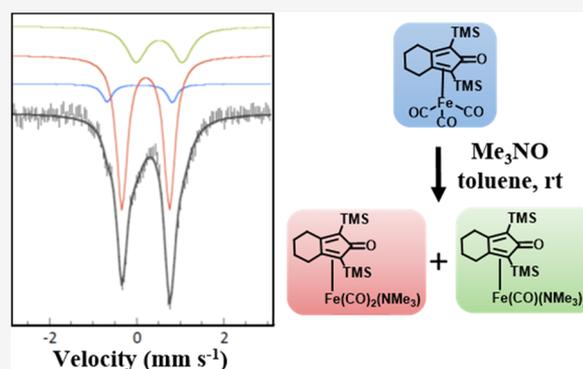
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** (Cyclopentadienone)iron carbonyl complexes have recently received particular attention for their use as catalysts in hydrogenation or transfer hydrogenation reactions including the N-alkylation of amines with alcohols. This is due to their easy synthesis from simple and cheap materials, air and water stabilities, and the crucial metal–ligand cooperation giving rise to unique catalytic properties. Here, we report a Mössbauer spectroscopic and computational investigation of such a complex and its corresponding activated species for dehydrogenation and hydrogenation reactions. This study affords a deeper understanding of the species formed by the reaction with  $\text{Me}_3\text{NO}$  and their distribution upon the added amount of an oxidant.



## INTRODUCTION

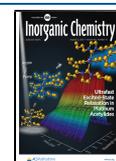
The direct catalytic high atom economy and sustainable N-alkylation of amine with alcohol through borrowing hydrogen catalysis is considered as one of the most promising methods to access sustainably valuable pharmaceutical ingredients containing amine groups from readily available stable alcohols. For decades, this field has endured the dominance of late and mostly noble metal-based homogeneous<sup>1</sup> and heterogeneous<sup>2</sup> catalysts. Recently, the development of efficient molecular catalysts based on nonprecious, nontoxic, and earth-abundant metals such as iron encompassed growing interest.<sup>3</sup> Among these catalysts, (cyclopentadienone)iron carbonyl complexes ( $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ , further denoted **1**) hold a special place due to their easy synthesis from simple and cheap materials, their air and water stability, and the metal–ligand cooperation giving rise to unique catalytic properties.<sup>4</sup> The proposed mechanism proceeds as follows: precatalyst **1** is thermally, photochemically, and/or chemically activated via CO decoordination (Scheme 1). It is proposed to lead to the formation of the corresponding complex  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  that is prompt to dehydrogenate the alcohol forming an activated carbonyl intermediate.<sup>5</sup> The resulting dihydrogen is temporarily stored on the molecular catalyst. Subsequent condensation with the amine forms an imine, which then undergoes hydrogen transfer by the complex  $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$  (further denoted **2**) to give the N-alkylated product with regeneration of the active iron complex. The overall process is hydrogen and redox neutral and produces water as the only stoichiometric byproduct. Consequently, this catalytic domino process allows considerable step, waste, and atom economies compared to

traditional sequential reactions. As such, it offers a groundbreaking eco-compatible methodology for C–N bond formation. Another advantage of these catalysts lies in the fact that the use of a strong external base such as  $\text{KO}^t\text{Bu}$  is not required to obtain an efficient catalytic system compared to what is done with numerous pincer-type complexes for instance. As such, they are considered base-free catalytic systems. Note that it does not exclude the possibility of the amine substrate to act possibly as a base. The first iron cyclopentadienone-catalyzed N-alkylation of amine with alcohol was reported in 2014 by Barta and collaborators<sup>5</sup> followed by numerous other examples.<sup>6–8</sup>

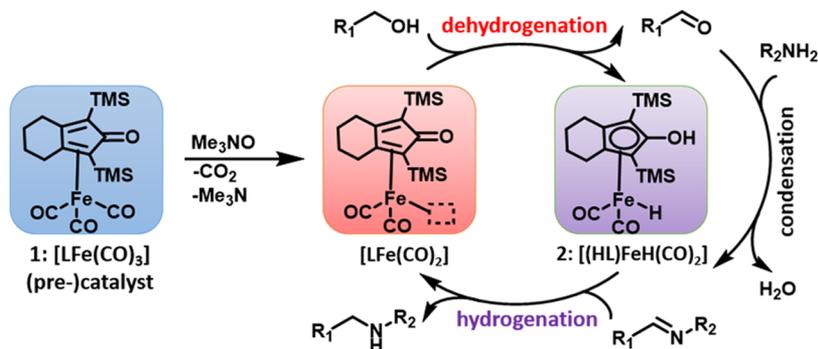
Given this reactivity, (cyclopentadienone)iron carbonyl complexes are able to catalyze diverse reactions including the hydrogenation or transfer hydrogenation of carbonyl and imine compounds, the direct amination of carbonyl compounds, and the hydrogenolysis of esters to alcohols to name a few.<sup>4,6–8</sup> Usually, an outer-sphere mechanism is proposed for these hydrogenation reactions with two key intermediates named  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  and **2** as for the N-alkylation of amines. It may be noticed that conversely to **2** that has been isolated and characterized,  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  has never been isolated and no spectroscopic signatures have been reported so far.

Received: April 15, 2021

Published: July 15, 2021



Scheme 1. N-Alkylation of Amine with Alcohol Catalyzed by a (Cyclopentadienone)Iron Carbonyl Complex



Among the different activation modes to generate  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  active for dehydrogenation reactions, the convenient use of a chemical activator such as  $\text{Me}_3\text{NO}$  accounts for the most employed methodology in the literature.<sup>6–8</sup> In principle, 1 equiv of trimethylamine *N*-oxide is sufficient to convert stoichiometrically **1** into  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ . However, varying amounts of  $\text{Me}_3\text{NO}$  from one up to several equivalents are used to activate the precatalyst. We anticipate that the precatalyst/ $\text{Me}_3\text{NO}$  ratio may influence the distribution and the type of species formed upon activation of the precatalyst. Herein, we report a Mössbauer spectroscopic investigation of precatalyst **1** and its corresponding active species, in combination with quantum chemistry. We address the effect of the quantity of  $\text{Me}_3\text{NO}$  used in respect to **1** on the distribution of the iron species formed during the course of CO decoordination. We will show here that spectroscopic and computational studies support the formation of trimethylamine-containing complexes. This questions the adage considering (cyclopentadienone)iron carbonyl as a base-free catalytic system.

## EXPERIMENTAL SECTION

**General.** All manipulations were performed under an atmosphere of purified argon using standard Schlenk and glovebox techniques. Anhydrous toluene (Sigma-Aldrich, ACS reagent) was used as received.  $\text{CDCl}_3$  (Euriscotop) was passed through a short pad of neutral alumina prior to use.  $[\text{FeL}(\text{CO})_3]$ <sup>9,10</sup> and  $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_3]$ <sup>11</sup> were prepared according to published procedures.

**Instrumentation.**  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded at 400 MHz on a Varian Avance III 400 spectrometer. UV–visible spectra were obtained with a Hewlett Packard HP 89090A spectrometer. Mössbauer spectra were recorded on powder samples or on toluene solutions contained in Delrin cups of natural-abundance  $^{57}\text{Fe}$  compounds (iron complexes at 22 mM). Mössbauer spectra were recorded at 80 K on a low-field Mössbauer spectrometer equipped with a Janis SVT 400 cryostat or on a strong-field Mössbauer spectrometer equipped with an Oxford Instruments Spectromag 4000 cryostat containing an 8 T split-pair superconducting magnet. The spectrometer was operated in a constant acceleration mode in transmission geometry. All velocity scales and isomer shifts are referred to the metallic iron standard at room temperature. Analysis of the data was performed with a homemade program.<sup>12,13</sup> Full experimental details including sample preparation, spectroscopic studies ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, Mössbauer), and details of computational calculations are given in the Supporting Information.

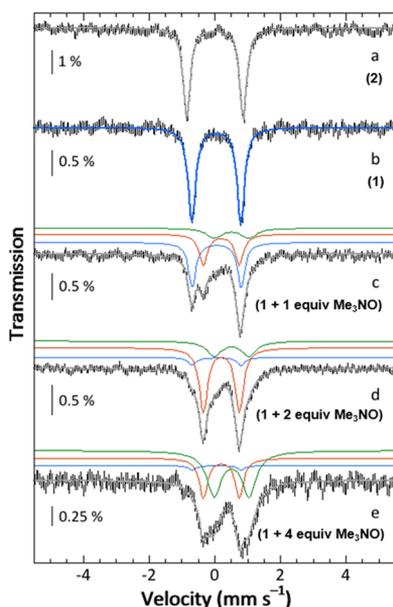
**Computational Details.** Geometry optimizations and Mössbauer parameter calculations were carried out using the ORCA program, version 3.0.3.<sup>14</sup> Geometry optimizations of all compounds were performed at the TPSSH<sup>15</sup> level of theory (employing the RIJCOSX approximation<sup>16,17</sup>), including the ZORA scalar relativistic method,<sup>18,19</sup> relativistically recontracted versions of the Karlsruhe def2-

TZVP basis sets<sup>20,21</sup> and D3 dispersion correction.<sup>22,23</sup> Solvation effects were accounted for using the conductor-like screening model (COSMO).<sup>24</sup> Geometry optimization was followed by a frequency calculation to obtain the Gibbs energy (taken as the sum of electronic and thermal free energies). Single-point calculations were performed using the hybrid GGA functional B3LYP (20% HF exchange) to obtain electron density values at Fe nuclear positions that were used to derive isomer shifts. A mixed basis set was used that consisted of the core-polarized CP(PPP) basis set<sup>25,26</sup> on Fe atoms and DKH-def2-TZVP<sup>20,21</sup> on all other atoms. Scalar relativistic effects in the Mössbauer isomer shift calculations were accounted for using the second-order Douglas–Kroll–Hess approximation. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts were calibrated using the extended (“whole”) calibration parameters according to Neese,<sup>27</sup> which included previously reported<sup>28,29</sup> calibration sets.  $\delta_{\text{iso}} = \alpha(\rho_0 - C) + \beta$ , where  $\alpha = -0.173830492$ ,  $\beta = 0.37718458$  and  $C = 23\,615$ .  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift values were computed using the gauge-independent atomic orbital (GIAO) method incorporated<sup>30,31</sup> into Orca 4.2.1;<sup>32</sup> the B3LYP functional and the relativistically recontracted versions of the Karlsruhe def2-TZVP basis sets<sup>20,21</sup> were used. Isotropic shielding values obtained from the computation were referenced to the carbon isotropic shielding values of tetramethylsilane (TMS) computed at the same level of theory.

## RESULTS

**Mössbauer Spectroscopy.** Most of the N-alkylation of amine with alcohol reactions involving **1** and **2** have been performed in toluene.<sup>6–8</sup>  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy is sensitive to the electron density on the iron site and therefore to changes in the coordination sphere. This prompted us to investigate the frozen toluene solutions of these complexes by Mössbauer spectroscopy. Because the concentration can be as high as 50 mM, no enrichment in  $^{57}\text{Fe}$  was required. Both complexes were synthesized according to previously published procedures.<sup>9–11</sup> Spectra a and b in Figure 1 correspond to the 80 K and zero-field spectra of **2** and **1**. Both species are characterized by a doublet. The Mössbauer parameters are listed in Table 1. The isomer shift for the hydride complex **2** is slightly smaller than that of tricarbonyl species **1** (0.02 and 0.06  $\text{mm s}^{-1}$ , respectively), whereas the reverse order is determined for the quadrupole splitting values (1.72 and 1.49  $\text{mm s}^{-1}$ , respectively). The Mössbauer nuclear parameters for **1** in frozen solution are similar to those determined at 80 K on a powder sample ( $\delta = 0.06 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\Delta E_Q = 1.47 \text{ mm s}^{-1}$ , see Figure S1), indicating that the structure is retained upon dissolution in toluene. Measurements at 5 K on both the solid and the toluene solution demonstrate the diamagnetic character of **1** (see Figure S1 and Table S1).

We then turned to the investigation of the mode of action of trimethylamine *N*-oxide on **1**. Three different solutions were



**Figure 1.** 80 K and zero-field Mössbauer spectra (hatched bars) of frozen toluene solutions of **2** (a), **1** (b), and **1** +  $n$  equiv  $\text{Me}_3\text{NO}$  ( $n = 1$  (c);  $n = 2$  (d); and  $n = 4$  (e)). Spectrum a was corrected from the contribution (12%) of an impurity ( $\delta = 0.26 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.87 \text{ mm s}^{-1}$ ). Simulations are shown as gray solid lines, except for spectrum b. Deconvolution is shown above spectra c–e with the color code: **1** in blue; **3** in red; and **4** in green. See Table 1 for parameters.

**Table 1.** Mössbauer Parameters Determined from Simulations of Spectra a–e<sup>a</sup>

| solution                           | 1 + $n\text{Me}_3\text{NO}$ |     |                          |      |      |
|------------------------------------|-----------------------------|-----|--------------------------|------|------|
|                                    | 2                           | $n$ | 1                        | 3    | 4    |
| $\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )     | 0.02 (0.04)                 |     | 0.06 (0.06)              | 0.20 | 0.51 |
| $\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> ) | 1.72 (1.92)                 |     | 1.49 (1.49) <sup>b</sup> | 1.09 | 1.06 |
| $\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )     | 0.25                        |     | 0.28/0.27                | 0.31 | 0.54 |
| contribution (%)                   | 100                         | 0   | 100                      | 0    | 0    |
|                                    |                             | 1   | 45                       | 34   | 18   |
|                                    |                             | 2   | 8                        | 71   | 28   |
|                                    |                             | 4   | 3                        | 32   | 62   |

<sup>a</sup>Only the absolute value of the quadrupole splitting can be experimentally determined from zero-field Mössbauer spectra. Uncertainties are  $\pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\pm 0.05 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ , and  $\pm 5\%$  on  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$ ,  $\Gamma_{\text{FWHM}}$ , and contribution, respectively. Values in parenthesis correspond to those determined by DFT calculations. <sup>b</sup>The close to 1 value determined for the  $\eta$  parameter (0.97, see the Supporting Information) indicates that the sign of  $\Delta E_Q$  is not relevant.

studied, generated by adding 1, 2, and 4 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$  at room temperature. UV–visible monitoring evidenced completion of the reactions after 10 min (see Figure S2). Mössbauer spectra of the corresponding frozen solutions are reproduced in Figure 1 (see spectra c–e). The comparison with spectrum b clearly evidenced that the starting complex is still present in solutions with 1 and 2 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$ . A second iron site characterized by a doublet with lines at  $\approx -0.35$  and  $\approx +0.75 \text{ mm s}^{-1}$  is identified in spectrum c that became the major component in spectrum d. A perusal of this series of four spectra also allows us to evidence a third doublet with the low- and high-velocity lines located at  $\approx 0.0$  and  $\approx 1.1 \text{ mm s}^{-1}$ , respectively. Accordingly, spectra c–e were simultaneously simulated considering three doublets, one being that of

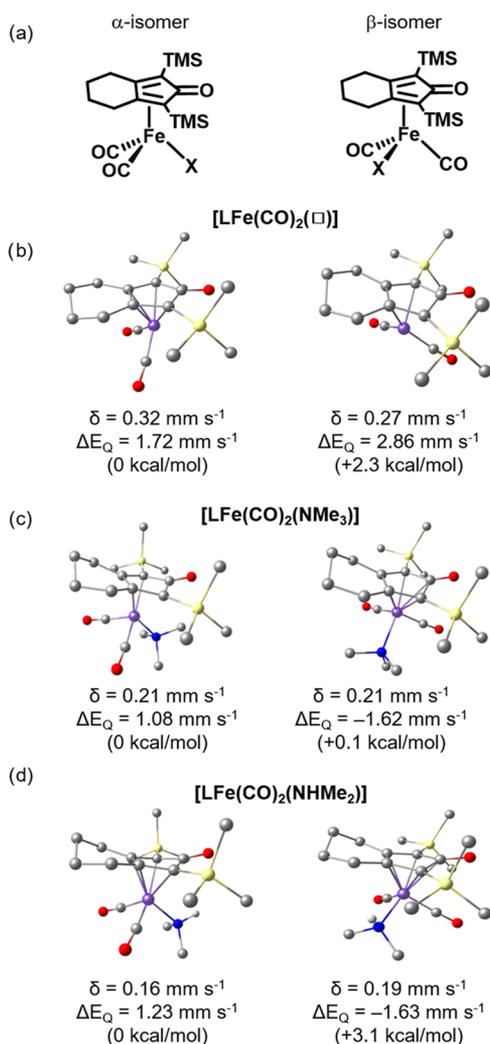
**1** previously determined from spectrum b and the other two being labeled **3** and **4**. The result is shown in Figure 1 as bold solid lines overlaid on the experimental spectra. The parameters are listed in Table 1.

The linewidth for species **4** is significantly larger than that for **3**, suggesting a mixture of closely related structures for **4**, in contrast to a better-defined environment for the Fe site in **3**. The isomer shifts of species **3** and **4** generated upon the action of  $\text{Me}_3\text{NO}$  are significantly larger than that of **1**, indicating successive and similar changes in the coordination sphere of the iron site. As anticipated, the starting complex **1** remains the major species (45%) upon the addition of 1 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$ , whereas a drastic decrease to 8% is observed upon reaction with 2 equiv. Only traces of **1** (3%) are detected after the addition of 4 equiv. This Mössbauer study evidenced that more than 1 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$  is required for **3** to become the major species (34% in spectrum c and 71% in spectrum d) and that the addition of more than 2 equiv is detrimental (32% in spectrum e). Concomitantly, **4** continuously increases with the amount of the added oxidant (18, 28, and 62% in spectra c–e, respectively). Accordingly, it is tempting to identify species **3** as a key intermediate in the dehydrogenation reaction.

**Density Functional Theory (DFT) Calculations.** To provide a clear picture of the electronic structures of **1** and **2**, and to attempt to identify the species formed during the course of the reaction of the precatalyst with  $\text{Me}_3\text{NO}$ , a computational investigation was carried out using density functional theory (DFT). The calculations of the Mössbauer nuclear parameters closely follow a procedure developed by Neese and co-workers.<sup>27,28</sup> First, we focused on the isolated complexes **1** and **2**. Calculated coordination bond distances are overestimated by 0.05 Å for **1**<sup>9</sup> and 0.03 Å for **2**<sup>11</sup> compared to the X-ray data, as typically observed with current DFT functionals<sup>33</sup> (Figures S3 and S4 and Table S2). Isomer shifts and quadrupole splitting derived from DFT calculations are displayed in Table 1. The agreement between experimental and theoretical values is very satisfying with deviations smaller than 0.02 and 0.20  $\text{mm s}^{-1}$  for  $\delta$  and  $\Delta E_Q$ , respectively. This comforted us in that calculating Mössbauer parameters allows identifying the iron coordination spheres in **3** and **4**.

The reaction of the precatalyst with  $\text{Me}_3\text{NO}$  was proposed to release volatile  $\text{CO}_2$  and  $\text{Me}_3\text{N}$  and accordingly form  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ . Early studies showed that the produced  $\text{Me}_3\text{N}$  can remain coordinated to transition metal carbonyl complexes and that  $[(\text{diene})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NHMe}_2)]$  can be produced while using at least 2 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$ .<sup>34,35</sup> Thus, we considered the following series of complexes:  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ ,  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$ , and  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NHMe}_2)]$ . For each complex, three conformational isomers were considered depending on the position of the released CO ligand (see Figures 2a and S5–14). The X-ray structure of **1** revealed that one CO ligand is eclipsed with the carbonyl function of L. Hereafter, the  $\alpha$ -isomer denotes the complex corresponding to the release of this specific CO ligand. The two remaining isomers, denoted  $\beta$  and  $\gamma$ , are anticipated to be very similar. Figure 2b–d gathers the results obtained for the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers, and those for the  $\gamma$ -isomer, close to those of the  $\beta$ -isomer, are presented in Figure S14.

Irrespective of the isomer, the removal of one CO, a strong  $\pi$ -acceptor ligand, leads to a significant increase of the isomer shift compared to that of the precatalyst ( $\approx 0.3 \text{ mm s}^{-1}$  for  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  vs  $0.06 \text{ mm s}^{-1}$  for **1**). As expected, this increase is partially compensated by the coordination of an amine,



**Figure 2.** (a) Scheme of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{X})]$  ( $\text{X}$  = vacant,  $\text{NMe}_3$ ,  $\text{NHMe}_2$ ). (b–d) Geometry-optimized structures and corresponding calculated Mössbauer parameters  $\delta$  and  $\Delta E_Q$ . H atoms omitted for clarity except for the secondary amine. Relative energies of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers in each series of complexes are indicated in brackets.

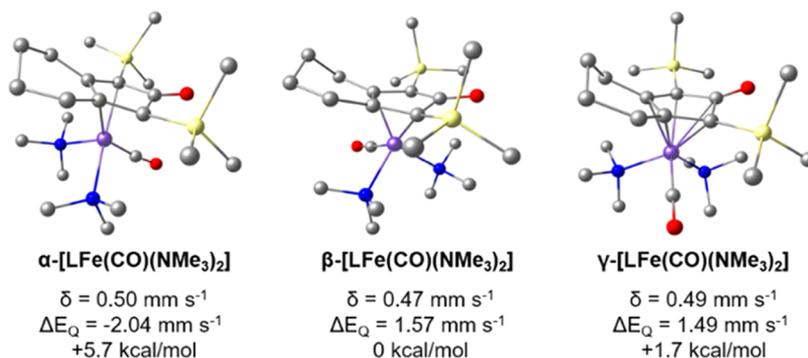
$\text{NMe}_3$  or  $\text{NHMe}_2$  ( $\approx 0.2 \text{ mm s}^{-1}$ ). The isomer shift of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NHMe}_2)]$  is low compared with that of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$ . This is surprising since the replacement of trimethylamine by the weaker  $\sigma$ -donor  $\text{NHMe}_2$  ligand should

lead to a higher isomer shift. A deeper analysis of the bond lengths and Mayer bond orders shows that the Fe–N bond is more covalent in the case of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NHMe}_2)]$ , explaining the lower isomer shift (Figure S15). This is attributed to steric hindrance between the protons of  $\text{NMe}_3$  and the cyclopentadienone ligand that precludes a short Fe–N bond.

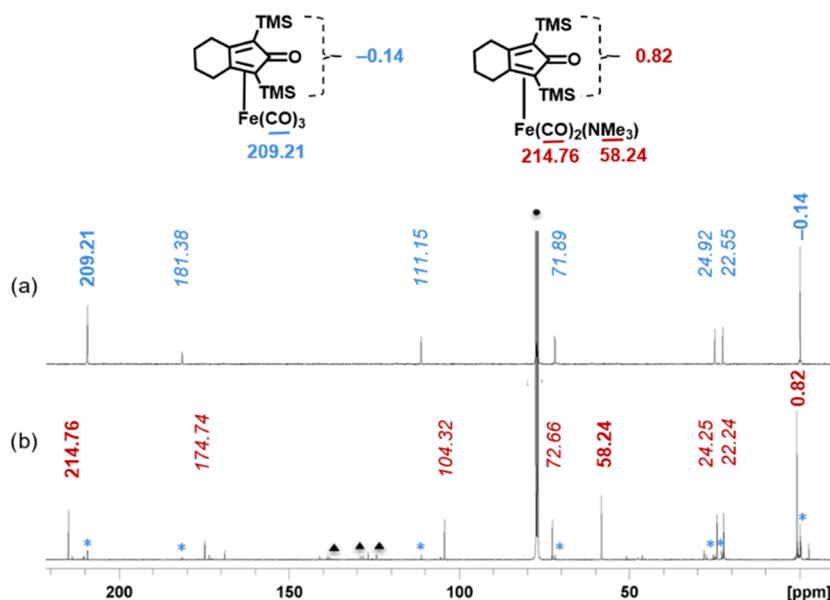
Departure of one CO also leads to an increase of the quadrupole splitting ( $\Delta E_Q$  absolute values) that is reduced upon coordination of  $\text{NMe}_3$  or  $\text{NHMe}_2$ . In contrast to the isomer shifts,  $\Delta E_Q$  values depend on the isomer. Lower values are determined for the  $\alpha$ -isomers than for the  $\beta$ - and  $\gamma$ -forms. However, variations cannot be simply related to the variations in the geometry around the iron.

A close examination of Figure 2 reveals that only the parameters of  $\alpha$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  closely match those experimentally determined by Mössbauer. Accordingly, we propose species 3 to be the  $\alpha$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  complex. Coordination of  $\text{NMe}_3$  is supported by the characterization of related complexes  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCR})]$  have been previously isolated and characterized upon the reaction of 1.2–1.5 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$  on 1.<sup>36</sup> Analogously, the complex  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{HOCH}_2\text{Ph})]$  was characterized as resulting from the reaction of 2 with benzaldehyde in toluene.<sup>37</sup> It is also remarkable to notice that the X-ray structures of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{HOCH}_2\text{Ph})]$ <sup>37</sup> and  $[\text{L}'\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{L}' = 2,4$ -diphenylbicyclo[3.3.0]octa-1,4-dien-3-one)<sup>38</sup> have revealed an  $\alpha$ -conformation, the O and P coordinated atoms being almost in the plane defined by the Fe ion and the L and L' ligand carbonyl function (O–C–Fe–(O/P) torsion angle lower than  $3^\circ$ ). A symmetric structure has also been proposed for  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)]$  from its  $^1\text{H}$  NMR spectrum.<sup>37</sup> This is in line with the calculated energy for the different isomers, evidencing the preferred  $\alpha$ -conformation within the series of considered complexes (Figure 2). Altogether, these observations strongly support the generation of  $\alpha$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  as the major species upon the reaction of  $\text{Me}_3\text{NO}$  with 1.

Next, we attempted to identify the structures compatible with the Mössbauer parameters determined for species 4 ( $\delta = 0.51 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\Delta E_Q = 1.06 \text{ mm s}^{-1}$ ), keeping in mind that the large linewidth suggests a distribution of the nuclear parameters and thus a distribution for the Fe environment. It may already be noticed that the Mössbauer parameters calculated for  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ , irrespective of the isomer, are well separated from the desired values, excluding the formation of this complex. Because the reaction of 1 equiv of



**Figure 3.** Geometry-optimized structures of the three conformational isomers of  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ , computed Mössbauer nuclear parameters, and relative energy (B3LYP).



**Figure 4.** Inverse gated proton decoupled  $^{13}\text{C}$  NMR spectra recorded in  $\text{CDCl}_3$  of the  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  complex (a) in the absence of  $\text{Me}_3\text{NO}$  and (b) reacted with 2 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$ .  $T = 298$  K. Blue stars denote  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  resonances. Black triangles and dot denote toluene and chloroform solvent resonances, respectively.

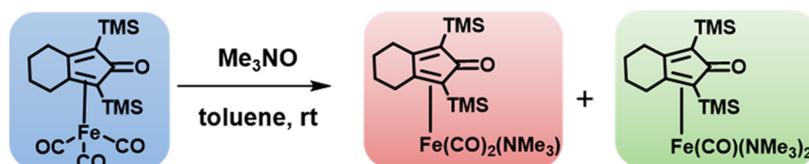
trimethylamine *N*-oxide on **1** is not complete, we hypothesized that unreacted  $\text{Me}_3\text{NO}$  may act on the generated complex **3**. Accordingly, we investigated six different isomers of  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)]$  and three isomers of  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ , the latter resulting from the coordination of additional trimethylamine in place of the released CO. The departure of two CO ligands from **1** leading to the formation of  $[\text{LFe}(\text{CO})]$  was also considered. Details are presented in the [Supporting Information](#) and are summarized below. As it may be anticipated, Mössbauer parameters for  $[\text{LFe}(\text{CO})]$  are larger than those for  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  ( $\delta > 0.57$  mm  $\text{s}^{-1}$  and  $|\Delta E_Q| > 2.9$  mm  $\text{s}^{-1}$ , see [Figure S16](#)). These obtained values are indeed too high to support the formation of  $[\text{LFe}(\text{CO})]$ . Similarly, the departure of one CO from  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  induced increased isomer shifts for  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)]$  ( $\delta$  ranging from 0.40 to 0.43 mm  $\text{s}^{-1}$ , see [Figure S17](#)), but significantly lower than those determined. Because the corresponding quadrupole splitting values are also too large ( $|\Delta E_Q|$  ranging from 2.16 to 2.57 mm  $\text{s}^{-1}$ ), formation of  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)]$  was ruled out. Mössbauer parameters values calculated for  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$  are given in [Figure 3](#). Based on the calculated energies, the  $\alpha$ -isomer, corresponding to an eclipsed CO ligand with respect to the carbonyl group of L, is disfavored.  $\Delta E_Q$  for the  $\beta$ - and  $\gamma$ -isomers are exceeding the desired value by  $\approx 0.5$  mm  $\text{s}^{-1}$ , whereas the isomer shifts are perfectly in agreement with the observed value (0.5 mm  $\text{s}^{-1}$ ). It may be noted that former studies have evidenced the exchange of two carbonyl ligands in **1** by two acetonitrile molecules upon photochemical activation of **1** performed in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , and the resulting X-ray characterized  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NCMe})_2]$  complex presents a  $\beta$ -conformation.<sup>39</sup> We are thus inclined to identify **4** as  $\beta$ - $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$ .

**$^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy.** To confirm the coordination of  $\text{NMe}_3$ , we then performed a NMR study. The mixture obtained by reacting  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  with 2 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$  contains the species labeled **3** as major and was sufficiently stable on the NMR time scale to be analyzed. With 4 equiv of

$\text{Me}_3\text{NO}$ , the fast degradation of the mixture containing mostly the species labeled **4** precludes a similar study.

At magnetic fields above 9.4 T, corresponding to 400 MHz for  $^1\text{H}$  NMR spectra, the dispersion is not high enough to distinguish in conventional one-dimensional spectra the protons of the precatalyst from the protons of the new species formed.  $^{13}\text{C}$  NMR shifts extend over a much larger range than proton shifts and are particularly suited to identify diamagnetic iron complexes, even in mixtures. We applied an inverse gated decoupled methodology in which proton decoupling is only applied during the acquisition period. In this case, no polarization transfer from  $^1\text{H}$  to  $^{13}\text{C}$  via NOE takes place, and therefore, the resulting  $^1\text{H}$ -coupled  $^{13}\text{C}$  spectrum can be used for quantitative measurements.

[Figure 4a](#) shows the proton decoupled  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  taken in a  $\text{CDCl}_3$  solution at 298 K. Integral values for the different  $^{13}\text{C}$  resonances are identical to the expected values, demonstrating the efficiency of the methodology applied for quantitative measurements ([Figure S20](#)). To reduce the acquisition time without weakening the signal-to-noise ratio, a shorter relaxation time was applied ([Figure 4a](#)). A 3:6 quantitative ratio is still obtained for the resonance of the coordinated CO ligands and those from the methyl groups of the  $\text{SiMe}_3$  substituents of L ([Figure S21](#)). The same methodology was then applied to measure the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the mixture obtained by reacting  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  with 2 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$  ([Figure 4b](#)). All of the characteristic resonances of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  are observed but the spectrum is clearly dominated by the appearance of a new set of resonances attributed to the formation of a new species. This major species is characterized by the same number of resonances slightly shifted as compared to those of **1**. It is worth noticing the appearance of a new resonance at 58.2 ppm. The resonances at  $\delta = 214.8$  and 0.82 ppm corresponding to the coordinated CO ligands and to the  $\text{SiMe}_3$  groups integrate for two and six, respectively, while the resonance at  $\delta = 58.2$  ppm integrates for three ([Figure S22](#)). This is in agreement with the substitution of one CO by one trimethylamine ligand. The



**Figure 5.** Revisited scenario for the chemical activation of the (cyclopentadienone)iron carbonyl complex in the absence of the substrate.

assignment of the resonance at  $\delta = 58.2$  ppm to the methyl groups of  $\text{Me}_3\text{N}$  is corroborated by the DEPT 135 measurement (Figure S23) and DFT calculations (Figure S19). A ratio of  $7.3(\pm 0.5):1$  for  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]/[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  was determined based on the integrals of the  $\text{CH}_2$  signals (see the inset of Figure S22). These results are in line with the Mössbauer data showing that a small percentage of the unreacted precatalyst remains in the solution (see Table 1).

## DISCUSSION

Overall, these experimental and computational studies shed light on the type of species formed during chemical activation of (cyclopentadienone)iron carbonyl complexes and complement previous studies carried out on photochemical activation. Indeed, it has been previously demonstrated that photocatalytic activation of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  in acetonitrile at  $-30$  °C gives rise to the formation of stepwise and reversible ligand exchange of all three carbonyl ligands by acetonitrile molecules.<sup>39</sup> In addition, studies conducted with the (tetraphenylcyclopentadienone)iron carbonyl complex showed the reversible formation of the corresponding activated species with one vacant coordination site when the photocatalytic activation was performed in toluene in a closed vial at room temperature.<sup>40</sup> Despite these studies underlying the role of the solvent and the reaction condition (open or closed vial) on the type of species formed by photochemical activation, too few studies take into account the type of species formed through chemical activation. The most employed methodology in the literature to activate the precatalyst relies on the use of trimethylamine *N*-oxide as an external oxidant, generating  $\text{CO}_2$  and  $\text{NMe}_3$  as byproducts.  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  is often proposed as the activated complex resulting from this chemical activation, despite the coordinating capability of the generated trimethylamine (Figure 5).

Our studies evidence that the use of  $\text{Me}_3\text{NO}$  leads to complexes with no vacant position, the released CO being replaced by the generated  $\text{NMe}_3$ . We have shown here that the conversion of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  is never complete when using from 1 up to 4 equiv of  $\text{Me}_3\text{NO}$  at room temperature in toluene. The produced mixtures always contain the precatalyst, and two new species in which one or two CO ligands are replaced by trimethylamine were identified. Hence, under catalytic conditions, we anticipate that the coordination of the alcohol is in competition with that of the generated  $\text{NMe}_3$ . It has been previously evidenced that the X ligand in preformed  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{X})]$  (X representing phosphine, nitrile, or pyridine-type ligand) can be substituted by an alcohol.<sup>37</sup> Thus, formation of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  may not be detrimental for the catalysis but may reduce the catalytic efficiency of the iron complex. Note that heating the solution at  $35$  °C for 20 min did not lead to the formation of the 16-electron complex  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ . Generation of  $\text{NMe}_3$ , that is a base, may interfere with the acidic conditions used for the catalysis in some cases. Accordingly, this system cannot be considered a base-free

catalyst. This has been circumvented by the employment of preformed  $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$  or  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NCR})]$  where only  $\text{H}_2$  and  $\text{RCN}$  are liberated, respectively.<sup>41,42</sup> Furthermore, we have shown here that  $\text{Me}_3\text{NO}$  also reacts with  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$ . The coexistence of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  and  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$  irrespective of the number of  $\text{Me}_3\text{NO}$  equivalents opens the door to new questions regarding the catalytic active species (Figure 5). As such, it demonstrates the crucial importance of the nature and amount of the preactivating reagent over the reactivity.

## CONCLUSIONS

A systematic study on reactions of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  with different amounts of  $\text{Me}_3\text{NO}$  was performed to gain a deep understanding of the nature and distribution of the iron species formed. The combination of Mössbauer spectroscopy and DFT calculations allows us to evidence the formation of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  and  $[\text{LFe}(\text{CO})(\text{NMe}_3)_2]$  upon the reaction of  $\text{Me}_3\text{NO}$  on  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . No trace of the proposed active species, namely  $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$ , was evidenced neither by Mössbauer spectroscopy nor by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. When 2 equiv of the oxidant is used,  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  is the major iron species formed. This complex may indeed be the key intermediate for catalysis. We hope that this work will provide useful and valuable information to the scientific community using such types of catalysts to take into account the best activation pathway depending on the targeted transformation. These studies also shed light on the fact that the precatalyst and its corresponding active species exhibit significant differences in their electronic structures and are therefore distinguishable by Mössbauer spectroscopy. It opens the door to the Mössbauer investigation of complex catalytic processes involving (cyclopentadienone)iron carbonyl complexes.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c01155>.

Mössbauer spectra and analyses; UV/vis studies; NMR measurements; computational studies; and Cartesian coordinates of the computed structures (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

**Geneviève Blondin** – Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France;  
Email: [genevieve.blondin@cea.fr](mailto:genevieve.blondin@cea.fr)

**Amélie Kochem** – Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France; [orcid.org/0000-0002-7364-6692](https://orcid.org/0000-0002-7364-6692); Email: [amelie.kochem@cea.fr](mailto:amelie.kochem@cea.fr)

## Authors

**Ikram Yagoub** – Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France

**Martin Clémancey** – Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France

**Pierre-Alain Bayle** – Grenoble Alpes, CEA, INAC, MEM, F-38000 Grenoble, France

**Adrien Quintard** – Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille Ism2, Marseille, France; [orcid.org/0000-0003-0193-6524](https://orcid.org/0000-0003-0193-6524)

**Guillaume Delattre** – Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01155>

## Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the Labex ARCANE and CBH-EUR-GS (ANR-17-EURE-0003) for financial support. This work was supported by the French National Research Agency in the framework of the “Investissements d’avenir” program (ANR-15-IDEX-02).

## REFERENCES

- (1) Yang, Q.; Wang, Q.; Yu, Z. Substitution of Alcohols by N-Nucleophiles via Transition Metal-Catalyzed Dehydrogenation. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2305–2329.
- (2) Shimizu, K. Heterogeneous Catalysis for the Direct Synthesis of Chemicals by Borrowing Hydrogen Methodology. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1412–1427.
- (3) Reed-Berendt, B. G.; Polidano, K.; Morrill, L. C. Recent Advances in Homogeneous Borrowing Hydrogen Catalysis Using Earth-Abundant First Row Transition Metals. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1595–1607.
- (4) Quintard, A.; Rodriguez, J. Iron Cyclopentadienone Complexes: Discovery, Properties, and Catalytic Reactivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4044–4055.
- (5) Yan, T.; Feringa, B. L.; Barta, K. Iron Catalysed Direct Alkylation of Amines with Alcohols. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, No. 5602.
- (6) Wei, D.; Darcel, C. Iron Catalysis in Reduction and Hydrometalation Reactions. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2550–2610 and references therein.
- (7) Irrgang, T.; Kempe, R. 3d-Metal Catalyzed N- and C-Alkylation Reactions via Borrowing Hydrogen or Hydrogen Autotransfer. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2524–2549 and references therein.
- (8) Pignataro, L.; Gennari, C. Recent Catalytic Applications of (Cyclopentadienone)Iron Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3192–3205 and references therein.
- (9) Knölker, H.-J.; Heber, J.; Mahler, C. H. Transition Metal-Diene Complexes in Organic Synthesis, Part 14. <sup>1</sup> Regioselective Iron-Mediated [2+2+1] Cycloadditions of Alkynes and Carbon Monoxide: Synthesis of Substituted Cyclopentadienones. *Synlett* **1992**, 1992, 1002–1004.
- (10) Knölker, H.-J.; Heber, J. Transition Metal-Diene Complexes in Organic Synthesis, Part 18. Iron-Mediated [2+2+1] Cycloadditions of Diynes and Carbon Monoxide: Selective Demetalation Reactions. *Synlett* **1993**, 1993, 924–926.
- (11) Knölker, H.-J.; Baum, E.; Goesmann, H.; Klaus, R. Demetalation of Tricarbonyl(Cyclopentadienone)Iron Complexes

Initiated by a Ligand Exchange Reaction with NaOH—X-Ray Analysis of a Complex with Nearly Square-Planar Coordinated Sodium. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2064–2066.

(12) Carboni, M.; Clémancey, M.; Molton, F.; Pécaut, J.; Lebrun, C.; Dubois, L.; Blondin, G.; Latour, J.-M. Biologically Relevant Heterodinuclear Iron–Manganese Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10447–10460.

(13) Charavay, C.; Segard, S.; Edon, F.; Clémancey, M.; Blondin, G. *SimuMoss Software*; Université Grenoble Alpes, CEA/BIG, CNRS: Grenoble, 2012.

(14) Neese, F. The ORCA Program System: The ORCA Program System. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

(15) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, No. 146401.

(16) Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, Approximate and Parallel Hartree–Fock and Hybrid DFT Calculations. A ‘Chain-of-Spheres’ Algorithm for the Hartree–Fock Exchange. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.

(17) Izsák, R.; Neese, F. An Overlap Fitted Chain of Spheres Exchange Method. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, No. 144105.

(18) van Wüllen, C. Molecular Density Functional Calculations in the Regular Relativistic Approximation: Method, Application to Coinage Metal Diatomics, Hydrides, Fluorides and Chlorides, and Comparison with First-Order Relativistic Calculations. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392–399.

(19) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. The Zero-order Regular Approximation for Relativistic Effects: The Effect of Spin–orbit Coupling in Closed Shell Molecules. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505–6516.

(20) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

(21) Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.

(22) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, No. 154104.

(23) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

(24) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

(25) Neese, F. Prediction and Interpretation of the <sup>57</sup>Fe Isomer Shift in Mössbauer Spectra by Density Functional Theory. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 181–192.

(26) Sinnecker, S.; Slep, L. D.; Bill, E.; Neese, F. Performance of Nonrelativistic and Quasi-Relativistic Hybrid DFT for the Prediction of Electric and Magnetic Hyperfine Parameters in <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectra. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2245–2254.

(27) Björnsson, R.; Neese, F.; DeBeer, S. Revisiting the Mössbauer Isomer Shifts of the FeMoco Cluster of Nitrogenase and the Cofactor Charge. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1470–1477.

(28) Römel, M.; Ye, S.; Neese, F. Calibration of Modern Density Functional Theory Methods for the Prediction of <sup>57</sup>Fe Mössbauer Isomer Shifts: Meta-GGA and Double-Hybrid Functionals. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 784–785.

(29) Harris, T. V.; Szilagy, R. K. Comparative Assessment of the Composition and Charge State of Nitrogenase FeMo-Cofactor. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4811–4824.

(30) Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.

(31) Stoychev, G. L.; Auer, A. A.; Izsák, R.; Neese, F. Self-Consistent Field Calculation of Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shielding Constants Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Approximate Two-Electron Integrals. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 619–637.

(32) Neese, F. Software Update: The ORCA Program System, Version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, No. e1327.

(33) Neese, F. A Critical Evaluation of DFT, Including Time-Dependent DFT, Applied to Bioinorganic Chemistry. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 702–711.

(34) Pearson, A. J.; Shively, R. J. Iron Carbonyl Promoted Cyclocarbonylation of 3-Hydroxy- $\alpha,\omega$ -Diyne To Give (Cyclopentadienone)Iron Tricarbonyl Complexes. *Organometallics* **1994**, *13*, 578–584.

(35) Eekhof, J. H.; Hogeveen, H.; Kellogg, R. M. Intermediate Compound in the Decomplexation of a Tricarbonyl Iron Complex Using Trimethylamine Oxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 657.

(36) Plank, T. N.; Drake, J. L.; Kim, D. K.; Funk, T. W. Air-Stable, Nitrile-Ligated (Cyclopentadienone)Iron Dicarbonyl Compounds as Transfer Reduction and Oxidation Catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 597–601.

(37) Casey, C. P.; Guan, H. Cyclopentadienone Iron Alcohol Complexes: Synthesis, Reactivity, and Implications for the Mechanism of Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2499–2507.

(38) Pearson, A. J.; Shively, R. J.; Dubbert, R. A. Iron Carbonyl Promoted Conversion of  $\alpha,\omega$ -Diyne to (Cyclopentadienone)Iron Complexes. *Organometallics* **1992**, *11*, 4096–4104.

(39) Knölker, H.-J.; Goesmann, H.; Klaus, R. A Novel Method for the Demetalation of Tricarbonyliron-Diene Complexes by a Photolytically Induced Ligand Exchange Reaction with Acetonitrile. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 702–705.

(40) Lehnher, D.; Ji, Y.; Neel, A. J.; Cohen, R. D.; Brunskill, A. P. J.; Yang, J.; Reibarkh, M. Discovery of a Photoinduced Dark Catalytic Cycle Using *in Situ* LED-NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13843–13853.

(41) Pan, H.-J.; Ng, T. W.; Zhao, Y. Iron-Catalyzed Amination of Alcohols Assisted by Lewis Acid. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11907–11910.

(42) Zhou, S.; Fleischer, S.; Junge, K.; Beller, M. Cooperative Transition-Metal and Chiral Brønsted Acid Catalysis: Enantioselective Hydrogenation of Imines To Form Amines. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, S120–S124.

## Supporting Information

### Mössbauer spectroscopic and computational investigation of an iron cyclopentadienone complex.

*Ikram Yagoub,<sup>†</sup> Martin Clémancey,<sup>†</sup> Pierre-Alain Bayle,<sup>&</sup> Adrien Quintard,<sup>¶</sup> Guillaume*

*Delattre,<sup>†</sup> Geneviève Blondin,<sup>†</sup> \* and Amélie Kochem<sup>†</sup> \**

<sup>†</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France.

<sup>&</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, INAC, MEM, F-38000 Grenoble, France.

<sup>¶</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille Ism2, Marseille, France.

#### Corresponding Authors

\*(Amélie Kochem - Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France; [orcid.org/0000-0002-7364-6692](https://orcid.org/0000-0002-7364-6692); Email: [amelie.kochem@cea.fr](mailto:amelie.kochem@cea.fr)).

\* (Geneviève Blondin - Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA, LCBM (UMR 5249), F-38000 Grenoble, France; [orcid.org/0000-0002-8045-6328](https://orcid.org/0000-0002-8045-6328); Email: [genevieve.blondin@cea.fr](mailto:genevieve.blondin@cea.fr)).

## General procedure for the reaction of [LFe(CO)<sub>3</sub>] with Me<sub>3</sub>NO:

In glovebox, to toluene (3.93 mL) solution of [FeL(CO)<sub>3</sub>] (0.022M) protected from light was added the desired quantity of Me<sub>3</sub>NO under vigorous stirring and at room temperature. The solution turns from yellow to orange. Aliquots of the mixture were subjected to UV-Vis measurements along the time. UV-Vis spectra superimpose after 10 minutes indicating completion of the reaction. 400 μL of the solution were transferred in Delrin cup, frozen under argon and subjected to Mössbauer spectroscopy measurement. The remaining solution was quickly evaporated under vacuum at 305 K. The orange oily residue was dissolved in CDCl<sub>3</sub> and directly subjected to NMR spectroscopy.

Note that in the case of one or two equivalents of Me<sub>3</sub>NO, the obtained solutions were found stable over hours (no significant UV-Vis evolution). With four equivalents of Me<sub>3</sub>NO, a precipitate forms after 10 minutes indicating a poor stability of the species formed. Attempt to conduct the reaction with four equivalents of Me<sub>3</sub>NO directly in deuterated solvent to analyze the species formed by NMR failed due to the poor stability of the sample (precipitation occurring in the NMR tube at the NMR time scale).

## Mössbauer studies

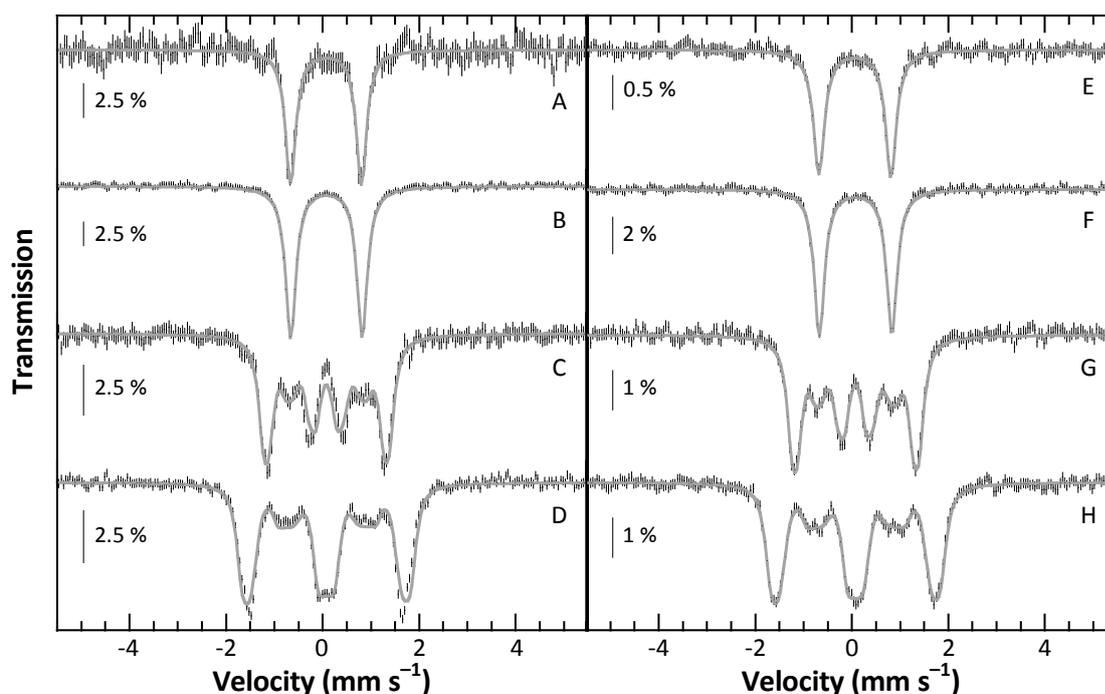


Figure S1. Experimental Mössbauer spectra of **1** (hatched bars) in powder (left column) and dissolved in toluene (right column). Spectra A and E were recorded in zero-field at 80 K. Spectra B-D and F-H were recorded at 4.5 K in zero-field (B and F) and with a 4 T (C and G) and 7 T (D and H) external magnetic field applied parallel to the  $\gamma$ -beam. Simulations are overlaid as solid grey lines with parameters listed in Table S1.

Table S1. Nuclear parameters of **1** used to simulate spectra of Figure S1. A  $S=0$  electronic spin was assumed to reproduce magnetic spectra. Theoretical values obtained from DFT are listed in the last column.

| State of <b>1</b>                     | Experimental |           |                  |           | DFT calculations |
|---------------------------------------|--------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
|                                       | Powder       |           | Toluene solution |           |                  |
| $T$ (K)                               | 80           | 4.5       | 80               | 4.5       |                  |
| $\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )        | 0.06         | 0.07      | 0.06             | 0.07      | 0.06             |
| $\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> )    | 1.47         | 1.48      | 1.49             | 1.50      | -1.49            |
| $\eta$                                | –            | 0.96      | –                | 0.95      | 0.97             |
| $\Gamma_{fwhm}$ (mm s <sup>-1</sup> ) | 0 T          | 0.26/0.27 | 0.26             | 0.28/0.27 | 0.26             |
|                                       | 4 T          |           | 0.24             |           | 0.24             |
|                                       | 7 T          |           | 0.22             |           | 0.24             |

## UV/Vis studies

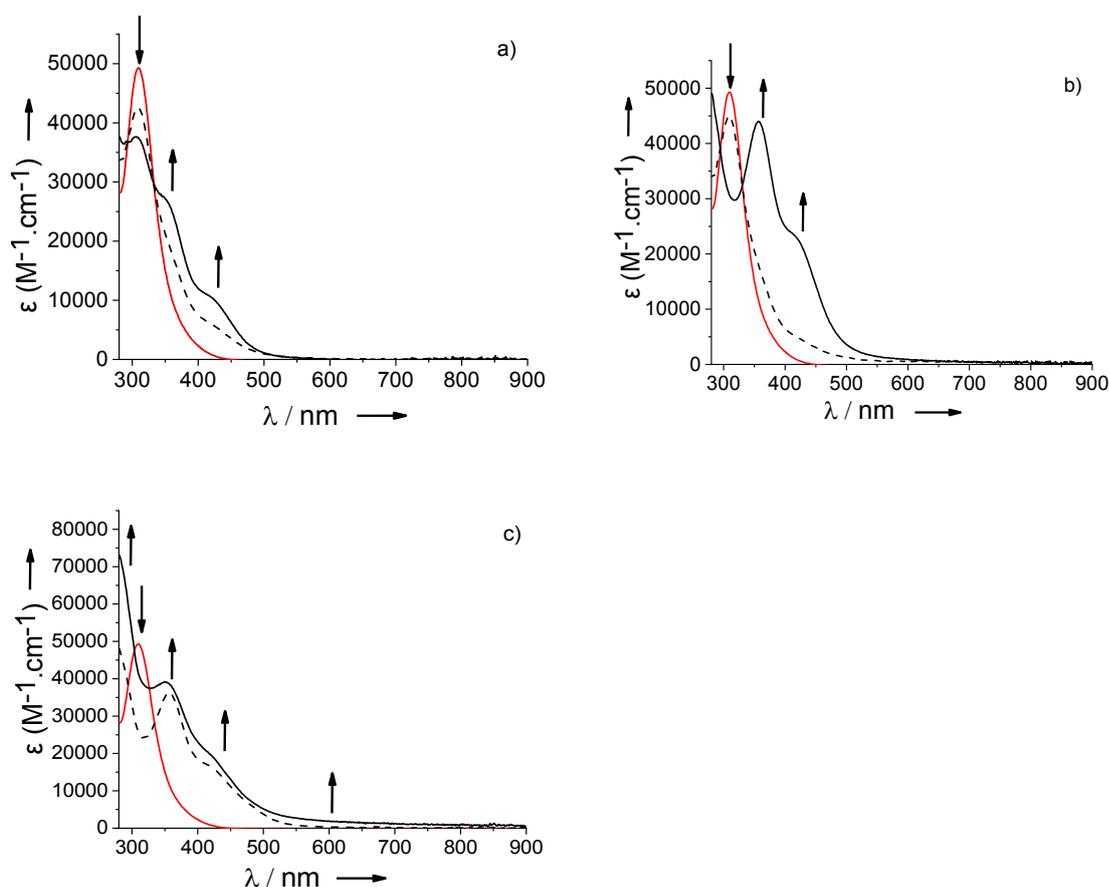


Figure S2. Evolution of UV/Vis spectra of a solution of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  at  $1.10^{-5}\text{M}$  in toluene at room temperature in the presence of different amount of  $\text{Me}_3\text{NO}$ : a) 1 equivalent, b) 2 equivalents, c) 4 equivalents. Solid red line: initial complex solution without  $\text{Me}_3\text{NO}$ , dashed black line: complex solution in the presence of  $\text{Me}_3\text{NO}$  after 10 seconds. Solid black line: complex solution in the presence of  $\text{Me}_3\text{NO}$  after 10 minutes. In each case, the reaction is completed after 10 minutes. With one and two equivalents of  $\text{Me}_3\text{NO}$ , no significant evolution of the spectra of the resulting mixture was observe over hours. In the case of four equivalents, a precipitate is formed.

## Computational studies

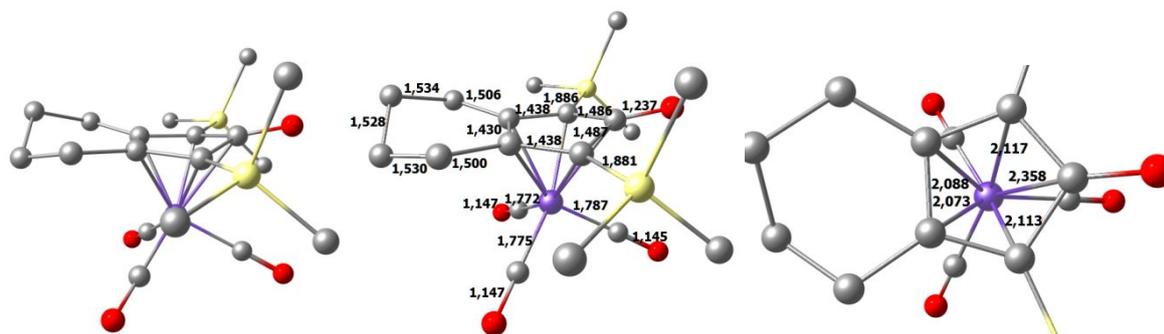


Figure S3. Geometry optimized structure of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (**1**) and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity.

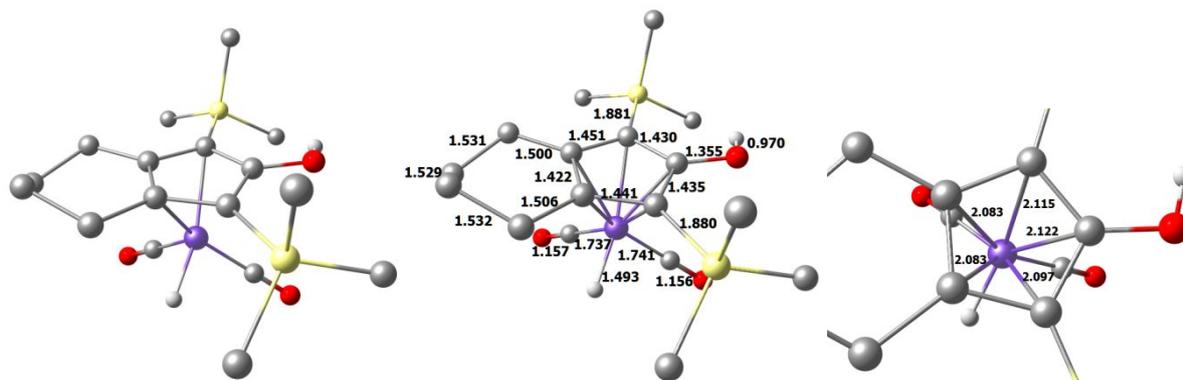
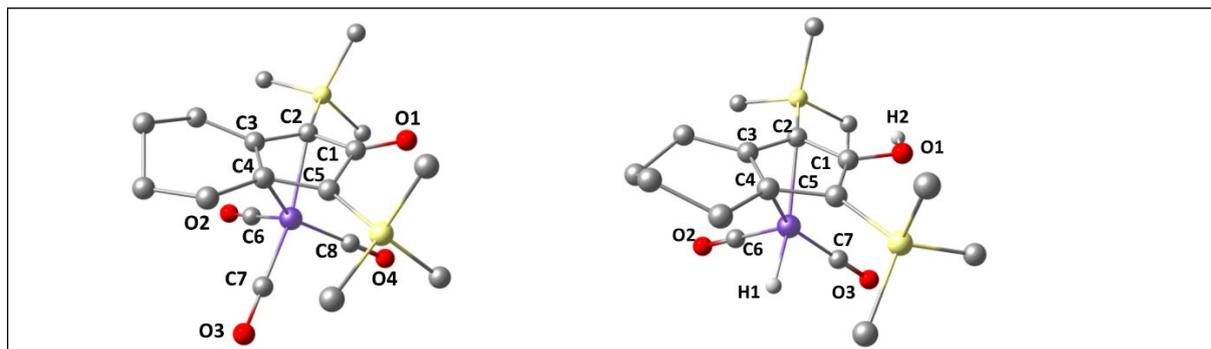


Figure S4. Geometry optimized structure of  $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$  (**2**) and selected bond distances. H atoms are omitted except those of the hydride or hydroxyl group from the cyclopentadienyl ligand for clarity.

Table S2. Comparison of experimental and calculated first coordination sphere bond lengths ( $\text{\AA}$ ) for  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (**1**) and  $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$  (**2**).<sup>a</sup>

| bond  | $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$<br>(exp) | $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$<br>(calc) | $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$<br>(exp) | $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$<br>(calc) |
|-------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| Fe-C1 | 2.397(7)                             | 2.358                                 | 2.1353(13)                                      | 2.122  |
| Fe-C2 | 2.133(7)                             | 2.117                                 | 2.1485(14)                                      | 2.115  |
| Fe-C3 | 2.104(6)                             | 2.088                                 | 2.0992(14)                                      | 2.083  |
| Fe-C4 | 2.099(6)                             | 2.073                                 | 2.0981(14)                                      | 2.083  |
| Fe-C5 | 2.125(7)                             | 2.113                                 | 2.1087(14)                                      | 2.097  |
| Fe-C6 | 1.819(8)                             | 1.772                                 | 1.741(2)  | 1.737  |
| Fe-C7 | 1.777(8)                             | 1.775                                 | 1.752(2)  | 1.741  |
| Fe-C8 | 1.800(6)                             | 1.787                                 | -   |  |
| Fe-H1 | -                                    | -                                     | 1.38(2)   | 1.493  |

<sup>a</sup> DFT: TPSSh/COSMO/ZORA/RIJCOSX/D3BJ/def2-TZVP/def2-TZVP/J  
Atom numbering used:



The calculated Fe-H distance for  $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$  is larger than the Fe-H distance from the X-ray experiment. The electron density map from X-ray crystallography with Fe(II) (24 electrons) can provide only an approximate position of the hydride (2 electrons). We assume that the position of the hydride from the DFT calculation of  $[(\text{HL})\text{FeH}(\text{CO})_2]$  might provide a better determination of its location as it is additionally experimentally verified by the Mössbauer parameters.

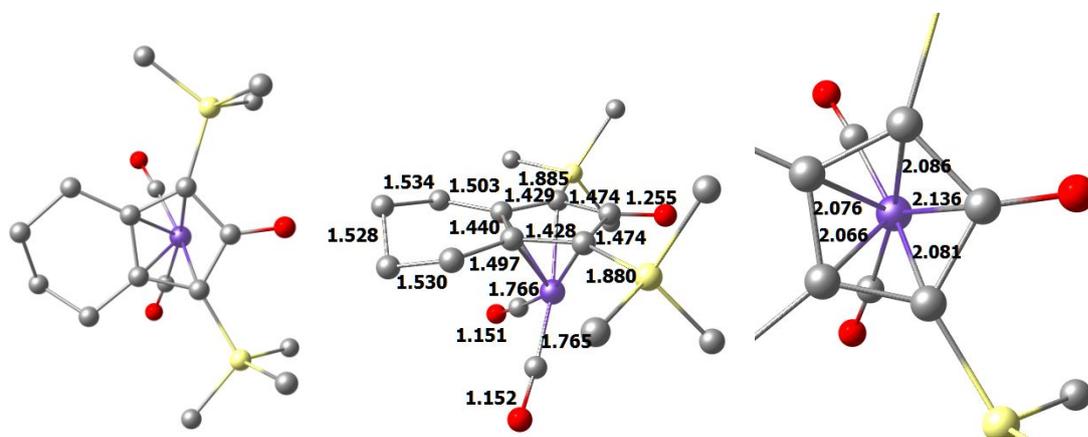


Figure S5. Geometry optimized structure of  $\alpha$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity.

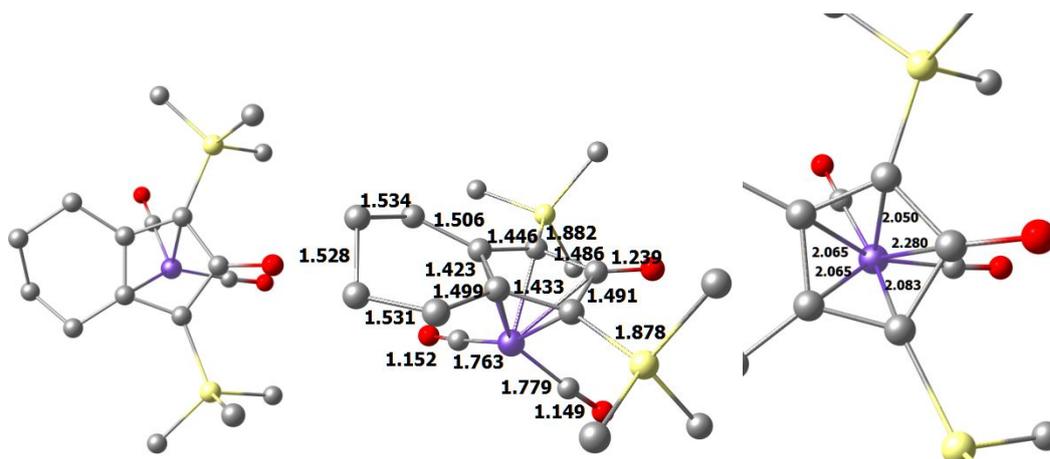


Figure S6. Geometry optimized structure of  $\beta$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2]$  and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity.

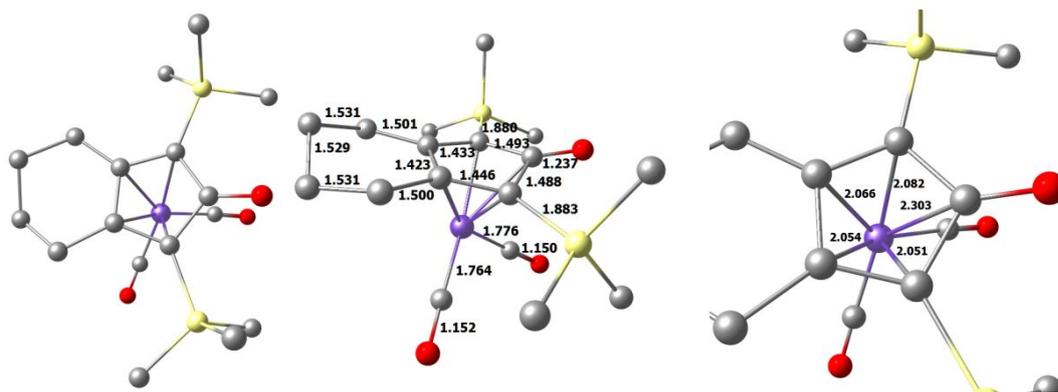


Figure S7. Geometry optimized structure of  $\gamma$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>] and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity.

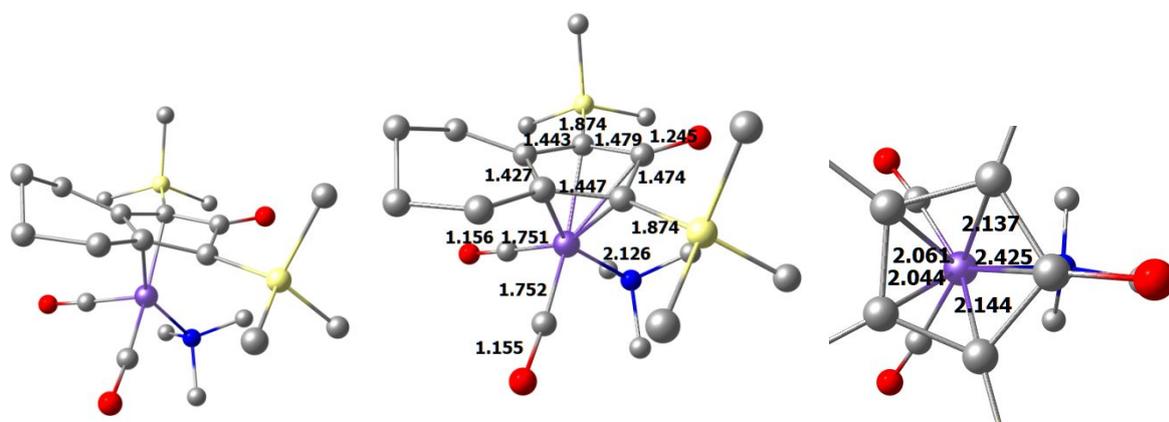


Figure S8. Geometry optimized structure of  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)] and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity.

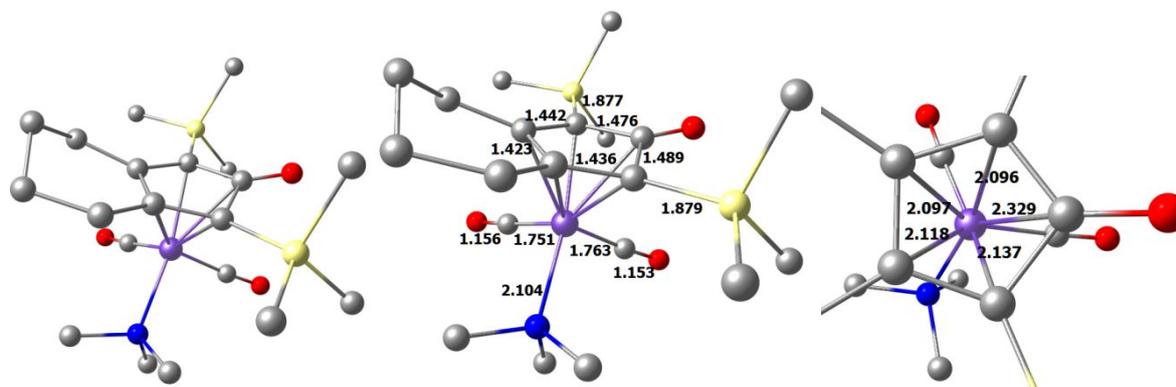


Figure S9. Geometry optimized structure of  $\beta$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)] and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity.

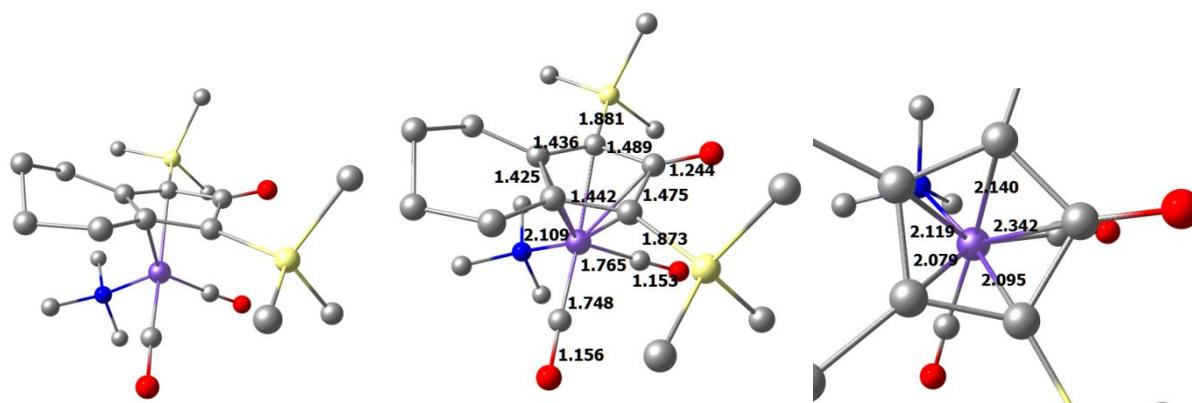


Figure S10. Geometry optimized structure of  $\gamma$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)] and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity.

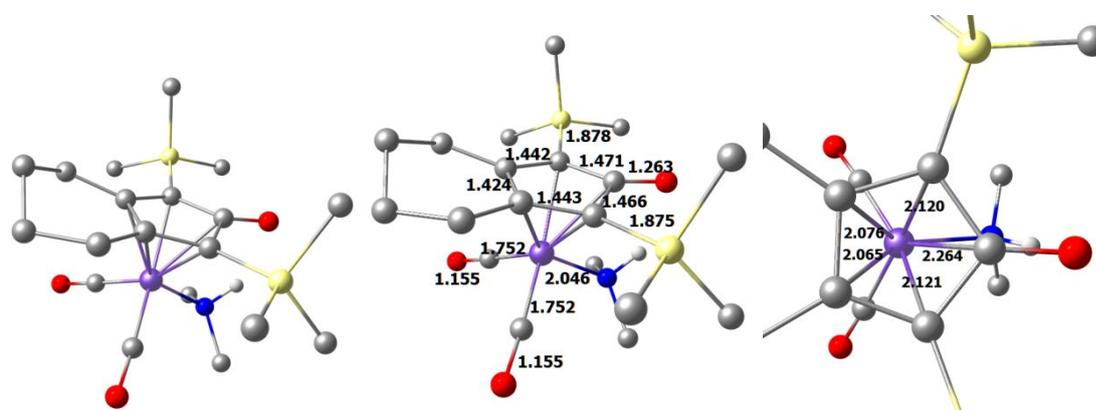


Figure S11. Geometry optimized structure of  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)] and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity except that bound to the nitrogen atom.

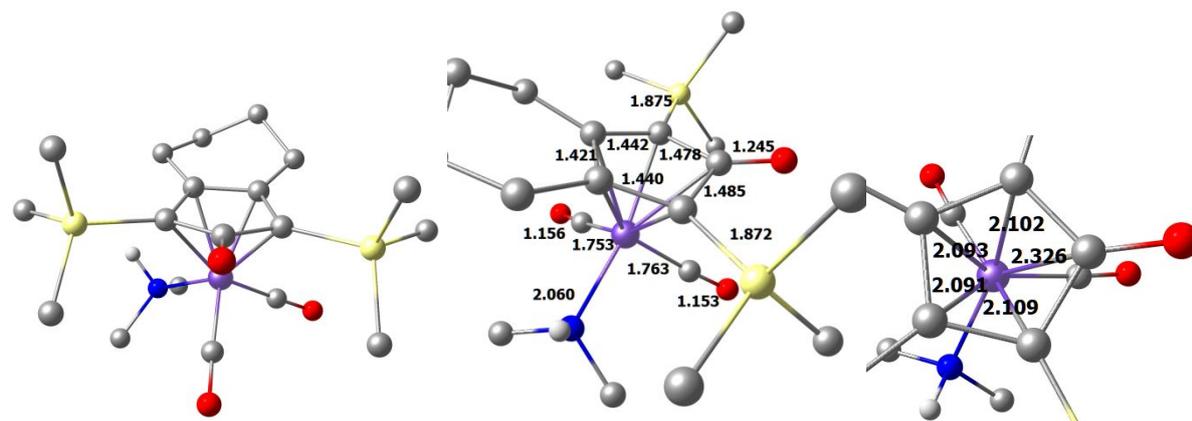


Figure S12. Geometry optimized structure of  $\beta$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)] and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity except that bound to the nitrogen atom.

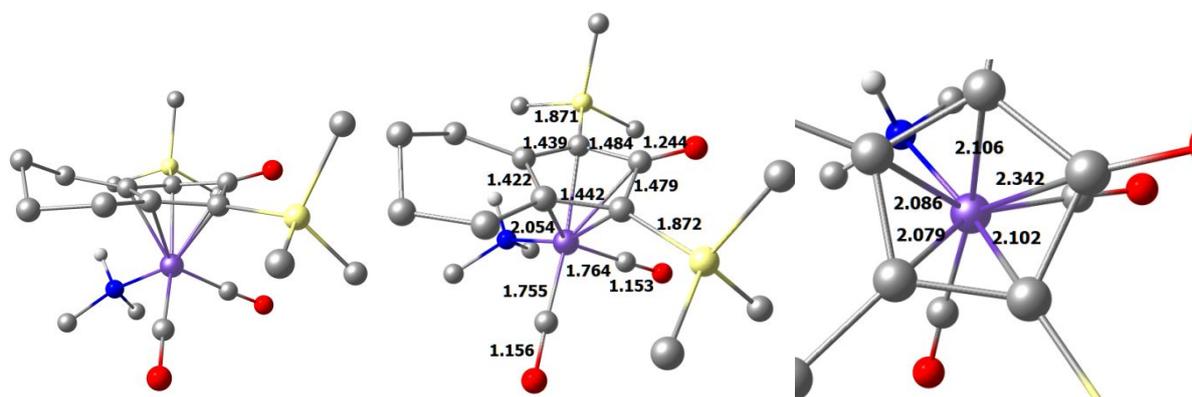


Figure S13. Geometry optimized structure of  $\gamma$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)] and selected bond distances. H atoms are omitted for clarity except that bound to the nitrogen atom.

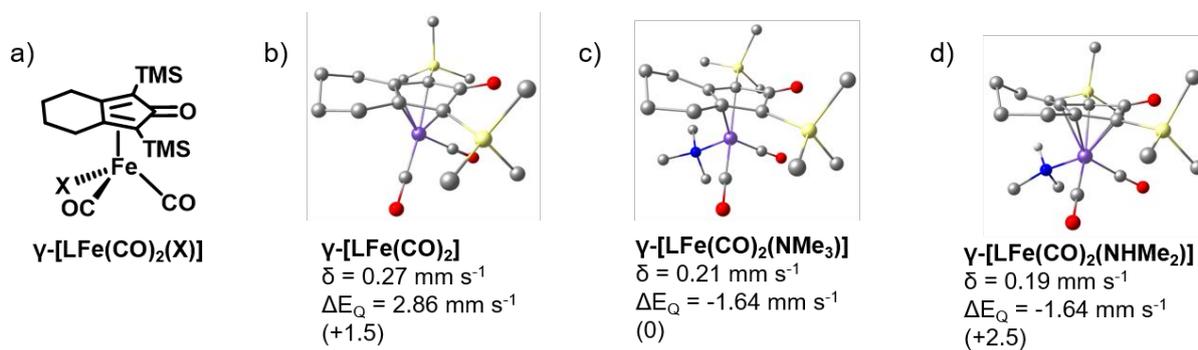


Figure S14. a) Scheme of the  $\gamma$ -isomer of [LFe(CO)<sub>2</sub>(X)] (X=vacant, NMe<sub>3</sub>, NHMe<sub>2</sub>). (b-d) Geometry optimized structures and corresponding calculated Mössbauer nuclear parameters  $\delta$  and  $\Delta E_Q$  expressed in mm s<sup>-1</sup>. H atoms omitted for clarity except that bound to the nitrogen atom. Energy are given in respect to their corresponding  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(X)] isomer (see main text).

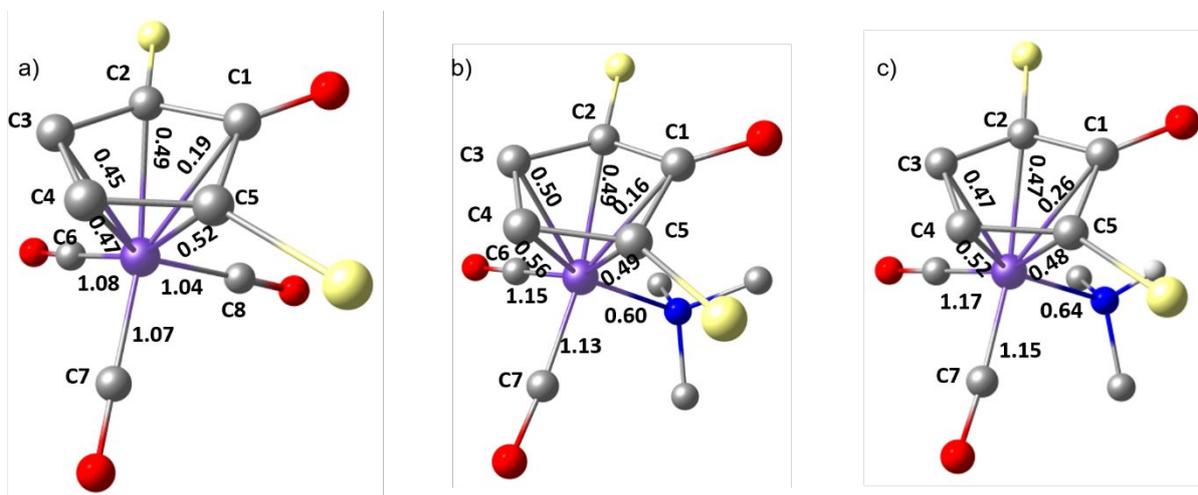


Figure S15. Analysis of the Mayer bond orders in a) [LFe(CO)<sub>3</sub>], b)  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)] and c)  $\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>)]. Part of the ligand L and hydrogen atoms (except that bound to the nitrogen atom) are omitted for clarity.

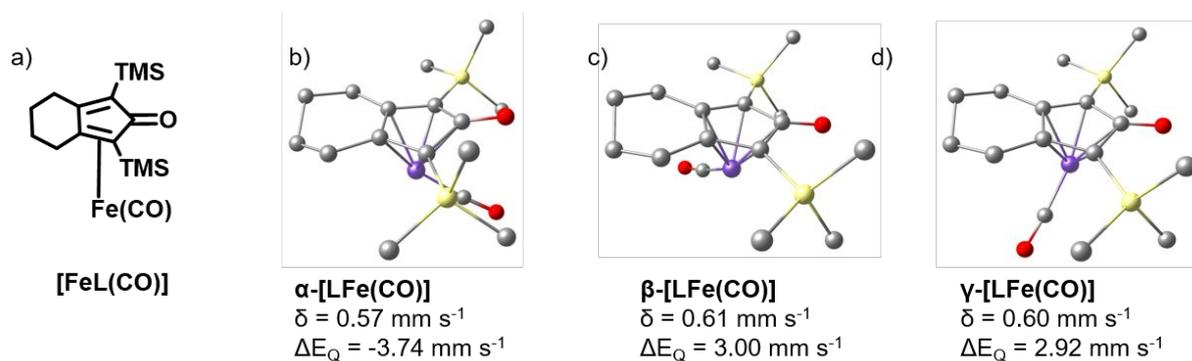


Figure S16. a) Scheme of the complex **[LFe(CO)]**. (b-d) Geometry optimized structures and corresponding calculated Mössbauer nuclear parameters  $\delta$  and  $\Delta E_Q$  expressed in  $\text{mm s}^{-1}$ . H atoms omitted for clarity.

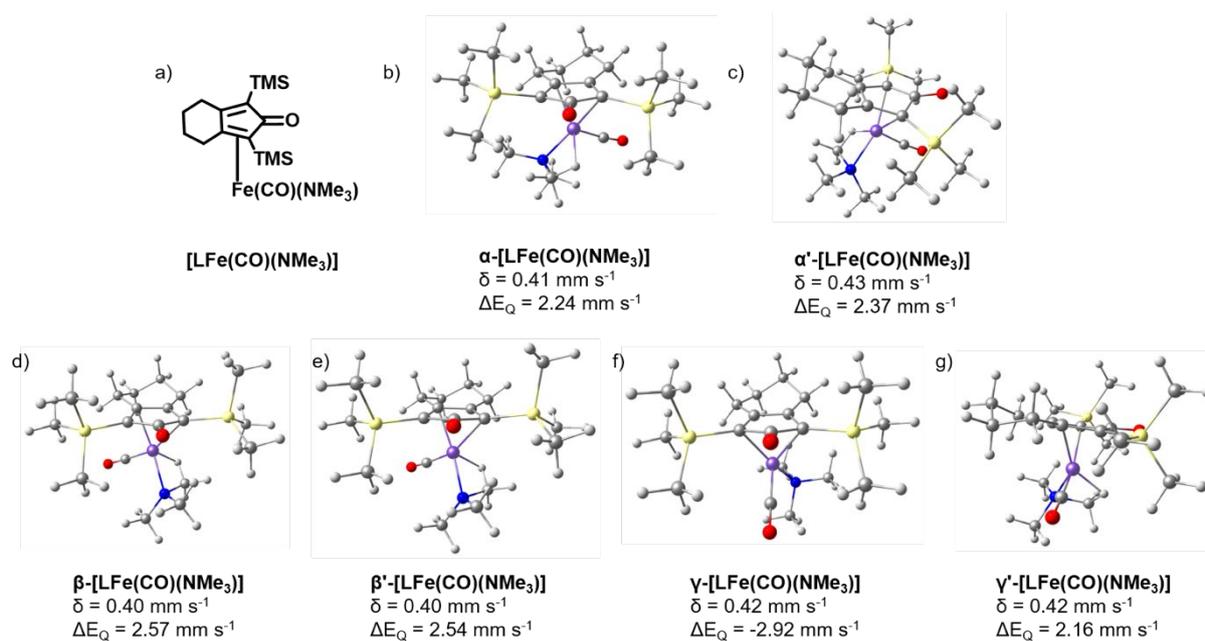


Figure S17. a) Scheme of the complex **[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]**. (b-g) Geometry optimized structures and corresponding calculated Mössbauer nuclear parameters  $\delta$  and  $\Delta E_Q$  expressed in  $\text{mm s}^{-1}$ .

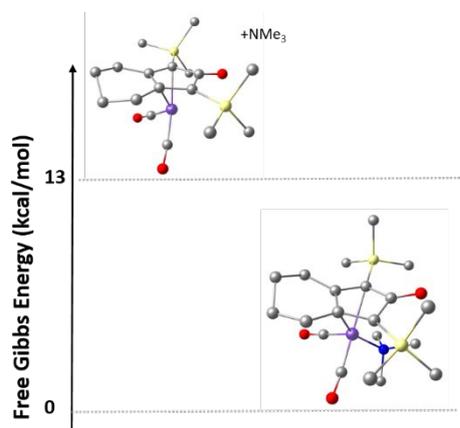


Figure S18. Gibbs free energy NMe<sub>3</sub> coordination pathway calculated for  **$\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>]**.

We calculated the chemical shift for carbon atoms relative to the  $\sigma$  ( $^{13}\text{C}$ ) of tetramethylsilane (TMS) as  $\delta = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma$ . The results obtained for  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  and  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  are represented in Figure S19. The computed chemical shifts are overestimated in both cases but the general trend when comparing  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  to  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  is well reproduced by calculations. Indeed, the computed  $^{13}\text{C}$  values for the coordinated CO ligands are uphill shifted by 9 ppm in  $\alpha$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  as compared to  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  which reproduces the observed experimental shift ( $\delta = 209.2$  ppm and 214.8 ppm for  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  and  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$ , respectively). Moreover, the  $^{13}\text{C}$  chemical shift of the coordinated  $\text{NMe}_3$  are predicted to be 59, 64 and 65 ppm for  $\alpha$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  which compares well to the experimental value of 58 ppm. Note that the difference between theoretical and experimental results can be related to the use of a single conformer/rotamer in the theoretical methodology. However, these results further support the formation of  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$ .

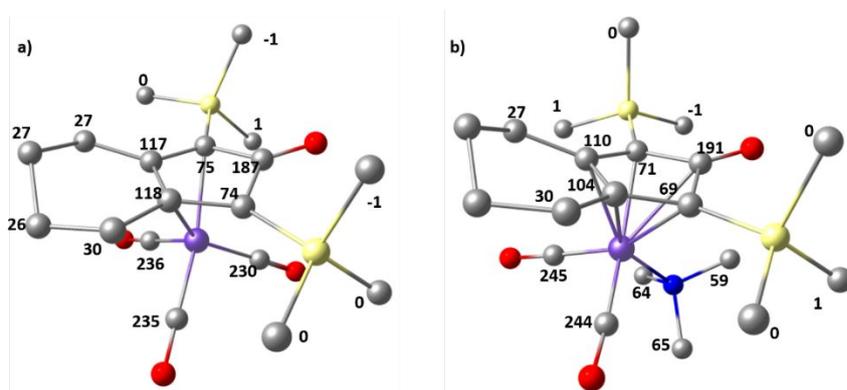


Figure S19. Computed  $^{13}\text{C}$  chemical shift of complexes a)  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  and b)  $\alpha$ - $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$ .

## NMR measurements

NMR spectra were recorded at 400 MHz on a Varian Avance III 400 spectrometer. An inverse gated decoupled methodology in which proton decoupling is only applied during the acquisition period was used to perform quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR. Applying a long relaxation delay ( $D1 = 40$  s) allows quantitative measurement for all carbon atoms of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  (Figure S18). However, it results in long acquisition time to achieve sufficient signal-to-noise ratio. In order to decrease the acquisition time, a 12 s relaxation delay was set up (with  $P1 = 7$   $\mu\text{s}$ ) which allows quantitative measurement for the carbon atoms of the coordinated carbonyl ligands (at 209.2 ppm) and TMS groups (at -0.13 ppm) (Figure S19). The same methodology was applied for the sample of  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  reacted with 2 equivalents of  $\text{Me}_3\text{NO}$  in order to investigate the replacement of CO ligands by  $\text{Me}_3\text{N}$  (Figure S20).

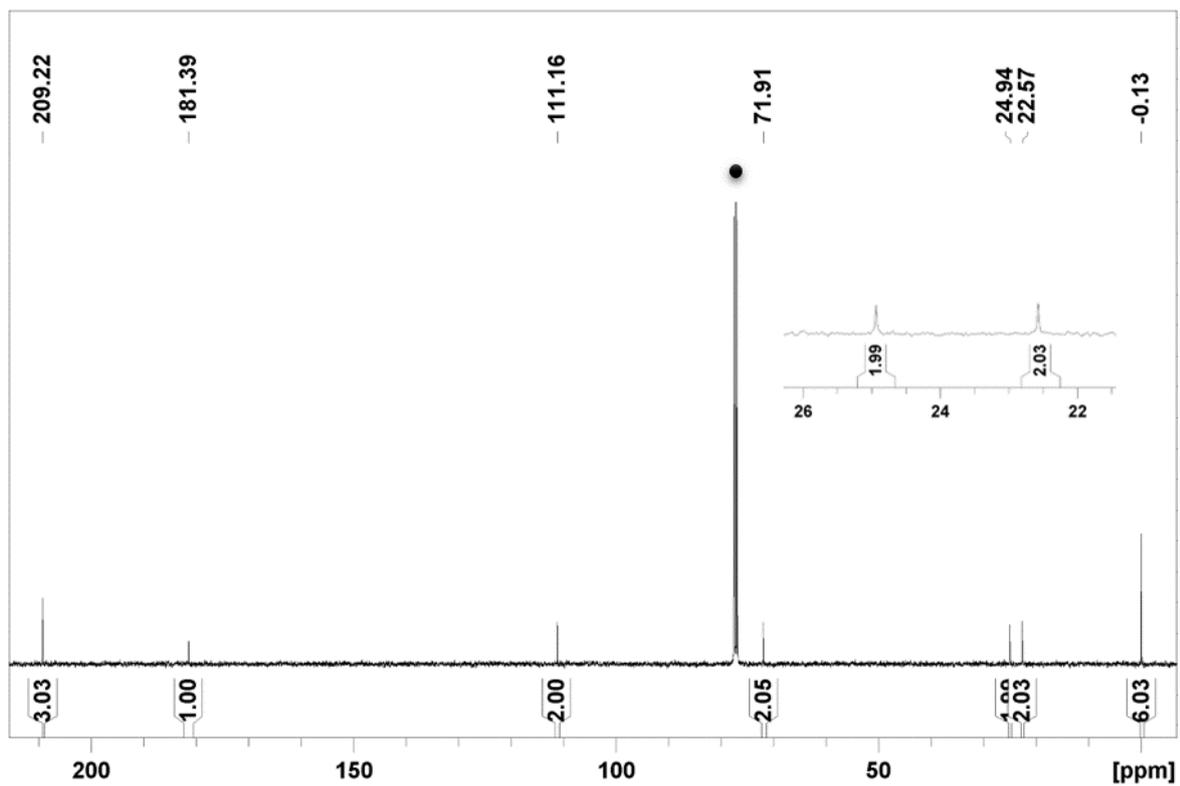


Figure S20. Inverse gated proton decoupled  $^{13}\text{C}$  NMR spectra recorded in  $\text{CDCl}_3$  of complex  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . Measurement parameters:  $D1 = 40$  s,  $P1 = 5$   $\mu\text{s}$ ,  $T = 298$  K. Black dot denotes chloroform solvent resonances.

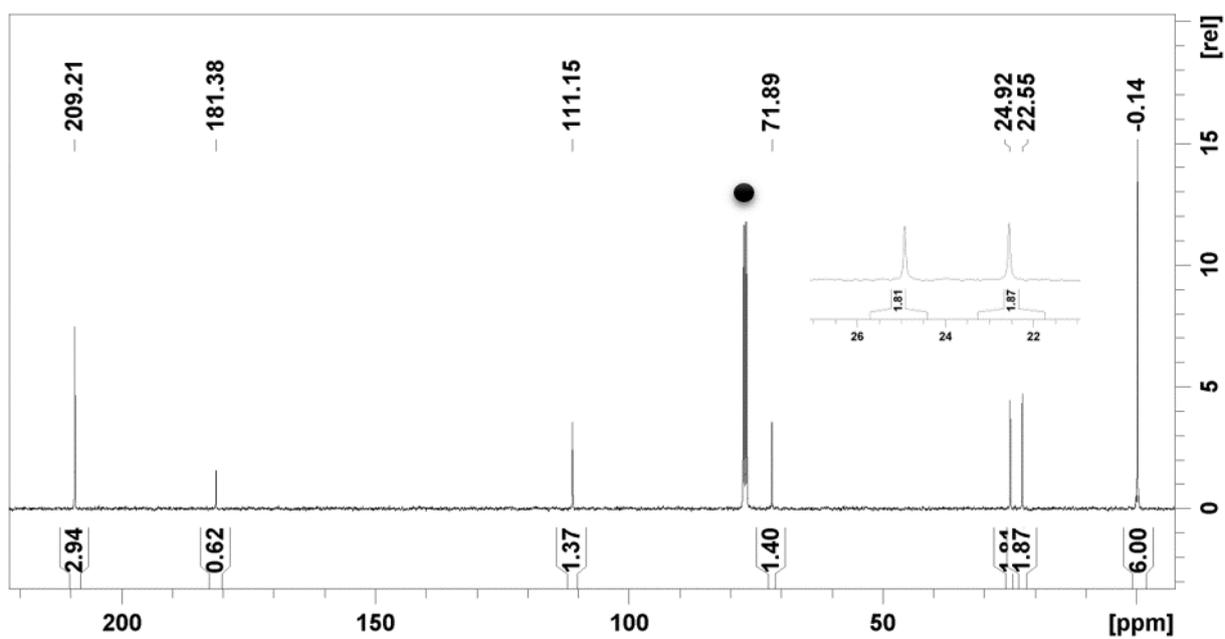


Figure S21. Inverse gated proton decoupled  $^{13}\text{C}$  NMR spectra recorded in  $\text{CDCl}_3$  of complex  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$ . Measurement parameters:  $D1 = 12$  s,  $P1 = 7$   $\mu\text{s}$ ,  $T = 298$  K. Black dot denotes chloroform solvent resonances.

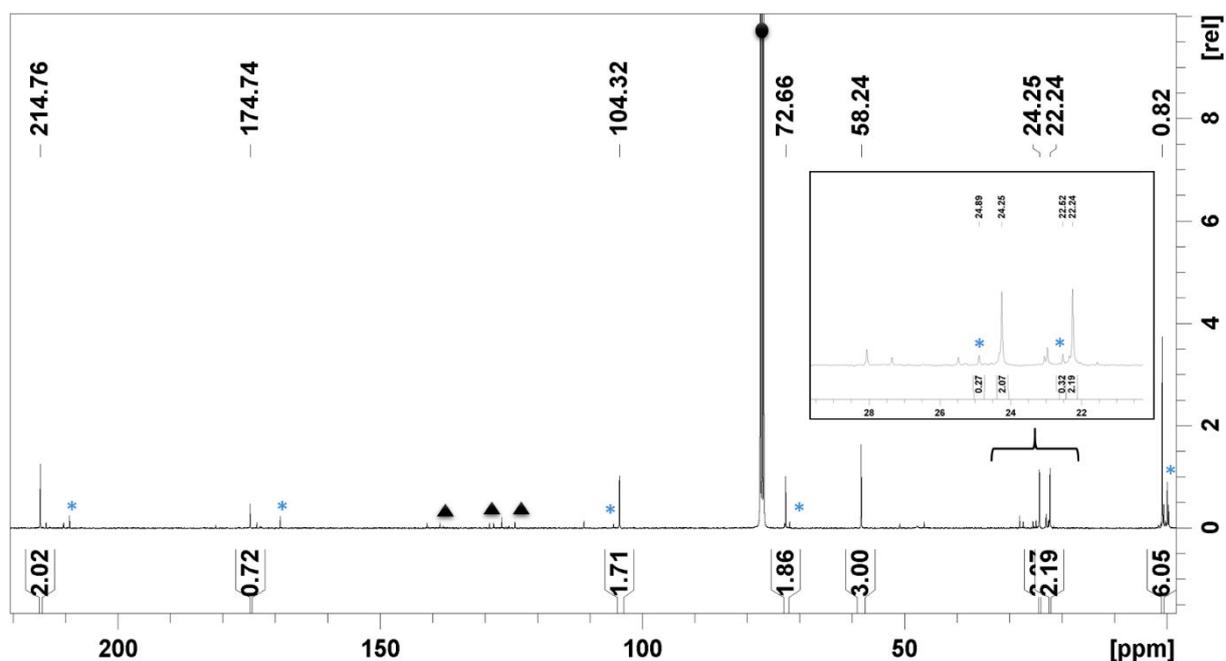


Figure S22. Inverse gated proton decoupled  $^{13}\text{C}$  NMR spectra recorded in  $\text{CDCl}_3$  of complex  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  reacted with 2 equivalents of  $\text{Me}_3\text{NO}$ ; including signal assignment. Measurement parameters:  $D_1 = 12$  s,  $P_1 = 7$   $\mu\text{s}$ ,  $T = 298$  K. Blue stars denote  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  resonances, black triangles and dot denote toluene and chloroform solvent resonances, respectively. In addition to the resonances attributed to  $[\text{LFe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)]$  and  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  other set of signals with minor contribution are observed. These resonances might be due to the fast degradation of the species labeled **4** formed at the NMR time scale and therefore we refrain in attributing them.

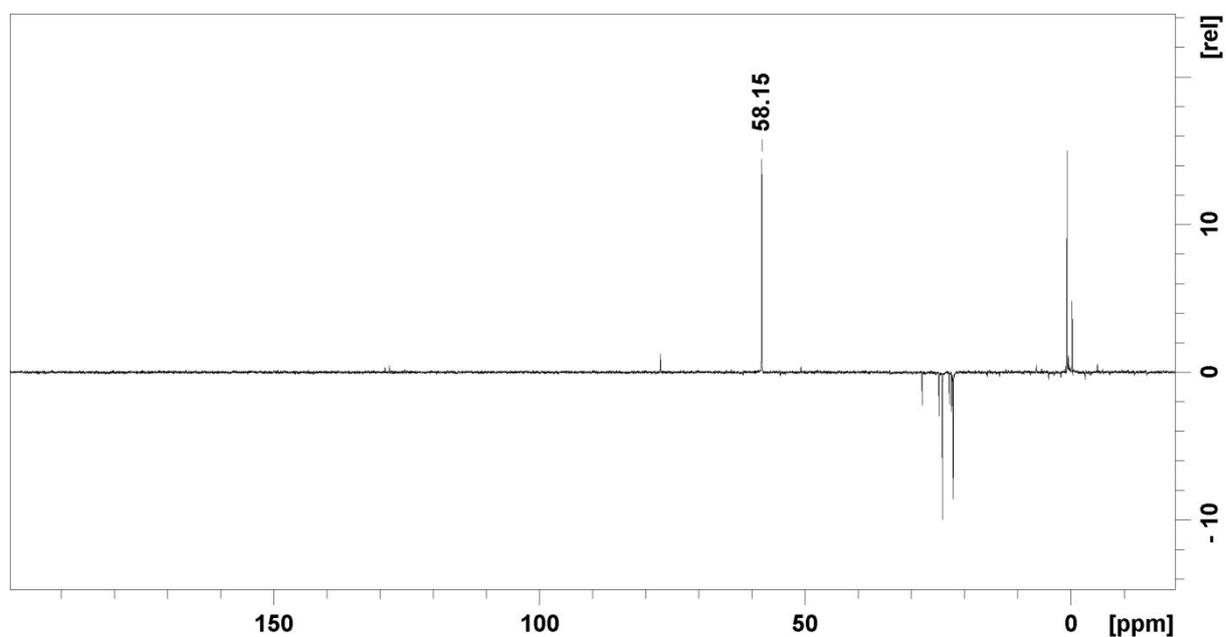


Figure S23. DEPT 135 NMR spectra recorded in  $\text{CDCl}_3$  of complex  $[\text{LFe}(\text{CO})_3]$  reacted with 2 equivalents of  $\text{Me}_3\text{NO}$ .  $T = 298$  K.

## XYZ Coordinates of optimized structures:

### **[LFe(CO)<sub>3</sub>] denoted 1:**

|    |                   |                  |                   |
|----|-------------------|------------------|-------------------|
| Fe | 0.37883463735411  | 3.49672626504899 | -0.16977288766741 |
| O  | 0.26034304573418  | 6.85682580709619 | -0.10924010689449 |
| O  | -1.53562993445603 | 1.42635405220758 | 0.59651795965650  |
| O  | 2.70542501772397  | 1.73996508571791 | -0.31310805102866 |
| Si | -2.68323471581282 | 5.46245393707207 | -0.09136081723441 |
| Si | 3.02876168267338  | 5.66645164010319 | -1.34838284169614 |
| C  | 0.16439422118180  | 5.78085179096176 | -0.71260400794764 |
| C  | 1.26027932918694  | 5.01115523437718 | -1.35692117947607 |
| C  | 0.63535967751629  | 4.00931324756954 | -2.17737093630521 |
| C  | 1.24290754068045  | 3.21978960121589 | -3.30672920848684 |
| H  | 1.82720139735983  | 3.90790585106896 | -3.92199783926619 |
| H  | 1.94751369735692  | 2.47661406826762 | -2.92785325602000 |
| C  | 0.16934449515175  | 2.54007878165521 | -4.16622438679369 |
| H  | -0.27691593939087 | 3.28094936225862 | -4.83847985601320 |
| H  | 0.64090351190151  | 1.78054031821741 | -4.79326853498067 |
| C  | -0.94009776489678 | 1.92804866946674 | -3.31243653426615 |
| H  | -0.50872977349272 | 1.22411140596321 | -2.59207078249127 |
| H  | -1.63734364174281 | 1.36684826846112 | -3.93825472319781 |
| C  | -1.69973149063571 | 3.02672710398862 | -2.56720131234207 |
| H  | -2.26046637743975 | 3.63396521203419 | -3.28846636418204 |
| H  | -2.43453310620729 | 2.60406430396153 | -1.88182233362661 |
| C  | -0.75484835504286 | 3.94314034406737 | -1.84748618469762 |
| C  | -1.04055874113216 | 4.91663343611259 | -0.82867370036867 |
| C  | -2.44801962804324 | 5.78040384789028 | 1.73997997214932  |
| H  | -3.34387485222665 | 6.24564384784592 | 2.16261103640687  |
| H  | -1.59871726088838 | 6.44441823251777 | 1.91505765178712  |
| H  | -2.27023878546482 | 4.84556773840798 | 2.27921185760571  |
| C  | -4.03135090059902 | 4.17661759944345 | -0.31449452890568 |
| H  | -4.93277796147274 | 4.52965681900310 | 0.19765768079466  |
| H  | -3.76132872233475 | 3.21243974676843 | 0.12410560973249  |
| H  | -4.28636989214655 | 4.01784000238854 | -1.36480368981594 |
| C  | -3.16025931781372 | 7.04708594642917 | -0.97943322891731 |
| H  | -4.08516070855459 | 7.45763592686287 | -0.56218477913810 |
| H  | -3.31991977107980 | 6.87041231371198 | -2.04719333829282 |
| H  | -2.37150954739418 | 7.79549508608659 | -0.86961221934884 |
| C  | 4.21110640444907  | 4.55664502761648 | -2.29210531786315 |
| H  | 5.22365633121217  | 4.95758981345638 | -2.17689662625129 |
| H  | 3.98519179577605  | 4.53163390310829 | -3.36076806700105 |
| H  | 4.21643820479225  | 3.53042122472104 | -1.91757936672691 |
| C  | 3.58871174529728  | 5.81494557512765 | 0.43493204966052  |
| H  | 4.54821111999614  | 6.33727499093750 | 0.49777132868120  |
| H  | 3.71270933592296  | 4.82938868227958 | 0.89247223685316  |
| H  | 2.85454995226445  | 6.37517579002681 | 1.01889475698018  |
| C  | 2.97364210463865  | 7.35678877016869 | -2.16135914439617 |
| H  | 3.96977618923001  | 7.80960365936280 | -2.17792025451799 |
| H  | 2.30148580200175  | 8.01903811509808 | -1.61043549643442 |
| H  | 2.61413696106850  | 7.28829306081159 | -3.19259305640552 |
| C  | -0.77412486547377 | 2.23023812682359 | 0.29691364170440  |

|   |                  |                  |                   |
|---|------------------|------------------|-------------------|
| C | 1.77993052860049 | 2.41409740249424 | -0.24330806472784 |
| C | 0.67449156717499 | 4.13001773421273 | 1.47435333259153  |
| O | 0.86208675749611 | 4.51865922950501 | 2.53504290912224  |

**[(HL)FeH(CO)<sub>2</sub>] denoted 2:**

|    |                   |                   |                   |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe | 2.63640135224687  | 1.21289378576395  | 3.19704413311531  |
| C  | 0.61856240933722  | 0.95950700325212  | 2.59118819495071  |
| O  | 0.13466519727642  | 0.76478152887368  | 1.34064000613786  |
| H  | 0.22388112442011  | -0.17000606107164 | 1.09727035228559  |
| C  | 0.97687210165464  | -0.05435813603293 | 3.53426066893652  |
| C  | 1.33484131552374  | 0.67919217374449  | 4.73335275803000  |
| C  | 1.68337991235379  | 0.13685581109111  | 6.08757141873386  |
| H  | 2.33442394413239  | -0.73402113221047 | 6.00541174434824  |
| H  | 0.75612016888065  | -0.20803801919157 | 6.56118325490124  |
| C  | 2.32624831645693  | 1.21725405115568  | 6.96178152776469  |
| H  | 2.41755523420539  | 0.84578632376990  | 7.98503028989637  |
| H  | 3.33805326842390  | 1.42820112697850  | 6.59880273290503  |
| C  | 1.49775035281921  | 2.50179049725227  | 6.93442849130232  |
| H  | 1.89553965237163  | 3.22934671716177  | 7.64571898325891  |
| H  | 0.47447944652127  | 2.26816733942570  | 7.24930649578377  |
| C  | 1.46953882976599  | 3.12497990800910  | 5.53507083103374  |
| H  | 0.67079496319161  | 3.86998531844309  | 5.47700757826146  |
| H  | 2.40464958235957  | 3.65231350682136  | 5.33974561543864  |
| C  | 1.24012976700610  | 2.07523063390643  | 4.47924249210456  |
| C  | 0.83242750306000  | 2.27930540750903  | 3.11176970766878  |
| Si | 0.83089135196098  | -1.90499082092544 | 3.22859365577904  |
| C  | 1.24483562120466  | -2.25211172201687 | 1.42148743364227  |
| H  | 0.44926349574343  | -1.97278978670502 | 0.72018423172196  |
| H  | 1.38094530452204  | -3.33109777876990 | 1.29554986190744  |
| H  | 2.17101309312918  | -1.76195930408480 | 1.11040237701772  |
| C  | -0.95749781173840 | -2.38332005352555 | 3.54039756362419  |
| H  | -1.62670875566687 | -1.77907985386153 | 2.92010436245220  |
| H  | -1.23508490484970 | -2.22159812059255 | 4.58611811859815  |
| H  | -1.13248863061426 | -3.43576932263090 | 3.29663744314522  |
| C  | 1.98763509964569  | -2.89836942662274 | 4.31302233459794  |
| H  | 1.71810821194545  | -2.83498484383140 | 5.36953272078157  |
| H  | 3.02613494431102  | -2.57775066126145 | 4.19856388576774  |
| H  | 1.92504255737343  | -3.94996676397043 | 4.01557617913963  |
| Si | 0.46773083936855  | 3.92347832960317  | 2.27535205953379  |
| C  | -1.21924827331911 | 4.48955796225939  | 2.88431331424623  |
| H  | -1.49086860242180 | 5.44719049382217  | 2.42891643885408  |
| H  | -1.23992339082717 | 4.61540387447247  | 3.97069296817749  |
| H  | -1.98840641434380 | 3.75934380471310  | 2.61526763445250  |
| C  | 1.77856822488983  | 5.19115889791859  | 2.70817404304758  |
| H  | 1.58402283819335  | 6.11301012674686  | 2.15023213097796  |
| H  | 2.77195965962471  | 4.82716325703597  | 2.43308966235369  |
| H  | 1.78769439767814  | 5.43778328878832  | 3.77193106122824  |
| C  | 0.40588292861997  | 3.71702771677502  | 0.41341763756738  |
| H  | 0.19172074836260  | 4.68647640159419  | -0.04836323906990 |
| H  | -0.37467712291880 | 3.01563395330630  | 0.11385076378349  |

|   |                  |                   |                  |
|---|------------------|-------------------|------------------|
| H | 1.35674861337862 | 3.35268041210490  | 0.01593449836494 |
| C | 3.23399658758389 | 1.20178190290988  | 1.56143842103285 |
| O | 3.61662404052457 | 1.21290977348483  | 0.47044157385196 |
| C | 3.98659791016139 | 0.37402226897128  | 3.89807131226234 |
| O | 4.88543691128497 | -0.16489696599512 | 4.38853029424099 |
| H | 3.45533808518597 | 2.44329517563576  | 3.41031098006175 |

**$\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>]:**

|    |                   |                  |                   |
|----|-------------------|------------------|-------------------|
| Fe | 0.35037112620657  | 3.68458444688890 | -0.22208978288899 |
| O  | 0.31976257330879  | 6.62539794797921 | 0.08994638635395  |
| O  | -1.50231754220391 | 1.69552186457423 | 0.82906918540363  |
| O  | 2.69146227797088  | 1.95798223274799 | -0.03885925867091 |
| Si | -2.69883710067983 | 5.51788582439502 | -0.18993684654367 |
| Si | 3.00213929992914  | 5.71468318529763 | -1.43909201978812 |
| C  | 0.15604000639891  | 5.73683102343482 | -0.78137923578243 |
| C  | 1.23669989212402  | 5.05766066688751 | -1.51781561498078 |
| C  | 0.62385610297255  | 3.99860062160904 | -2.25588333649376 |
| C  | 1.25132216797864  | 3.08455685015870 | -3.27100690071887 |
| H  | 1.84924506953061  | 3.69096474075858 | -3.95531027776771 |
| H  | 1.94974433614478  | 2.40282641748610 | -2.77947185176133 |
| C  | 0.20384097071868  | 2.28508938089760 | -4.05573605581231 |
| H  | -0.24003073955661 | 2.92756979576124 | -4.82397005474041 |
| H  | 0.69780536447969  | 1.45978143373644 | -4.57291838115133 |
| C  | -0.91208124625341 | 1.76885155368940 | -3.14865344689923 |
| H  | -0.48558402810192 | 1.16848960476185 | -2.33750489627225 |
| H  | -1.59287625793660 | 1.12395283541675 | -3.70835440659501 |
| C  | -1.69592360314806 | 2.94296903224727 | -2.55961472197532 |
| H  | -2.24426964585590 | 3.45244790032329 | -3.36208325076016 |
| H  | -2.44219630018341 | 2.60173542214041 | -1.84217819679193 |
| C  | -0.77821634741559 | 3.94511024250349 | -1.93239410845650 |
| C  | -1.08788638680286 | 4.97586511164337 | -0.99426113511118 |
| C  | -2.45488028057122 | 5.61849333380960 | 1.66751316095984  |
| H  | -3.35552001544744 | 6.01635705466612 | 2.14599365954246  |
| H  | -1.61601417707612 | 6.27524877606379 | 1.90721484703542  |
| H  | -2.25176515357863 | 4.63423032260769 | 2.09914347513291  |
| C  | -4.09769411686141 | 4.32449370219419 | -0.55894056408393 |
| H  | -5.00834474005059 | 4.69903536916662 | -0.07923337790170 |
| H  | -3.90059875125611 | 3.32738064789369 | -0.15564909100367 |
| H  | -4.29842821061145 | 4.23027695467245 | -1.62884805017911 |
| C  | -3.10335437442188 | 7.22238881046965 | -0.86887134244061 |
| H  | -4.00497670193775 | 7.61983797302794 | -0.39240194757188 |
| H  | -3.27529108634025 | 7.19587483078902 | -1.94888502898699 |
| H  | -2.27981002836128 | 7.91363197033783 | -0.67063573989749 |
| C  | 4.15358774219100  | 4.74899304750556 | -2.56114644522013 |
| H  | 5.16834841201543  | 5.14401347024502 | -2.44710986785606 |
| H  | 3.87590535475911  | 4.84302937051309 | -3.61406246056804 |
| H  | 4.17912030552802  | 3.68623904437626 | -2.30626001995426 |
| C  | 3.61593124859067  | 5.62150691341928 | 0.33269561745716  |
| H  | 4.55650076589642  | 6.17230938376769 | 0.43501812933723  |
| H  | 3.79648854906563  | 4.59160522774675 | 0.65082926362216  |
| H  | 2.88268439680064  | 6.06726967644255 | 1.00905374830267  |
| C  | 2.92530990006749  | 7.51321444325055 | -1.96991156667987 |

|   |                   |                  |                   |
|---|-------------------|------------------|-------------------|
| H | 3.91426372186952  | 7.97674645490782 | -1.90256517897148 |
| H | 2.24298234610175  | 8.06338622095543 | -1.31706000615672 |
| H | 2.56788156317082  | 7.61427583658997 | -2.99904906580082 |
| C | -0.75788234442713 | 2.49708210899259 | 0.46804083492992  |
| C | 1.76997468525962  | 2.64820192025002 | -0.05466877484240 |

**$\beta$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>]:**

|    |                   |                  |                   |
|----|-------------------|------------------|-------------------|
| Fe | 0.41812812996151  | 3.59427816544398 | -0.23605008670068 |
| O  | 0.28585119270338  | 6.85510315744781 | -0.10066752705421 |
| O  | 2.78093132443333  | 1.89280364617381 | -0.34451714716824 |
| Si | -2.67714670710983 | 5.50156183436718 | -0.12703170168553 |
| Si | 3.03696826551538  | 5.66188142370588 | -1.35844763447889 |
| C  | 0.17331611199286  | 5.80281022460824 | -0.74532179417260 |
| C  | 1.26020798672040  | 5.04287848720315 | -1.41640960997369 |
| C  | 0.62245628806515  | 4.04092195643203 | -2.24203775133933 |
| C  | 1.21156152940085  | 3.24053952912217 | -3.37293434200039 |
| H  | 1.72915393132203  | 3.92988598988884 | -4.04509816416074 |
| H  | 1.96942105831696  | 2.54520768160730 | -3.00490473497062 |
| C  | 0.12692807682831  | 2.47856815461230 | -4.14523571244221 |
| H  | -0.38848029957494 | 3.16871298078619 | -4.82224165109396 |
| H  | 0.59603427672113  | 1.71081960323664 | -4.76433481536598 |
| C  | -0.90295722301671 | 1.85983829191164 | -3.20165347445898 |
| H  | -0.39689880302888 | 1.21381212507796 | -2.47543992612436 |
| H  | -1.60429612091968 | 1.23261616637916 | -3.75652423133514 |
| C  | -1.67773620470450 | 2.95516423634132 | -2.46323013402304 |
| H  | -2.36065280316355 | 3.46003970681516 | -3.15797601860180 |
| H  | -2.30313958521722 | 2.52884347347365 | -1.67542154050482 |
| C  | -0.75527094999685 | 3.98762536345204 | -1.88926541771251 |
| C  | -1.04042261141839 | 4.94430906402418 | -0.86100646861933 |
| C  | -2.46778141341029 | 5.85028214343350 | 1.70241905096868  |
| H  | -3.36761139990740 | 6.33201469874840 | 2.09809154928790  |
| H  | -1.61579047482020 | 6.50963250341819 | 1.88102944842768  |
| H  | -2.30898066604174 | 4.92439496831209 | 2.26220764025695  |
| C  | -4.02518320981166 | 4.21225287082544 | -0.33538953921534 |
| H  | -4.93488584368499 | 4.57828481634099 | 0.15271455078131  |
| H  | -3.75506398794057 | 3.26334277677986 | 0.13674303715176  |
| H  | -4.26413191701482 | 4.01855990508589 | -1.38373624530811 |
| C  | -3.15689976752531 | 7.07719916826240 | -1.03227128938994 |
| H  | -4.07843965168696 | 7.49675226878478 | -0.61622532652182 |
| H  | -3.32108813518098 | 6.88836589602421 | -2.09733234182151 |
| H  | -2.36624000950826 | 7.82592948336806 | -0.93561802699842 |
| C  | 4.18621163932134  | 4.60549664559981 | -2.39941189185304 |
| H  | 5.20648244562910  | 4.98740584531158 | -2.28887698214202 |
| H  | 3.92785999822315  | 4.64873000747873 | -3.46029482615914 |
| H  | 4.18731890283124  | 3.55823021027071 | -2.08864906801763 |
| C  | 3.60612078590183  | 5.66649954089567 | 0.42896965728519  |
| H  | 4.57466923419174  | 6.16780591288285 | 0.52109038195840  |
| H  | 3.71253222529113  | 4.65217553241059 | 0.82210688176305  |
| H  | 2.88390948467871  | 6.20006773148025 | 1.05184931894507  |
| C  | 3.01590975150695  | 7.41990125543076 | -2.01432050924008 |
| H  | 4.01746942185540  | 7.85874727406765 | -1.97183527333385 |
| H  | 2.34262193210373  | 8.03139986153274 | -1.40900882627961 |

|   |                  |                  |                   |
|---|------------------|------------------|-------------------|
| H | 2.66943911104774 | 7.45641782369297 | -3.05155384912283 |
| C | 1.82954665279169 | 2.53813586902690 | -0.27447288034083 |
| C | 0.56202938492598 | 4.09733120897691 | 1.46413253757926  |
| O | 0.72442364240270 | 4.47337851944742 | 2.53806870532599  |

**$\gamma$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>]:**

|    |                   |                   |                   |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fe | 0.07682933781670  | -0.00870766508028 | -0.02894974111466 |
| O  | 3.38229250899536  | 0.02330074859951  | -0.01439345416139 |
| O  | -1.73504237744132 | 2.27318332255775  | -0.07883259272983 |
| Si | 2.00422198352711  | 2.68470374531444  | -1.23299144064437 |
| Si | 1.96246693043841  | -3.03230786225161 | 0.17055446649865  |
| C  | 2.30457903645095  | -0.15508463848601 | -0.59432486430873 |
| C  | 1.49129293619779  | -1.40608073433551 | -0.64549427332923 |
| C  | 0.50785181408298  | -1.19281197271261 | -1.66586958857697 |
| C  | -0.47304895746417 | -2.19243596017467 | -2.20577940152495 |
| H  | 0.03840597836172  | -3.14284207587539 | -2.37932648496179 |
| H  | -1.23545059282226 | -2.39695893553595 | -1.44249710003909 |
| C  | -1.14441552961879 | -1.69495550123124 | -3.48901577934809 |
| H  | -0.43123736297643 | -1.76555448449633 | -4.31731454733524 |
| H  | -1.98561321613129 | -2.34719757209133 | -3.73299256382640 |
| C  | -1.61096271433347 | -0.24590479948078 | -3.34850017083287 |
| H  | -2.30069079803877 | -0.16714875172292 | -2.49964420103955 |
| H  | -2.16010421629399 | 0.06544411260020  | -4.23978966147818 |
| C  | -0.42474290003880 | 0.69544595288745  | -3.12315600268855 |
| H  | 0.17030471460091  | 0.76231118941685  | -4.04235458544644 |
| H  | -0.76965922207026 | 1.70542407501674  | -2.89947683033710 |
| C  | 0.47050719688378  | 0.18072367462528  | -2.03577090204538 |
| C  | 1.46241518863450  | 0.88164669834272  | -1.25086552908189 |
| C  | 2.16845844997034  | 3.21924059593624  | 0.55804832076440  |
| H  | 2.63800314302095  | 4.20515283191015  | 0.62892287575757  |
| H  | 2.78333337778471  | 2.50421296774931  | 1.10967035092381  |
| H  | 1.19053556502685  | 3.27605906023054  | 1.04367937961653  |
| C  | 0.79760250705401  | 3.81353031220449  | -2.12312098563093 |
| H  | 1.16755508030381  | 4.84145246834591  | -2.04651864929567 |
| H  | -0.20171039229474 | 3.78813626810561  | -1.68303881159799 |
| H  | 0.71315702525177  | 3.56981998896771  | -3.18516454048623 |
| C  | 3.67097336241435  | 2.74686227581551  | -2.09423103366263 |
| H  | 4.06603588076615  | 3.76726509181507  | -2.10195279677943 |
| H  | 3.59163522529760  | 2.40365144337218  | -3.13029451482450 |
| H  | 4.38473474266902  | 2.10197816372467  | -1.57599089183814 |
| C  | 0.41894628990137  | -4.03177815637162 | 0.56322359417124  |
| H  | 0.69779040635328  | -4.91100221080400 | 1.15307077141866  |
| H  | -0.09584077499975 | -4.38445979841550 | -0.33312831613343 |
| H  | -0.29100695860552 | -3.44619604429373 | 1.15510745935747  |
| C  | 2.88926712686522  | -2.70601475565307 | 1.76652198529749  |
| H  | 3.25522617974196  | -3.65204903121988 | 2.17834931092032  |
| H  | 2.24054589674971  | -2.24302136042500 | 2.51446474753147  |
| H  | 3.74002010724612  | -2.04383916385698 | 1.59726367265197  |
| C  | 3.05053002995503  | -3.98090119456605 | -1.03077248466420 |
| H  | 3.36392086610697  | -4.93675760781933 | -0.59924629413205 |
| H  | 3.94947204955407  | -3.40870422001739 | -1.27775716209176 |
| H  | 2.51717375095543  | -4.18988891464334 | -1.96300858362687 |

|   |                   |                  |                   |
|---|-------------------|------------------|-------------------|
| C | -1.04590606830940 | 1.35114591005169 | -0.04334180649868 |
| C | 0.61030216118397  | 0.17329080205375 | 1.65550194978742  |
| O | 1.00717058575621  | 0.36163963058635 | 2.71859013477224  |

**$\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>):**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.475713000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.878209000 | 2.215100000  | 0.000000000  |
| 8  | -2.172088000 | -1.926125000 | -0.012674000 |
| 14 | 2.243079000  | 2.869456000  | -0.838327000 |
| 14 | 2.101203000  | -2.985669000 | -0.555194000 |
| 6  | 2.361182000  | -0.028927000 | -0.553060000 |
| 6  | 1.537197000  | -1.222038000 | -0.843714000 |
| 6  | 0.558387000  | -0.799900000 | -1.815665000 |
| 6  | -0.225180000 | -1.659279000 | -2.776208000 |
| 1  | 0.440652000  | -2.434253000 | -3.165416000 |
| 1  | -1.036069000 | -2.185247000 | -2.269646000 |
| 6  | -0.791956000 | -0.829970000 | -3.934692000 |
| 1  | 0.009569000  | -0.602973000 | -4.646446000 |
| 1  | -1.539411000 | -1.421236000 | -4.468748000 |
| 6  | -1.390211000 | 0.486157000  | -3.438899000 |
| 1  | -2.143372000 | 0.283428000  | -2.669089000 |
| 1  | -1.892604000 | 1.010324000  | -4.255310000 |
| 6  | -0.291174000 | 1.378981000  | -2.860073000 |
| 1  | 0.369375000  | 1.708226000  | -3.672244000 |
| 1  | -0.712628000 | 2.282477000  | -2.418609000 |
| 6  | 0.546370000  | 0.625963000  | -1.867838000 |
| 6  | 1.548553000  | 1.132696000  | -0.955945000 |
| 6  | 2.880981000  | 3.257653000  | 0.884870000  |
| 1  | 3.382190000  | 4.231396000  | 0.874165000  |
| 1  | 3.602084000  | 2.507501000  | 1.216508000  |
| 1  | 2.070662000  | 3.312648000  | 1.617428000  |
| 6  | 0.993739000  | 4.196599000  | -1.294563000 |
| 1  | 1.457164000  | 5.175691000  | -1.131068000 |
| 1  | 0.094376000  | 4.147904000  | -0.675473000 |
| 1  | 0.691325000  | 4.143848000  | -2.342908000 |
| 6  | 3.679969000  | 2.936126000  | -2.049890000 |
| 1  | 4.179581000  | 3.909749000  | -2.021164000 |
| 1  | 3.335476000  | 2.760586000  | -3.073683000 |
| 1  | 4.415491000  | 2.165792000  | -1.801794000 |
| 6  | 0.643393000  | -4.163952000 | -0.428915000 |
| 1  | 1.018905000  | -5.183003000 | -0.288132000 |
| 1  | 0.019512000  | -4.158104000 | -1.325335000 |
| 1  | 0.005388000  | -3.923229000 | 0.425611000  |
| 6  | 3.135072000  | -3.151166000 | 1.003718000  |
| 1  | 3.594753000  | -4.145014000 | 1.023825000  |
| 1  | 2.540985000  | -3.047818000 | 1.914947000  |
| 1  | 3.927835000  | -2.400885000 | 1.024566000  |
| 6  | 3.173327000  | -3.451411000 | -2.031224000 |
| 1  | 3.514947000  | -4.488938000 | -1.960238000 |
| 1  | 4.056187000  | -2.806056000 | -2.072641000 |
| 1  | 2.631769000  | -3.336521000 | -2.974466000 |

|   |              |              |             |
|---|--------------|--------------|-------------|
| 6 | -1.124541000 | 1.342213000  | 0.063171000 |
| 6 | -1.295986000 | -1.175854000 | 0.056247000 |
| 7 | 0.409666000  | -0.078882000 | 2.084665000 |
| 6 | -0.029295000 | -1.380697000 | 2.647247000 |
| 1 | 0.453828000  | -2.187466000 | 2.101701000 |
| 1 | 0.249806000  | -1.437195000 | 3.705555000 |
| 1 | -1.109656000 | -1.475171000 | 2.558268000 |
| 6 | 1.841014000  | 0.074260000  | 2.424166000 |
| 1 | 2.203149000  | 1.024898000  | 2.047419000 |
| 1 | 1.959074000  | 0.033631000  | 3.513296000 |
| 1 | 2.414897000  | -0.721442000 | 1.962322000 |
| 6 | -0.328767000 | 0.988237000  | 2.805714000 |
| 1 | -1.396870000 | 0.878265000  | 2.626969000 |
| 1 | -0.132899000 | 0.908170000  | 3.880870000 |
| 1 | 0.006830000  | 1.960927000  | 2.450474000 |

**$\beta$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>):**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.324580000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 1.255436000  | 2.631012000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.653497000 | 0.302432000  | 2.370700000  |
| 14 | 2.282780000  | -0.674253000 | -2.917260000 |
| 14 | 2.029307000  | -0.753362000 | 2.851765000  |
| 6  | 2.244768000  | -0.617910000 | -0.044227000 |
| 6  | 1.429501000  | -1.065836000 | 1.101185000  |
| 6  | 0.433599000  | -1.968609000 | 0.578880000  |
| 6  | -0.355823000 | -3.013495000 | 1.326844000  |
| 1  | 0.228186000  | -3.345355000 | 2.186609000  |
| 1  | -1.288900000 | -2.603571000 | 1.722773000  |
| 6  | -0.665955000 | -4.201554000 | 0.410801000  |
| 1  | 0.261127000  | -4.744187000 | 0.193401000  |
| 1  | -1.335059000 | -4.895308000 | 0.925671000  |
| 6  | -1.293317000 | -3.729241000 | -0.899499000 |
| 1  | -2.206224000 | -3.171635000 | -0.669605000 |
| 1  | -1.590624000 | -4.582724000 | -1.513340000 |
| 6  | -0.316752000 | -2.859199000 | -1.700267000 |
| 1  | 0.428548000  | -3.512302000 | -2.170771000 |
| 1  | -0.828453000 | -2.361054000 | -2.527246000 |
| 6  | 0.446909000  | -1.890890000 | -0.841875000 |
| 6  | 1.445748000  | -0.946429000 | -1.257390000 |
| 6  | 2.739277000  | 1.134989000  | -3.124097000 |
| 1  | 3.389003000  | 1.264827000  | -3.995569000 |
| 1  | 3.269365000  | 1.488832000  | -2.237363000 |
| 1  | 1.857404000  | 1.764561000  | -3.268756000 |
| 6  | 1.321540000  | -1.230383000 | -4.437791000 |
| 1  | 2.011825000  | -1.177127000 | -5.287538000 |
| 1  | 0.467588000  | -0.595132000 | -4.678365000 |
| 1  | 0.972670000  | -2.263288000 | -4.362880000 |
| 6  | 3.848593000  | -1.720036000 | -2.861109000 |
| 1  | 4.467778000  | -1.537150000 | -3.745227000 |
| 1  | 3.603778000  | -2.786771000 | -2.837142000 |
| 1  | 4.433783000  | -1.481524000 | -1.969963000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | 0.880363000  | -1.443602000 | 4.170109000  |
| 1 | 1.239380000  | -1.108372000 | 5.149248000  |
| 1 | 0.874262000  | -2.536496000 | 4.178623000  |
| 1 | -0.148358000 | -1.095416000 | 4.054826000  |
| 6 | 2.212148000  | 1.098146000  | 3.104353000  |
| 1 | 2.709617000  | 1.316959000  | 4.054530000  |
| 1 | 1.237296000  | 1.593622000  | 3.111765000  |
| 1 | 2.806328000  | 1.528697000  | 2.295006000  |
| 6 | 3.705395000  | -1.587015000 | 3.014955000  |
| 1 | 4.139526000  | -1.408869000 | 4.003849000  |
| 1 | 4.389799000  | -1.194991000 | 2.258488000  |
| 1 | 3.623153000  | -2.668805000 | 2.869791000  |
| 6 | 0.726070000  | 1.606525000  | -0.022799000 |
| 6 | -1.028640000 | 0.195430000  | 1.403946000  |
| 7 | -1.570490000 | 0.550576000  | -1.287132000 |
| 6 | -1.134239000 | 0.580095000  | -2.698366000 |
| 1 | -0.834931000 | -0.418115000 | -2.998403000 |
| 1 | -1.957336000 | 0.918611000  | -3.337132000 |
| 1 | -0.291454000 | 1.260000000  | -2.799090000 |
| 6 | -2.728175000 | -0.370207000 | -1.183508000 |
| 1 | -3.086486000 | -0.391972000 | -0.156482000 |
| 1 | -3.532540000 | -0.026335000 | -1.842959000 |
| 1 | -2.423601000 | -1.366651000 | -1.484740000 |
| 6 | -2.066052000 | 1.911687000  | -0.956085000 |
| 1 | -1.272018000 | 2.637680000  | -1.114866000 |
| 1 | -2.910267000 | 2.157290000  | -1.608788000 |
| 1 | -2.391930000 | 1.945627000  | 0.081463000  |

**y-[LFe(CO)<sub>2</sub>(NMe<sub>3</sub>)]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.344961000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.682794000 | 2.365123000  | 0.000000000  |
| 8  | 1.258206000  | 0.420682000  | 2.596221000  |
| 14 | 2.057941000  | 2.743456000  | -1.077746000 |
| 14 | 2.286574000  | -2.958120000 | -0.256045000 |
| 6  | 2.260770000  | -0.112139000 | -0.599845000 |
| 6  | 1.460071000  | -1.353738000 | -0.785376000 |
| 6  | 0.469562000  | -1.049740000 | -1.780013000 |
| 6  | -0.303223000 | -2.010399000 | -2.642991000 |
| 1  | 0.381199000  | -2.798026000 | -2.969077000 |
| 1  | -1.086026000 | -2.522918000 | -2.079315000 |
| 6  | -0.910507000 | -1.318800000 | -3.873585000 |
| 1  | -0.127278000 | -1.183981000 | -4.627374000 |
| 1  | -1.668942000 | -1.970136000 | -4.314210000 |
| 6  | -1.500298000 | 0.053395000  | -3.544383000 |
| 1  | -2.270431000 | -0.039259000 | -2.773385000 |
| 1  | -1.984133000 | 0.476259000  | -4.428010000 |
| 6  | -0.404365000 | 1.001148000  | -3.057957000 |
| 1  | 0.252715000  | 1.258571000  | -3.898205000 |
| 1  | -0.830050000 | 1.940377000  | -2.702027000 |
| 6  | 0.441929000  | 0.357575000  | -1.999493000 |
| 6  | 1.441456000  | 0.976720000  | -1.164741000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | 2.303741000  | 3.226621000  | 0.719259000  |
| 1 | 2.801436000  | 4.198859000  | 0.791657000  |
| 1 | 2.916967000  | 2.484279000  | 1.235087000  |
| 1 | 1.345888000  | 3.298210000  | 1.242234000  |
| 6 | 0.886870000  | 3.978471000  | -1.872667000 |
| 1 | 1.307500000  | 4.981993000  | -1.745053000 |
| 1 | -0.102277000 | 3.973139000  | -1.409078000 |
| 1 | 0.765112000  | 3.802582000  | -2.944320000 |
| 6 | 3.705060000  | 2.815220000  | -1.984964000 |
| 1 | 4.169179000  | 3.799503000  | -1.865195000 |
| 1 | 3.577045000  | 2.631360000  | -3.056107000 |
| 1 | 4.386969000  | 2.060014000  | -1.586115000 |
| 6 | 1.320565000  | -4.542100000 | -0.578373000 |
| 1 | 2.027288000  | -5.376025000 | -0.505662000 |
| 1 | 0.874215000  | -4.576796000 | -1.575320000 |
| 1 | 0.532306000  | -4.720367000 | 0.155187000  |
| 6 | 2.708586000  | -2.866363000 | 1.571786000  |
| 1 | 3.316588000  | -3.726281000 | 1.871140000  |
| 1 | 1.810842000  | -2.859586000 | 2.195755000  |
| 1 | 3.270532000  | -1.952382000 | 1.773986000  |
| 6 | 3.867949000  | -3.045669000 | -1.273212000 |
| 1 | 4.457112000  | -3.928968000 | -1.007067000 |
| 1 | 4.473407000  | -2.153507000 | -1.098287000 |
| 1 | 3.639702000  | -3.099890000 | -2.342626000 |
| 6 | -1.049975000 | 1.397575000  | 0.013917000  |
| 6 | 0.722256000  | 0.215239000  | 1.595765000  |
| 7 | -1.568559000 | -1.232983000 | 0.682076000  |
| 6 | -2.011051000 | -0.797147000 | 2.032421000  |
| 1 | -2.308321000 | 0.249132000  | 2.003416000  |
| 1 | -2.862466000 | -1.407649000 | 2.351627000  |
| 1 | -1.196114000 | -0.927159000 | 2.740999000  |
| 6 | -2.762096000 | -1.176373000 | -0.197115000 |
| 1 | -2.498683000 | -1.504289000 | -1.197436000 |
| 1 | -3.543204000 | -1.832499000 | 0.201654000  |
| 1 | -3.136020000 | -0.155276000 | -0.235425000 |
| 6 | -1.151013000 | -2.645644000 | 0.797526000  |
| 1 | -0.287265000 | -2.708608000 | 1.454837000  |
| 1 | -1.969600000 | -3.245294000 | 1.210446000  |
| 1 | -0.891703000 | -3.026585000 | -0.184266000 |

**$\alpha$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>):**

|    |           |          |           |
|----|-----------|----------|-----------|
| Fe | 0.275563  | 3.366885 | -0.112377 |
| O  | 0.186657  | 6.484015 | 0.546271  |
| O  | -1.753963 | 1.369729 | 0.462667  |
| O  | 2.334178  | 1.351436 | -0.483990 |
| Si | -2.791855 | 5.481500 | -0.092200 |
| Si | 2.925928  | 5.699762 | -1.275456 |
| C  | 0.089108  | 5.609388 | -0.359880 |
| C  | 1.192781  | 4.994894 | -1.113682 |
| C  | 0.595017  | 4.065478 | -2.040782 |
| C  | 1.250545  | 3.370989 | -3.207463 |
| H  | 1.903013  | 4.083154 | -3.718923 |

|   |           |          |           |
|---|-----------|----------|-----------|
| H | 1.896986  | 2.559985 | -2.865695 |
| C | 0.207129  | 2.821921 | -4.186722 |
| H | -0.210384 | 3.647292 | -4.774369 |
| H | 0.694334  | 2.140773 | -4.888188 |
| C | -0.932961 | 2.121573 | -3.447564 |
| H | -0.524487 | 1.343094 | -2.793352 |
| H | -1.606133 | 1.632679 | -4.155636 |
| C | -1.719636 | 3.133117 | -2.611897 |
| H | -2.264158 | 3.808193 | -3.283693 |
| H | -2.471048 | 2.635225 | -1.997695 |
| C | -0.799242 | 3.967120 | -1.770076 |
| C | -1.125880 | 4.854119 | -0.680102 |
| C | -2.912001 | 5.518755 | 1.779669  |
| H | -3.781983 | 6.111035 | 2.081550  |
| H | -2.022137 | 5.973921 | 2.219970  |
| H | -3.037234 | 4.515782 | 2.196650  |
| C | -4.229075 | 4.471488 | -0.754213 |
| H | -5.157465 | 4.892754 | -0.353461 |
| H | -4.178809 | 3.424851 | -0.441289 |
| H | -4.290737 | 4.502688 | -1.844639 |
| C | -2.922415 | 7.240163 | -0.747732 |
| H | -3.859801 | 7.707304 | -0.429517 |
| H | -2.885945 | 7.260449 | -1.841097 |
| H | -2.091418 | 7.840550 | -0.368215 |
| C | 4.207915  | 4.341205 | -1.471054 |
| H | 5.192372  | 4.793648 | -1.630349 |
| H | 3.997177  | 3.690912 | -2.323004 |
| H | 4.268319  | 3.714164 | -0.577425 |
| C | 3.402140  | 6.798510 | 0.167508  |
| H | 4.340434  | 7.309960 | -0.072962 |
| H | 3.554837  | 6.243748 | 1.095696  |
| H | 2.629518  | 7.547988 | 0.348112  |
| C | 2.884745  | 6.778000 | -2.819682 |
| H | 3.872553  | 7.203140 | -3.023886 |
| H | 2.184600  | 7.607105 | -2.676651 |
| H | 2.565815  | 6.222054 | -3.705151 |
| C | -0.941091 | 2.168304 | 0.276629  |
| C | 1.534163  | 2.162362 | -0.295596 |
| N | 0.752198  | 3.972652 | 1.782470  |
| C | 2.181087  | 3.809587 | 2.133826  |
| H | 2.798846  | 4.207444 | 1.334382  |
| H | 2.405835  | 4.331868 | 3.068464  |
| H | 2.397580  | 2.748861 | 2.258925  |
| C | -0.076292 | 3.430238 | 2.880866  |
| H | 0.093675  | 2.356347 | 2.955374  |
| H | 0.197645  | 3.901810 | 3.829386  |
| H | -1.124969 | 3.618473 | 2.672069  |
| H | 0.567598  | 4.983986 | 1.711461  |

**$\beta$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>):**

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| 26 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 |
| 8  | 3.328525000 | 0.000000000 | 0.000000000 |

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 8  | 1.142826000  | 2.681134000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.744296000 | 0.441800000  | 2.283285000  |
| 14 | 2.100159000  | -0.610293000 | -2.926156000 |
| 14 | 2.037819000  | -0.662777000 | 2.884349000  |
| 6  | 2.244431000  | -0.611807000 | -0.019804000 |
| 6  | 1.434668000  | -1.023772000 | 1.145765000  |
| 6  | 0.433505000  | -1.939237000 | 0.656820000  |
| 6  | -0.383146000 | -2.936793000 | 1.438531000  |
| 1  | 0.229524000  | -3.325017000 | 2.254556000  |
| 1  | -1.252405000 | -2.462634000 | 1.901361000  |
| 6  | -0.839146000 | -4.088077000 | 0.536085000  |
| 1  | 0.022831000  | -4.718059000 | 0.288547000  |
| 1  | -1.553240000 | -4.714360000 | 1.076136000  |
| 6  | -1.457274000 | -3.560927000 | -0.756993000 |
| 1  | -2.287596000 | -2.892410000 | -0.509872000 |
| 1  | -1.873123000 | -4.379653000 | -1.348855000 |
| 6  | -0.411843000 | -2.817727000 | -1.593859000 |
| 1  | 0.265261000  | -3.546786000 | -2.056280000 |
| 1  | -0.887694000 | -2.301917000 | -2.433959000 |
| 6  | 0.435016000  | -1.897056000 | -0.764043000 |
| 6  | 1.432188000  | -0.960934000 | -1.212961000 |
| 6  | 2.623155000  | 1.186894000  | -3.062576000 |
| 1  | 3.185845000  | 1.345067000  | -3.988276000 |
| 1  | 3.258767000  | 1.456024000  | -2.216482000 |
| 1  | 1.767747000  | 1.866798000  | -3.074764000 |
| 6  | 0.853815000  | -0.989460000 | -4.283181000 |
| 1  | 1.296440000  | -0.716257000 | -5.247159000 |
| 1  | -0.075099000 | -0.420090000 | -4.185532000 |
| 1  | 0.599215000  | -2.051192000 | -4.325649000 |
| 6  | 3.605367000  | -1.710314000 | -3.165440000 |
| 1  | 4.081303000  | -1.519557000 | -4.132615000 |
| 1  | 3.330290000  | -2.768723000 | -3.125115000 |
| 1  | 4.339926000  | -1.518320000 | -2.378552000 |
| 6  | 0.870437000  | -1.307403000 | 4.208477000  |
| 1  | 1.220591000  | -0.953141000 | 5.183944000  |
| 1  | 0.846508000  | -2.399518000 | 4.242477000  |
| 1  | -0.151923000 | -0.947583000 | 4.070604000  |
| 6  | 2.217311000  | 1.195573000  | 3.083637000  |
| 1  | 2.710148000  | 1.444283000  | 4.028785000  |
| 1  | 1.239628000  | 1.685681000  | 3.073606000  |
| 1  | 2.811445000  | 1.606013000  | 2.263891000  |
| 6  | 3.711802000  | -1.496071000 | 3.081033000  |
| 1  | 4.128982000  | -1.313258000 | 4.076283000  |
| 1  | 4.410477000  | -1.109137000 | 2.334979000  |
| 1  | 3.629952000  | -2.578451000 | 2.940235000  |
| 6  | 0.664003000  | 1.632370000  | -0.029807000 |
| 6  | -1.091230000 | 0.270684000  | 1.345229000  |
| 7  | -1.415231000 | 0.263935000  | -1.472789000 |
| 6  | -1.319522000 | 1.533961000  | -2.228682000 |
| 1  | -0.310088000 | 1.650104000  | -2.613983000 |
| 1  | -2.031891000 | 1.537113000  | -3.058609000 |
| 1  | -1.548323000 | 2.359779000  | -1.556696000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -2.822938000 | 0.052447000  | -1.057824000 |
| 1 | -3.111263000 | 0.855497000  | -0.381538000 |
| 1 | -3.481705000 | 0.065438000  | -1.930519000 |
| 1 | -2.911790000 | -0.900310000 | -0.542015000 |
| 1 | -1.189693000 | -0.480429000 | -2.128691000 |

**$\gamma$ -[LFe(CO)<sub>2</sub>(NHMe<sub>2</sub>):**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.353251000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 1.136849000  | 2.684889000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.878927000 | 0.412612000  | -2.183268000 |
| 14 | 2.073523000  | -0.557938000 | -2.903880000 |
| 14 | 2.070184000  | -0.688056000 | 2.909773000  |
| 6  | 2.263555000  | -0.599125000 | -0.004183000 |
| 6  | 1.445334000  | -0.986431000 | 1.171214000  |
| 6  | 0.457242000  | -1.915453000 | 0.689065000  |
| 6  | -0.373151000 | -2.883067000 | 1.487956000  |
| 1  | 0.244837000  | -3.298196000 | 2.288149000  |
| 1  | -1.212500000 | -2.386422000 | 1.988138000  |
| 6  | -0.909718000 | -4.014398000 | 0.603356000  |
| 1  | -0.090777000 | -4.703713000 | 0.369933000  |
| 1  | -1.661237000 | -4.581503000 | 1.157402000  |
| 6  | -1.489072000 | -3.477336000 | -0.704647000 |
| 1  | -2.273468000 | -2.745011000 | -0.486155000 |
| 1  | -1.956401000 | -4.284256000 | -1.273923000 |
| 6  | -0.396062000 | -2.822828000 | -1.551287000 |
| 1  | 0.265558000  | -3.601350000 | -1.952020000 |
| 1  | -0.824919000 | -2.309751000 | -2.412974000 |
| 6  | 0.450023000  | -1.893094000 | -0.732963000 |
| 6  | 1.448637000  | -0.957000000 | -1.185405000 |
| 6  | 2.365515000  | 1.290660000  | -3.045074000 |
| 1  | 2.878528000  | 1.529852000  | -3.981930000 |
| 1  | 2.977473000  | 1.646484000  | -2.213170000 |
| 1  | 1.418546000  | 1.837623000  | -3.029028000 |
| 6  | 0.871590000  | -1.079293000 | -4.250123000 |
| 1  | 1.271794000  | -0.761844000 | -5.219095000 |
| 1  | -0.109707000 | -0.613647000 | -4.128189000 |
| 1  | 0.734373000  | -2.162907000 | -4.284925000 |
| 6  | 3.694744000  | -1.482780000 | -3.134485000 |
| 1  | 4.151140000  | -1.240819000 | -4.099683000 |
| 1  | 3.538856000  | -2.565331000 | -3.095657000 |
| 1  | 4.397319000  | -1.210180000 | -2.342825000 |
| 6  | 0.736388000  | -0.931501000 | 4.216221000  |
| 1  | 1.207490000  | -0.842499000 | 5.201315000  |
| 1  | 0.262673000  | -1.914708000 | 4.167668000  |
| 1  | -0.046846000 | -0.169222000 | 4.173869000  |
| 6  | 2.744633000  | 1.056300000  | 3.047504000  |
| 1  | 3.207734000  | 1.214013000  | 4.026764000  |
| 1  | 1.954949000  | 1.802417000  | 2.925726000  |
| 1  | 3.491486000  | 1.226306000  | 2.269917000  |
| 6  | 3.440651000  | -1.942646000 | 3.194416000  |
| 1  | 3.879267000  | -1.842473000 | 4.192038000  |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 4.235035000  | -1.803731000 | 2.455290000  |
| 1 | 3.058179000  | -2.962944000 | 3.090130000  |
| 6 | 0.656908000  | 1.636502000  | 0.029594000  |
| 6 | -1.165117000 | 0.255545000  | -1.287835000 |
| 7 | -1.340024000 | 0.225535000  | 1.540899000  |
| 6 | -2.737392000 | -0.155317000 | 1.231512000  |
| 1 | -2.753151000 | -1.143615000 | 0.778621000  |
| 1 | -3.342011000 | -0.159491000 | 2.142372000  |
| 1 | -3.149718000 | 0.568074000  | 0.530173000  |
| 6 | -1.328543000 | 1.543298000  | 2.216244000  |
| 1 | -1.670946000 | 2.301243000  | 1.513608000  |
| 1 | -1.992541000 | 1.529239000  | 3.085242000  |
| 1 | -0.315554000 | 1.776565000  | 2.535385000  |
| 1 | -0.995847000 | -0.449404000 | 2.221303000  |

**$\alpha$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.312509000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 1.317948000  | 2.577382000  | 0.000000000  |
| 14 | 2.402382000  | -1.282609000 | -2.641194000 |
| 14 | 2.338308000  | -0.503415000 | 2.909921000  |
| 6  | 2.227043000  | -0.620924000 | 0.077846000  |
| 6  | 1.445763000  | -0.875828000 | 1.305163000  |
| 6  | 0.475335000  | -1.874959000 | 0.957048000  |
| 6  | -0.196004000 | -2.829267000 | 1.908261000  |
| 1  | 0.573401000  | -3.193023000 | 2.595954000  |
| 1  | -0.930000000 | -2.333497000 | 2.547650000  |
| 6  | -0.833617000 | -4.027161000 | 1.189622000  |
| 1  | -0.060060000 | -4.777195000 | 0.991550000  |
| 1  | -1.572152000 | -4.496666000 | 1.844390000  |
| 6  | -1.463735000 | -3.630262000 | -0.143775000 |
| 1  | -2.224071000 | -2.859739000 | 0.020358000  |
| 1  | -1.968317000 | -4.488501000 | -0.594931000 |
| 6  | -0.392754000 | -3.100824000 | -1.098481000 |
| 1  | 0.274685000  | -3.926274000 | -1.380524000 |
| 1  | -0.854216000 | -2.764411000 | -2.029050000 |
| 6  | 0.430389000  | -2.023480000 | -0.450856000 |
| 6  | 1.435718000  | -1.162346000 | -1.040122000 |
| 6  | 3.006317000  | 0.407479000  | -3.212165000 |
| 1  | 3.788680000  | 0.291669000  | -3.969767000 |
| 1  | 3.420993000  | 0.944823000  | -2.357110000 |
| 1  | 2.212871000  | 1.018267000  | -3.651363000 |
| 6  | 1.568068000  | -2.137699000 | -4.105398000 |
| 1  | 2.356536000  | -2.388056000 | -4.824074000 |
| 1  | 0.840428000  | -1.514104000 | -4.627794000 |
| 1  | 1.075553000  | -3.071845000 | -3.820876000 |
| 6  | 3.897406000  | -2.356539000 | -2.233534000 |
| 1  | 4.601661000  | -2.383291000 | -3.071540000 |
| 1  | 3.584603000  | -3.385215000 | -2.025703000 |
| 1  | 4.414379000  | -1.967295000 | -1.353589000 |
| 6  | 1.444731000  | -0.967668000 | 4.509881000  |
| 1  | 2.203161000  | -1.069631000 | 5.294071000  |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0.912332000  | -1.919826000 | 4.445598000  |
| 1 | 0.736844000  | -0.204697000 | 4.841363000  |
| 6 | 2.820256000  | 1.312451000  | 3.001731000  |
| 1 | 3.516207000  | 1.483241000  | 3.829963000  |
| 1 | 1.956273000  | 1.964117000  | 3.154748000  |
| 1 | 3.304563000  | 1.602178000  | 2.067336000  |
| 6 | 3.903887000  | -1.551757000 | 2.856860000  |
| 1 | 4.539633000  | -1.354106000 | 3.726210000  |
| 1 | 4.467545000  | -1.328464000 | 1.948407000  |
| 1 | 3.658670000  | -2.619008000 | 2.853225000  |
| 6 | 0.723228000  | 1.575741000  | -0.008915000 |
| 7 | -1.564513000 | 0.538340000  | 1.458998000  |
| 6 | -2.153356000 | 1.883070000  | 1.253468000  |
| 1 | -2.812874000 | 1.881674000  | 0.391350000  |
| 1 | -2.747553000 | 2.158410000  | 2.132769000  |
| 1 | -1.360434000 | 2.614983000  | 1.114517000  |
| 6 | -2.701395000 | -0.398397000 | 1.641087000  |
| 1 | -2.327817000 | -1.396479000 | 1.838877000  |
| 1 | -3.312757000 | -0.070978000 | 2.490183000  |
| 1 | -3.323177000 | -0.421448000 | 0.753850000  |
| 6 | -0.877654000 | 0.610331000  | 2.766517000  |
| 1 | -0.040809000 | 1.299790000  | 2.696992000  |
| 1 | -1.579322000 | 0.959459000  | 3.534599000  |
| 1 | -0.516362000 | -0.374394000 | 3.035674000  |
| 7 | -1.270918000 | 0.433661000  | -1.733005000 |
| 6 | -2.636525000 | -0.136801000 | -1.679944000 |
| 1 | -3.231540000 | 0.391458000  | -0.941942000 |
| 1 | -3.125778000 | -0.024097000 | -2.654492000 |
| 1 | -2.582343000 | -1.193037000 | -1.424423000 |
| 6 | -1.395878000 | 1.888653000  | -2.003030000 |
| 1 | -0.404550000 | 2.304710000  | -2.167190000 |
| 1 | -2.000042000 | 2.039025000  | -2.905509000 |
| 1 | -1.870417000 | 2.401213000  | -1.175180000 |
| 6 | -0.647159000 | -0.108565000 | -2.956107000 |
| 1 | -0.560417000 | -1.184556000 | -2.883850000 |
| 1 | -1.266053000 | 0.145257000  | -3.825645000 |
| 1 | 0.335931000  | 0.333945000  | -3.074444000 |

**$\beta$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:**

|    |              |              |             |
|----|--------------|--------------|-------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000 |
| 8  | 3.359471000  | 0.000000000  | 0.000000000 |
| 8  | -1.946360000 | 2.133331000  | 0.000000000 |
| 14 | 2.462464000  | -2.873125000 | 0.858427000 |
| 14 | 2.084053000  | 2.845055000  | 1.275397000 |
| 6  | 2.268061000  | -0.048307000 | 0.630974000 |
| 6  | 1.462412000  | 1.089884000  | 1.094668000 |
| 6  | 0.432519000  | 0.533852000  | 1.943632000 |
| 6  | -0.407847000 | 1.246403000  | 2.973920000 |
| 1  | 0.044652000  | 2.207355000  | 3.221391000 |
| 1  | -1.410130000 | 1.464685000  | 2.595851000 |
| 6  | -0.528747000 | 0.375251000  | 4.226267000 |
| 1  | 0.459272000  | 0.253259000  | 4.684949000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 1 | -1.172648000 | 0.867552000  | 4.960435000  |
| 6 | -1.099016000 | -0.993313000 | 3.859889000  |
| 1 | -2.089764000 | -0.847085000 | 3.415715000  |
| 1 | -1.243133000 | -1.601966000 | 4.756295000  |
| 6 | -0.182826000 | -1.755714000 | 2.892202000  |
| 1 | 0.641236000  | -2.188910000 | 3.472582000  |
| 1 | -0.714679000 | -2.610282000 | 2.466991000  |
| 6 | 0.468301000  | -0.880200000 | 1.852806000  |
| 6 | 1.510780000  | -1.263797000 | 0.930147000  |
| 6 | 3.219653000  | -3.229183000 | -0.826284000 |
| 1 | 3.855105000  | -4.119094000 | -0.758624000 |
| 1 | 3.832463000  | -2.389870000 | -1.160064000 |
| 1 | 2.456498000  | -3.424299000 | -1.584607000 |
| 6 | 1.520700000  | -4.433587000 | 1.346789000  |
| 1 | 2.265300000  | -5.226698000 | 1.481375000  |
| 1 | 0.825393000  | -4.773208000 | 0.576143000  |
| 1 | 0.970871000  | -4.335942000 | 2.285721000  |
| 6 | 3.848738000  | -2.665958000 | 2.121668000  |
| 1 | 4.532657000  | -3.520808000 | 2.116739000  |
| 1 | 3.434323000  | -2.569854000 | 3.130651000  |
| 1 | 4.418722000  | -1.759272000 | 1.903052000  |
| 6 | 0.713403000  | 4.123523000  | 1.099725000  |
| 1 | 1.112862000  | 5.119012000  | 1.322092000  |
| 1 | -0.125543000 | 3.938751000  | 1.774306000  |
| 1 | 0.318179000  | 4.139836000  | 0.080116000  |
| 6 | 3.480588000  | 3.325386000  | 0.106786000  |
| 1 | 3.991281000  | 4.201195000  | 0.521654000  |
| 1 | 3.129480000  | 3.588616000  | -0.893265000 |
| 1 | 4.202586000  | 2.511592000  | 0.012589000  |
| 6 | 2.821359000  | 2.948229000  | 3.012648000  |
| 1 | 3.181184000  | 3.960160000  | 3.225563000  |
| 1 | 3.672576000  | 2.264252000  | 3.092491000  |
| 1 | 2.104240000  | 2.673312000  | 3.790237000  |
| 6 | -1.178986000 | 1.256341000  | -0.041498000 |
| 7 | 0.677236000  | 0.423708000  | -2.019371000 |
| 6 | -0.333414000 | 0.829143000  | -3.028793000 |
| 1 | -0.976019000 | 1.603971000  | -2.613825000 |
| 1 | 0.183932000  | 1.228865000  | -3.908125000 |
| 1 | -0.931888000 | -0.013789000 | -3.345091000 |
| 6 | 1.602522000  | 1.580437000  | -1.941094000 |
| 1 | 2.434517000  | 1.337417000  | -1.289013000 |
| 1 | 1.980113000  | 1.808092000  | -2.946905000 |
| 1 | 1.052177000  | 2.440775000  | -1.564889000 |
| 6 | 1.441256000  | -0.724464000 | -2.551821000 |
| 1 | 0.783497000  | -1.586595000 | -2.648893000 |
| 1 | 1.856607000  | -0.480434000 | -3.538694000 |
| 1 | 2.248883000  | -0.946292000 | -1.859423000 |
| 7 | -1.453207000 | -1.500407000 | -0.504331000 |
| 6 | -2.127775000 | -1.421462000 | -1.818771000 |
| 1 | -1.425575000 | -1.678167000 | -2.607109000 |
| 1 | -2.948975000 | -2.146784000 | -1.844494000 |
| 1 | -2.528694000 | -0.422585000 | -1.973392000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -0.876151000 | -2.858959000 | -0.424124000 |
| 1 | -0.528303000 | -3.040676000 | 0.584335000  |
| 1 | -1.635290000 | -3.605492000 | -0.687858000 |
| 1 | -0.037092000 | -2.937062000 | -1.111877000 |
| 6 | -2.541747000 | -1.403928000 | 0.500404000  |
| 1 | -3.067532000 | -0.460290000 | 0.370237000  |
| 1 | -3.248006000 | -2.231195000 | 0.359241000  |
| 1 | -2.124253000 | -1.445829000 | 1.497800000  |

**$\gamma$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.498668000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.484264000 | 2.474924000  | 0.000000000  |
| 14 | 2.241660000  | 2.761889000  | -1.057978000 |
| 14 | 2.392277000  | -2.975695000 | -0.540239000 |
| 6  | 2.373528000  | -0.081601000 | -0.541094000 |
| 6  | 1.577969000  | -1.309821000 | -0.764808000 |
| 6  | 0.627469000  | -0.962819000 | -1.787147000 |
| 6  | 0.050378000  | -1.885112000 | -2.832613000 |
| 1  | 0.693975000  | -2.763385000 | -2.915635000 |
| 1  | -0.941625000 | -2.271284000 | -2.588355000 |
| 6  | -0.017036000 | -1.156867000 | -4.180121000 |
| 1  | 1.001973000  | -0.951058000 | -4.526826000 |
| 1  | -0.490640000 | -1.804351000 | -4.923057000 |
| 6  | -0.785456000 | 0.157871000  | -4.054220000 |
| 1  | -1.805211000 | -0.051863000 | -3.719109000 |
| 1  | -0.874595000 | 0.636150000  | -5.033136000 |
| 6  | -0.092087000 | 1.133603000  | -3.089609000 |
| 1  | 0.698144000  | 1.656797000  | -3.641036000 |
| 1  | -0.793266000 | 1.904700000  | -2.761669000 |
| 6  | 0.572666000  | 0.447459000  | -1.926138000 |
| 6  | 1.551032000  | 1.029669000  | -1.018322000 |
| 6  | 2.859207000  | 3.345022000  | 0.620698000  |
| 1  | 3.347796000  | 4.319456000  | 0.512426000  |
| 1  | 3.581868000  | 2.644240000  | 1.044026000  |
| 1  | 2.034610000  | 3.466319000  | 1.329551000  |
| 6  | 1.017129000  | 4.064419000  | -1.647969000 |
| 1  | 1.518123000  | 5.038992000  | -1.626608000 |
| 1  | 0.142565000  | 4.123201000  | -0.996966000 |
| 1  | 0.668772000  | 3.889848000  | -2.668451000 |
| 6  | 3.692641000  | 2.723530000  | -2.260857000 |
| 1  | 4.202085000  | 3.690793000  | -2.319322000 |
| 1  | 3.348488000  | 2.459622000  | -3.266318000 |
| 1  | 4.415470000  | 1.966837000  | -1.943541000 |
| 6  | 1.223366000  | -4.453158000 | -0.512132000 |
| 1  | 1.832658000  | -5.364098000 | -0.511267000 |
| 1  | 0.559124000  | -4.502640000 | -1.378242000 |
| 1  | 0.607211000  | -4.468612000 | 0.390346000  |
| 6  | 3.426322000  | -3.067466000 | 1.027878000  |
| 1  | 4.033376000  | -3.979146000 | 1.008912000  |
| 1  | 2.815891000  | -3.099024000 | 1.933918000  |
| 1  | 4.089188000  | -2.202984000 | 1.091357000  |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | 3.554307000  | -3.167183000 | -2.014911000 |
| 1 | 4.101987000  | -4.114495000 | -1.980415000 |
| 1 | 4.281359000  | -2.349475000 | -2.017086000 |
| 1 | 3.005896000  | -3.125548000 | -2.960787000 |
| 6 | -0.912922000 | 1.458068000  | 0.048856000  |
| 7 | -1.853104000 | -1.141027000 | 0.150422000  |
| 6 | -2.758480000 | -0.841327000 | 1.285608000  |
| 1 | -2.949820000 | 0.229537000  | 1.325520000  |
| 1 | -3.709174000 | -1.366476000 | 1.137430000  |
| 1 | -2.332007000 | -1.175996000 | 2.225462000  |
| 6 | -2.646357000 | -0.775075000 | -1.049812000 |
| 1 | -2.062557000 | -0.933430000 | -1.944563000 |
| 1 | -3.555244000 | -1.387956000 | -1.090084000 |
| 1 | -2.925611000 | 0.274734000  | -0.989220000 |
| 6 | -1.637865000 | -2.603828000 | 0.130834000  |
| 1 | -1.155299000 | -2.912287000 | 1.053569000  |
| 1 | -2.597577000 | -3.126591000 | 0.035901000  |
| 1 | -0.999464000 | -2.865846000 | -0.704276000 |
| 7 | 0.461299000  | -0.088808000 | 2.107467000  |
| 6 | -0.371737000 | 0.845286000  | 2.904332000  |
| 1 | -1.426468000 | 0.635017000  | 2.768335000  |
| 1 | -0.119080000 | 0.748289000  | 3.967223000  |
| 1 | -0.163017000 | 1.863367000  | 2.580347000  |
| 6 | 0.334708000  | -1.447132000 | 2.683494000  |
| 1 | 0.883767000  | -2.145536000 | 2.057994000  |
| 1 | 0.749276000  | -1.459962000 | 3.698924000  |
| 1 | -0.704504000 | -1.751899000 | 2.738835000  |
| 6 | 1.862725000  | 0.314291000  | 2.361498000  |
| 1 | 2.043442000  | 1.288054000  | 1.919260000  |
| 1 | 2.033449000  | 0.355896000  | 3.444975000  |
| 1 | 2.539766000  | -0.402390000 | 1.911309000  |

**$\alpha$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>):**

|    |              |              |             |
|----|--------------|--------------|-------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000 |
| 8  | 3.233148000  | 0.000000000  | 0.000000000 |
| 8  | -1.990204000 | 2.104434000  | 0.000000000 |
| 14 | 2.295741000  | -2.943546000 | 0.696855000 |
| 14 | 1.898881000  | 2.790203000  | 0.841349000 |
| 6  | 2.168187000  | -0.084660000 | 0.659872000 |
| 6  | 1.365583000  | 1.033129000  | 1.176438000 |
| 6  | 0.302586000  | 0.459919000  | 1.960069000 |
| 6  | -0.603975000 | 1.142834000  | 2.951045000 |
| 1  | 0.017831000  | 1.758096000  | 3.607591000 |
| 1  | -1.288532000 | 1.831425000  | 2.452248000 |
| 6  | -1.395833000 | 0.129180000  | 3.789682000 |
| 1  | -0.753767000 | -0.262914000 | 4.586875000 |
| 1  | -2.232826000 | 0.637402000  | 4.274775000 |
| 6  | -1.889100000 | -1.048776000 | 2.947663000 |
| 1  | -2.472323000 | -0.679175000 | 2.097192000 |
| 1  | -2.542612000 | -1.693837000 | 3.540377000 |
| 6  | -0.695610000 | -1.856822000 | 2.434303000 |
| 1  | -0.208123000 | -2.353113000 | 3.283709000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 1 | -1.017033000 | -2.649553000 | 1.755319000  |
| 6 | 0.297859000  | -0.960451000 | 1.761295000  |
| 6 | 1.396952000  | -1.315171000 | 0.910631000  |
| 6 | 2.875581000  | -3.207647000 | -1.074553000 |
| 1 | 3.619304000  | -4.010955000 | -1.099252000 |
| 1 | 3.346373000  | -2.293451000 | -1.444341000 |
| 1 | 2.073078000  | -3.488160000 | -1.761615000 |
| 6 | 1.319492000  | -4.448074000 | 1.268446000  |
| 1 | 1.943621000  | -5.334722000 | 1.111016000  |
| 1 | 0.382535000  | -4.604959000 | 0.729656000  |
| 1 | 1.091575000  | -4.388618000 | 2.336103000  |
| 6 | 3.825065000  | -2.837457000 | 1.790923000  |
| 1 | 4.454972000  | -3.723326000 | 1.659504000  |
| 1 | 3.551785000  | -2.771996000 | 2.848532000  |
| 1 | 4.412938000  | -1.953477000 | 1.531216000  |
| 6 | 0.716223000  | 4.057139000  | 1.567434000  |
| 1 | 1.067779000  | 5.062968000  | 1.313971000  |
| 1 | 0.661745000  | 3.986645000  | 2.657070000  |
| 1 | -0.293875000 | 3.943565000  | 1.166382000  |
| 6 | 2.008861000  | 3.037914000  | -1.020659000 |
| 1 | 2.484998000  | 3.992743000  | -1.266829000 |
| 1 | 1.017546000  | 3.022049000  | -1.483079000 |
| 1 | 2.603841000  | 2.231990000  | -1.459063000 |
| 6 | 3.611538000  | 3.015570000  | 1.583690000  |
| 1 | 4.034849000  | 3.993869000  | 1.334172000  |
| 1 | 4.274036000  | 2.240504000  | 1.188995000  |
| 1 | 3.589572000  | 2.919032000  | 2.673812000  |
| 6 | -1.207995000 | 1.245418000  | -0.060048000 |
| 7 | -0.861565000 | -1.198112000 | -1.345488000 |
| 6 | -0.819570000 | -2.662048000 | -1.201265000 |
| 1 | -1.618498000 | -2.965463000 | -0.526889000 |
| 1 | -0.961111000 | -3.145861000 | -2.172302000 |
| 1 | 0.137202000  | -2.949454000 | -0.782733000 |
| 6 | -2.166591000 | -0.810914000 | -1.928232000 |
| 1 | -2.162723000 | 0.250501000  | -2.162852000 |
| 1 | -2.347096000 | -1.384059000 | -2.842788000 |
| 1 | -2.949571000 | -1.024215000 | -1.202604000 |
| 6 | 0.271952000  | -0.649149000 | -2.106183000 |
| 1 | 1.076980000  | -1.368531000 | -2.208573000 |
| 1 | -0.031454000 | -0.252819000 | -3.074861000 |
| 1 | 0.700729000  | 0.283547000  | -1.581500000 |

$\alpha'$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]:

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.291002000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 1.239918000  | 2.625081000  | 0.000000000  |
| 14 | 1.946043000  | -0.722625000 | -2.856627000 |
| 14 | 1.785456000  | -0.419913000 | 2.993521000  |
| 6  | 2.203104000  | -0.609270000 | 0.045940000  |
| 6  | 1.381404000  | -0.916206000 | 1.240630000  |
| 6  | 0.394498000  | -1.875140000 | 0.818393000  |
| 6  | -0.460974000 | -2.772702000 | 1.673908000  |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0.049057000  | -2.970888000 | 2.619376000  |
| 1 | -1.411692000 | -2.293517000 | 1.931019000  |
| 6 | -0.737012000 | -4.085415000 | 0.934080000  |
| 1 | 0.200698000  | -4.642807000 | 0.829040000  |
| 1 | -1.419870000 | -4.704775000 | 1.521121000  |
| 6 | -1.325586000 | -3.811707000 | -0.449067000 |
| 1 | -2.257989000 | -3.250913000 | -0.320057000 |
| 1 | -1.593550000 | -4.748101000 | -0.944709000 |
| 6 | -0.348362000 | -3.034469000 | -1.340855000 |
| 1 | 0.407033000  | -3.731805000 | -1.724871000 |
| 1 | -0.857509000 | -2.637837000 | -2.220242000 |
| 6 | 0.395714000  | -1.964101000 | -0.594651000 |
| 6 | 1.379341000  | -1.045548000 | -1.110898000 |
| 6 | 2.313138000  | 1.105249000  | -3.082227000 |
| 1 | 2.796755000  | 1.285474000  | -4.047794000 |
| 1 | 2.970737000  | 1.463839000  | -2.287535000 |
| 1 | 1.391789000  | 1.693365000  | -3.049777000 |
| 6 | 0.664247000  | -1.210820000 | -4.143829000 |
| 1 | 1.045851000  | -0.949087000 | -5.136814000 |
| 1 | -0.275946000 | -0.670638000 | -4.003461000 |
| 1 | 0.446895000  | -2.281457000 | -4.142041000 |
| 6 | 3.515045000  | -1.721863000 | -3.150964000 |
| 1 | 3.938681000  | -1.513721000 | -4.138871000 |
| 1 | 3.315653000  | -2.796255000 | -3.088198000 |
| 1 | 4.264712000  | -1.470424000 | -2.395647000 |
| 6 | 0.205239000  | -0.136483000 | 3.979588000  |
| 1 | 0.453221000  | 0.184611000  | 4.996785000  |
| 1 | -0.410481000 | -1.036420000 | 4.052828000  |
| 1 | -0.400482000 | 0.651691000  | 3.522532000  |
| 6 | 2.785392000  | 1.166446000  | 3.004722000  |
| 1 | 3.113123000  | 1.408925000  | 4.020792000  |
| 1 | 2.185767000  | 2.000698000  | 2.630952000  |
| 1 | 3.660694000  | 1.069630000  | 2.359860000  |
| 6 | 2.777156000  | -1.813152000 | 3.784622000  |
| 1 | 3.057293000  | -1.576354000 | 4.816009000  |
| 1 | 3.694978000  | -1.997816000 | 3.217490000  |
| 1 | 2.202259000  | -2.744283000 | 3.797191000  |
| 6 | 0.683009000  | 1.605961000  | -0.012976000 |
| 7 | -1.748433000 | 0.421670000  | -0.883057000 |
| 6 | -1.912828000 | 1.761971000  | -1.489149000 |
| 1 | -1.382763000 | 1.779735000  | -2.439960000 |
| 1 | -2.974571000 | 1.967556000  | -1.658154000 |
| 1 | -1.495178000 | 2.515135000  | -0.826884000 |
| 6 | -2.503979000 | -0.558684000 | -1.684269000 |
| 1 | -2.468061000 | -1.528402000 | -1.200846000 |
| 1 | -3.545441000 | -0.238515000 | -1.782502000 |
| 1 | -2.054352000 | -0.623016000 | -2.672722000 |
| 6 | -2.090821000 | 0.382077000  | 0.539919000  |
| 1 | -2.589033000 | 1.288918000  | 0.880050000  |
| 1 | -2.672705000 | -0.499237000 | 0.794739000  |
| 1 | -1.141546000 | 0.370546000  | 1.213586000  |

**$\beta$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.289588000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | -2.041481000 | 2.058081000  | 0.000000000  |
| 14 | 1.931888000  | 2.783635000  | -0.919629000 |
| 14 | 2.047902000  | -3.063262000 | -0.572278000 |
| 6  | 2.205933000  | -0.102069000 | -0.625831000 |
| 6  | 1.415440000  | -1.321005000 | -0.842176000 |
| 6  | 0.340825000  | -0.975875000 | -1.749095000 |
| 6  | -0.580895000 | -1.904975000 | -2.498766000 |
| 1  | -0.009698000 | -2.767128000 | -2.853940000 |
| 1  | -1.352520000 | -2.302417000 | -1.833201000 |
| 6  | -1.232258000 | -1.197659000 | -3.692351000 |
| 1  | -0.492959000 | -1.094373000 | -4.495213000 |
| 1  | -2.045178000 | -1.815381000 | -4.082488000 |
| 6  | -1.740203000 | 0.193266000  | -3.313838000 |
| 1  | -2.430350000 | 0.112583000  | -2.466613000 |
| 1  | -2.295050000 | 0.637229000  | -4.144248000 |
| 6  | -0.571258000 | 1.104348000  | -2.933809000 |
| 1  | 0.016762000  | 1.334333000  | -3.831684000 |
| 1  | -0.933103000 | 2.058328000  | -2.549191000 |
| 6  | 0.342098000  | 0.431515000  | -1.952246000 |
| 6  | 1.387598000  | 1.013082000  | -1.139378000 |
| 6  | 2.093968000  | 3.144886000  | 0.916075000  |
| 1  | 2.574322000  | 4.112531000  | 1.091668000  |
| 1  | 2.689962000  | 2.368712000  | 1.401631000  |
| 1  | 1.108708000  | 3.166082000  | 1.389637000  |
| 6  | 0.717782000  | 4.017756000  | -1.654677000 |
| 1  | 1.074579000  | 5.030493000  | -1.436981000 |
| 1  | -0.278717000 | 3.917503000  | -1.216409000 |
| 1  | 0.626956000  | 3.920811000  | -2.739411000 |
| 6  | 3.609977000  | 2.996067000  | -1.744477000 |
| 1  | 4.003798000  | 4.003969000  | -1.578076000 |
| 1  | 3.550235000  | 2.829139000  | -2.824277000 |
| 1  | 4.317161000  | 2.274882000  | -1.326469000 |
| 6  | 0.658656000  | -4.325628000 | -0.412901000 |
| 1  | 1.094359000  | -5.283399000 | -0.108156000 |
| 1  | 0.124354000  | -4.484780000 | -1.351849000 |
| 1  | -0.077313000 | -4.044776000 | 0.345181000  |
| 6  | 3.142665000  | -3.259147000 | 0.942815000  |
| 1  | 3.671664000  | -4.215284000 | 0.867087000  |
| 1  | 2.564588000  | -3.279298000 | 1.870535000  |
| 1  | 3.880177000  | -2.457032000 | 1.011556000  |
| 6  | 3.069970000  | -3.461309000 | -2.104240000 |
| 1  | 3.435939000  | -4.492737000 | -2.087776000 |
| 1  | 3.935673000  | -2.794525000 | -2.164644000 |
| 1  | 2.478741000  | -3.322636000 | -3.014366000 |
| 6  | -1.244411000 | 1.211532000  | 0.009704000  |
| 7  | 0.265181000  | -0.139952000 | 1.982505000  |
| 6  | -0.569066000 | -1.299297000 | 1.666604000  |
| 1  | -0.007188000 | -2.225579000 | 1.714177000  |
| 1  | -1.465796000 | -1.349604000 | 2.283248000  |

|   |              |              |             |
|---|--------------|--------------|-------------|
| 1 | -1.030511000 | -1.234793000 | 0.595142000 |
| 6 | 1.590605000  | -0.482261000 | 2.528675000 |
| 1 | 2.137073000  | 0.444215000  | 2.689149000 |
| 1 | 1.479226000  | -1.010208000 | 3.481025000 |
| 1 | 2.137222000  | -1.082341000 | 1.811117000 |
| 6 | -0.407734000 | 0.808744000  | 2.894905000 |
| 1 | -1.417117000 | 1.008501000  | 2.543789000 |
| 1 | -0.448827000 | 0.383353000  | 3.902663000 |
| 1 | 0.160477000  | 1.735952000  | 2.914783000 |

**$\beta'$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.282361000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | -2.106284000 | 1.991048000  | 0.000000000  |
| 14 | 1.921914000  | 2.816877000  | -0.798583000 |
| 14 | 2.050975000  | -3.037299000 | -0.711441000 |
| 6  | 2.199731000  | -0.076300000 | -0.631062000 |
| 6  | 1.409289000  | -1.286898000 | -0.897241000 |
| 6  | 0.333813000  | -0.906188000 | -1.787865000 |
| 6  | -0.591218000 | -1.805025000 | -2.569504000 |
| 1  | -0.021691000 | -2.653111000 | -2.959435000 |
| 1  | -1.360973000 | -2.227598000 | -1.917407000 |
| 6  | -1.245506000 | -1.051483000 | -3.732882000 |
| 1  | -0.508149000 | -0.918064000 | -4.533015000 |
| 1  | -2.060011000 | -1.653011000 | -4.144426000 |
| 6  | -1.751328000 | 0.323971000  | -3.299067000 |
| 1  | -2.437980000 | 0.210805000  | -2.452840000 |
| 1  | -2.309546000 | 0.799742000  | -4.109326000 |
| 6  | -0.580882000 | 1.219517000  | -2.887541000 |
| 1  | 0.004676000  | 1.485086000  | -3.777110000 |
| 1  | -0.941974000 | 2.157116000  | -2.464066000 |
| 6  | 0.334481000  | 0.507879000  | -1.935672000 |
| 6  | 1.382886000  | 1.057457000  | -1.103445000 |
| 6  | 2.097067000  | 3.086285000  | 1.051495000  |
| 1  | 2.576843000  | 4.045042000  | 1.271679000  |
| 1  | 2.697509000  | 2.287409000  | 1.492823000  |
| 1  | 1.115182000  | 3.081852000  | 1.532510000  |
| 6  | 0.699616000  | 4.082259000  | -1.462844000 |
| 1  | 1.054039000  | 5.084305000  | -1.197368000 |
| 1  | -0.293864000 | 3.956348000  | -1.024084000 |
| 1  | 0.601996000  | 4.038608000  | -2.550472000 |
| 6  | 3.594511000  | 3.076527000  | -1.621918000 |
| 1  | 3.996316000  | 4.068236000  | -1.389985000 |
| 1  | 3.525928000  | 2.984848000  | -2.710167000 |
| 1  | 4.300393000  | 2.324676000  | -1.259208000 |
| 6  | 0.669801000  | -4.310948000 | -0.575799000 |
| 1  | 1.113763000  | -5.282732000 | -0.334113000 |
| 1  | 0.107978000  | -4.421141000 | -1.505774000 |
| 1  | -0.044086000 | -4.070966000 | 0.216654000  |
| 6  | 3.188813000  | -3.292106000 | 0.762615000  |
| 1  | 3.740844000  | -4.226773000 | 0.616271000  |
| 1  | 2.636912000  | -3.383240000 | 1.701975000  |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 3.905770000  | -2.474401000 | 0.859291000  |
| 6 | 3.038381000  | -3.366396000 | -2.282315000 |
| 1 | 3.412534000  | -4.394616000 | -2.312747000 |
| 1 | 3.897439000  | -2.690604000 | -2.337203000 |
| 1 | 2.425594000  | -3.198810000 | -3.173010000 |
| 6 | -1.252145000 | 1.203960000  | 0.052889000  |
| 7 | 0.255470000  | -0.240895000 | 1.971894000  |
| 6 | -0.607973000 | -1.362250000 | 1.600798000  |
| 1 | -0.077849000 | -2.307833000 | 1.626029000  |
| 1 | -1.517536000 | -1.403338000 | 2.198744000  |
| 1 | -1.047055000 | -1.248195000 | 0.524104000  |
| 6 | 1.572598000  | -0.642077000 | 2.497097000  |
| 1 | 2.149218000  | 0.260965000  | 2.683995000  |
| 1 | 1.451048000  | -1.198599000 | 3.431788000  |
| 1 | 2.095015000  | -1.233835000 | 1.755476000  |
| 6 | -0.392342000 | 0.679940000  | 2.929754000  |
| 1 | -1.397293000 | 0.919787000  | 2.590754000  |
| 1 | -0.441417000 | 0.209702000  | 3.917021000  |
| 1 | 0.197876000  | 1.591461000  | 2.990239000  |

**$\gamma$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.252792000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 1.258301000  | 2.613855000  | 0.000000000  |
| 14 | 1.950888000  | -0.457494000 | -2.946048000 |
| 14 | 2.039979000  | -0.775366000 | 2.835038000  |
| 6  | 2.170777000  | -0.620499000 | -0.041496000 |
| 6  | 1.345610000  | -1.060494000 | 1.118237000  |
| 6  | 0.358664000  | -1.975719000 | 0.595446000  |
| 6  | -0.420778000 | -3.042463000 | 1.318943000  |
| 1  | 0.206997000  | -3.458519000 | 2.110478000  |
| 1  | -1.309369000 | -2.646164000 | 1.820388000  |
| 6  | -0.838075000 | -4.153323000 | 0.347116000  |
| 1  | 0.051420000  | -4.719337000 | 0.048409000  |
| 1  | -1.510969000 | -4.849538000 | 0.853943000  |
| 6  | -1.507650000 | -3.579943000 | -0.901774000 |
| 1  | -2.392883000 | -3.010470000 | -0.608137000 |
| 1  | -1.861179000 | -4.387119000 | -1.548004000 |
| 6  | -0.543724000 | -2.688156000 | -1.696261000 |
| 1  | 0.091833000  | -3.316872000 | -2.331491000 |
| 1  | -1.098206000 | -2.039763000 | -2.381577000 |
| 6  | 0.365721000  | -1.879726000 | -0.817614000 |
| 6  | 1.361480000  | -0.932147000 | -1.240112000 |
| 6  | 2.366864000  | 1.372140000  | -3.019696000 |
| 1  | 2.874371000  | 1.607775000  | -3.960911000 |
| 1  | 3.018346000  | 1.654756000  | -2.190303000 |
| 1  | 1.460374000  | 1.981052000  | -2.962068000 |
| 6  | 0.662348000  | -0.802519000 | -4.272038000 |
| 1  | 1.032908000  | -0.428503000 | -5.232667000 |
| 1  | -0.280818000 | -0.290150000 | -4.059364000 |
| 1  | 0.451635000  | -1.868345000 | -4.387539000 |
| 6  | 3.497891000  | -1.465012000 | -3.312513000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 3.933003000  | -1.188100000 | -4.278245000 |
| 1 | 3.272669000  | -2.535851000 | -3.336847000 |
| 1 | 4.249550000  | -1.293808000 | -2.536704000 |
| 6 | 0.977581000  | -1.425094000 | 4.245923000  |
| 1 | 1.555896000  | -1.329872000 | 5.171548000  |
| 1 | 0.715971000  | -2.479508000 | 4.127309000  |
| 1 | 0.054369000  | -0.858704000 | 4.379333000  |
| 6 | 2.322328000  | 1.064772000  | 3.087422000  |
| 1 | 2.870446000  | 1.254447000  | 4.015971000  |
| 1 | 1.375768000  | 1.609706000  | 3.137467000  |
| 1 | 2.898670000  | 1.466270000  | 2.251168000  |
| 6 | 3.686232000  | -1.687483000 | 2.887940000  |
| 1 | 4.186202000  | -1.547587000 | 3.851533000  |
| 1 | 4.340086000  | -1.314279000 | 2.096087000  |
| 1 | 3.542223000  | -2.761555000 | 2.732480000  |
| 6 | 0.679929000  | 1.607013000  | -0.015127000 |
| 7 | -1.733689000 | 0.438363000  | 1.015526000  |
| 6 | -2.128945000 | 1.853249000  | 0.795539000  |
| 1 | -2.159854000 | 2.062022000  | -0.273474000 |
| 1 | -3.119105000 | 2.032674000  | 1.228694000  |
| 1 | -1.400923000 | 2.505701000  | 1.272480000  |
| 6 | -2.783717000 | -0.421781000 | 0.418208000  |
| 1 | -2.597764000 | -1.455828000 | 0.690363000  |
| 1 | -3.772097000 | -0.124273000 | 0.784300000  |
| 1 | -2.768959000 | -0.316228000 | -0.668721000 |
| 6 | -1.674254000 | 0.202941000  | 2.471010000  |
| 1 | -0.902465000 | 0.839825000  | 2.897972000  |
| 1 | -2.640226000 | 0.442196000  | 2.930529000  |
| 1 | -1.432932000 | -0.838631000 | 2.659432000  |

**$\gamma'$ -[LFe(CO)(NMe<sub>3</sub>)]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.200606000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.776030000 | 2.286676000  | 0.000000000  |
| 14 | 1.972649000  | 2.710721000  | -1.199868000 |
| 14 | 2.267866000  | -2.979542000 | -0.456519000 |
| 6  | 2.143081000  | -0.126340000 | -0.668892000 |
| 6  | 1.376116000  | -1.375812000 | -0.852822000 |
| 6  | 0.273252000  | -1.073336000 | -1.718931000 |
| 6  | -0.705379000 | -2.022067000 | -2.357228000 |
| 1  | -0.162317000 | -2.886580000 | -2.746510000 |
| 1  | -1.395680000 | -2.411122000 | -1.603951000 |
| 6  | -1.497686000 | -1.354261000 | -3.489013000 |
| 1  | -0.868924000 | -1.299356000 | -4.385019000 |
| 1  | -2.360195000 | -1.975888000 | -3.741834000 |
| 6  | -1.939015000 | 0.063070000  | -3.122234000 |
| 1  | -2.526713000 | 0.041261000  | -2.197557000 |
| 1  | -2.578576000 | 0.476885000  | -3.905830000 |
| 6  | -0.718578000 | 0.964302000  | -2.923464000 |
| 1  | -0.213317000 | 1.108064000  | -3.887160000 |
| 1  | -1.016592000 | 1.954896000  | -2.578743000 |
| 6  | 0.259916000  | 0.335588000  | -1.976529000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | 1.352874000  | 0.952999000  | -1.268212000 |
| 6 | 2.174582000  | 3.229351000  | 0.594391000  |
| 1 | 2.673405000  | 4.200866000  | 0.671220000  |
| 1 | 2.774653000  | 2.487327000  | 1.127543000  |
| 1 | 1.203941000  | 3.304546000  | 1.093445000  |
| 6 | 0.841912000  | 3.941560000  | -2.062545000 |
| 1 | 1.289322000  | 4.938250000  | -1.978418000 |
| 1 | -0.152179000 | 3.983795000  | -1.610522000 |
| 1 | 0.727389000  | 3.717167000  | -3.126478000 |
| 6 | 3.651074000  | 2.770125000  | -2.052606000 |
| 1 | 4.114689000  | 3.755096000  | -1.936617000 |
| 1 | 3.559222000  | 2.566687000  | -3.124298000 |
| 1 | 4.317262000  | 2.020773000  | -1.616807000 |
| 6 | 1.341683000  | -4.521212000 | -1.013009000 |
| 1 | 1.921060000  | -5.399447000 | -0.708110000 |
| 1 | 1.242131000  | -4.553446000 | -2.101409000 |
| 1 | 0.343058000  | -4.615959000 | -0.580392000 |
| 6 | 2.686187000  | -3.133633000 | 1.373194000  |
| 1 | 3.443987000  | -3.912613000 | 1.507134000  |
| 1 | 1.832679000  | -3.403427000 | 2.000417000  |
| 1 | 3.100997000  | -2.189949000 | 1.736199000  |
| 6 | 3.896265000  | -2.910318000 | -1.396926000 |
| 1 | 4.510816000  | -3.787250000 | -1.169403000 |
| 1 | 4.446106000  | -2.012139000 | -1.106844000 |
| 1 | 3.733300000  | -2.877272000 | -2.478633000 |
| 6 | -1.089360000 | 1.349953000  | 0.056363000  |
| 7 | -0.988936000 | -1.132024000 | 1.314056000  |
| 6 | 0.107228000  | -0.596164000 | 2.136016000  |
| 1 | 0.682982000  | 0.239248000  | 1.583050000  |
| 1 | -0.254798000 | -0.088266000 | 3.028320000  |
| 1 | 0.836019000  | -1.359664000 | 2.385227000  |
| 6 | -2.325132000 | -0.694544000 | 1.777450000  |
| 1 | -3.047966000 | -0.895718000 | 0.988612000  |
| 1 | -2.603470000 | -1.244718000 | 2.681516000  |
| 1 | -2.309194000 | 0.370174000  | 1.994174000  |
| 6 | -0.982072000 | -2.601648000 | 1.219028000  |
| 1 | -0.014080000 | -2.932791000 | 0.863117000  |
| 1 | -1.191109000 | -3.045187000 | 2.196907000  |
| 1 | -1.753142000 | -2.908291000 | 0.514519000  |

**$\alpha$ -[LFe(CO)]:**

|    |                   |                  |                    |
|----|-------------------|------------------|--------------------|
| Fe | 0.34089719445368  | 3.57746731322543 | -0.304435144414796 |
| O  | 0.25118064383023  | 6.93021348219153 | -0.16290256853028  |
| Si | -2.68058425060214 | 5.47279486582809 | -0.09495239195135  |
| Si | 3.02383038383523  | 5.66720523139074 | -1.33989708783800  |
| C  | 0.14679395582785  | 5.87076551306801 | -0.78890210909624  |
| C  | 1.24442758136113  | 5.07567089975294 | -1.42553420362907  |
| C  | 0.59767583959834  | 4.12799428239049 | -2.30086713669313  |
| C  | 1.23476900785542  | 3.24194280147383 | -3.33293373703442  |
| H  | 1.89273860474572  | 3.84500090386510 | -3.96406347651225  |
| H  | 1.88123708549329  | 2.50365097526047 | -2.84164372190595  |
| C  | 0.18169396333784  | 2.52850102539850 | -4.18606576296259  |

|   |                   |                  |                   |
|---|-------------------|------------------|-------------------|
| H | -0.24994575707340 | 3.24056953494741 | -4.89821195681057 |
| H | 0.66024057211883  | 1.73813660358486 | -4.76900483158951 |
| C | -0.93762914234695 | 1.95793910525037 | -3.31658273145512 |
| H | -0.50432941779728 | 1.29209198342690 | -2.55982593630504 |
| H | -1.62396160936545 | 1.35608731611177 | -3.91685721572428 |
| C | -1.71437359448917 | 3.08077260917896 | -2.62113453181856 |
| H | -2.33664178284998 | 3.61198291633034 | -3.35246128199573 |
| H | -2.39847615496748 | 2.66901609841861 | -1.87628233354773 |
| C | -0.78237564075004 | 4.06745336956599 | -1.98062837811788 |
| C | -1.06089673704117 | 4.99189949725357 | -0.90715656106641 |
| C | -2.37943776639817 | 5.82550152646737 | 1.72231560168541  |
| H | -3.27149233128966 | 6.27125585934190 | 2.17410231458099  |
| H | -1.54203224492792 | 6.51397017768868 | 1.85353031204494  |
| H | -2.15110881979254 | 4.90383164354323 | 2.26457318060163  |
| C | -3.97102279481086 | 4.11352493943423 | -0.22285260162847 |
| H | -4.85468067881499 | 4.40901423620373 | 0.35284355535247  |
| H | -3.60329435359329 | 3.17150007809832 | 0.19481772957006  |
| H | -4.28987462601223 | 3.93038616382882 | -1.25171473815704 |
| C | -3.29750104840665 | 7.02750682966476 | -0.95436310154042 |
| H | -4.22327801299287 | 7.38574365680537 | -0.49289621568748 |
| H | -3.49620953207598 | 6.84344693157537 | -2.01436504533143 |
| H | -2.54875676937101 | 7.82088658870779 | -0.88008406375948 |
| C | 4.20367742520049  | 4.49924735085200 | -2.21598330243471 |
| H | 5.23071455278548  | 4.83689844880486 | -2.04173027045851 |
| H | 4.03926020719220  | 4.47865412299109 | -3.29605559332048 |
| H | 4.11812478307435  | 3.47740402912965 | -1.83595594414580 |
| C | 3.52761260756739  | 5.81344374914711 | 0.46211987855047  |
| H | 4.49109295252959  | 6.32489874242791 | 0.55414978181071  |
| H | 3.62167720641363  | 4.82725471337516 | 0.92456518740690  |
| H | 2.78098788402224  | 6.38167433177811 | 1.02179674304974  |
| C | 3.07671003160304  | 7.36035256024111 | -2.15239111123423 |
| H | 4.08706076235253  | 7.77997077523322 | -2.12192231208704 |
| H | 2.40389020217230  | 8.04416485606070 | -1.62812176453587 |
| H | 2.75859348808409  | 7.30854434874119 | -3.19820368261677 |
| C | 0.68354067974468  | 4.00120534507011 | 1.36324537814886  |
| O | 0.88552445056966  | 4.41444966687431 | 2.42701818286764  |

**$\beta$ -[LFe(CO)]:**

|    |                   |                  |                   |
|----|-------------------|------------------|-------------------|
| Fe | 0.33035962270926  | 3.78958481351742 | -0.31166908677456 |
| O  | 0.25416104556605  | 6.79227404233496 | -0.09580223110522 |
| O  | 2.59381981808201  | 1.96364684533197 | -0.16801484864333 |
| Si | -2.68558404042501 | 5.52313819981241 | -0.19373053632705 |
| Si | 2.98631809263491  | 5.71974479706846 | -1.43622197282815 |
| C  | 0.11933641199031  | 5.83425820159458 | -0.89456133720265 |
| C  | 1.21591667877200  | 5.10925589068825 | -1.56738760639332 |
| C  | 0.61341093003491  | 4.02674559179170 | -2.30155102625576 |
| C  | 1.25328191134840  | 3.10850401863372 | -3.30523536424727 |
| H  | 1.82335362648825  | 3.71794410987639 | -4.01159242395906 |
| H  | 1.97723803284726  | 2.45219606947941 | -2.81626833858836 |
| C  | 0.21113404585223  | 2.27284227512563 | -4.05822385953797 |
| H  | -0.26377184678986 | 2.89347019620817 | -4.82628650607819 |
| H  | 0.71204371974561  | 1.45017339331948 | -4.57377769113896 |

|   |                   |                  |                   |
|---|-------------------|------------------|-------------------|
| C | -0.87161252349881 | 1.74653780841330 | -3.11713509066512 |
| H | -0.40911868819013 | 1.18020827229047 | -2.30115616279328 |
| H | -1.54211725521664 | 1.06552336117629 | -3.64645942942089 |
| C | -1.68282354568184 | 2.90928072640584 | -2.53840962182018 |
| H | -2.29706508747464 | 3.35642408927803 | -3.33053010512423 |
| H | -2.37473678425140 | 2.55851220220638 | -1.77046023109195 |
| C | -0.78640657300609 | 3.97491394286361 | -1.98637215800380 |
| C | -1.10460046950556 | 5.02971894239794 | -1.07423091828273 |
| C | -2.36820294004245 | 5.47930678255375 | 1.65829892870689  |
| H | -3.24164453466471 | 5.84265906740101 | 2.20920985869804  |
| H | -1.51426579990229 | 6.11166202344721 | 1.91314182071656  |
| H | -2.15697667748323 | 4.46171745609402 | 2.00373692897216  |
| C | -4.10278327824644 | 4.36366564951922 | -0.60229587993975 |
| H | -5.00954443113352 | 4.72948685394475 | -0.10861333492449 |
| H | -3.91615201156228 | 3.34861671515679 | -0.24125443796625 |
| H | -4.30269664280318 | 4.31573528509042 | -1.67589349715158 |
| C | -3.12758772345136 | 7.27316671997609 | -0.71571656884550 |
| H | -4.01826651162356 | 7.61774544732486 | -0.18077634225624 |
| H | -3.33327468658478 | 7.33172716563046 | -1.78871978509088 |
| H | -2.30391797010239 | 7.95362582273028 | -0.48633160670924 |
| C | 4.16897818932748  | 4.65870594405755 | -2.43496313196684 |
| H | 5.18782693321892  | 5.03365912588603 | -2.29197868632788 |
| H | 3.94792892942939  | 4.69239015204218 | -3.50473835302547 |
| H | 4.14977346931484  | 3.61422262562858 | -2.11294399325771 |
| C | 3.50813679371702  | 5.71604297705189 | 0.36793389496650  |
| H | 4.45931776902151  | 6.24356833955830 | 0.49344653330359  |
| H | 3.63417729212058  | 4.69975530024821 | 0.75039535247853  |
| H | 2.75214013815821  | 6.21947652626905 | 0.97549719336778  |
| C | 2.99880037778009  | 7.48504925664894 | -2.07634263514095 |
| H | 3.99712079645541  | 7.92505944950228 | -1.99008007526046 |
| H | 2.30309035086160  | 8.09207401556860 | -1.49121252748258 |
| H | 2.69176885501513  | 7.53303324418128 | -3.12559760189129 |
| C | 1.68040507814879  | 2.67482729167379 | -0.14552953169093 |

**$\gamma$ -[LFe(CO)]:**

|    |              |              |              |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 26 | 0.000000000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | 3.075553000  | 0.000000000  | 0.000000000  |
| 8  | -1.951799000 | 2.157827000  | 0.000000000  |
| 14 | 1.807954000  | 2.604096000  | -1.390575000 |
| 14 | 1.823829000  | -2.953108000 | 0.285288000  |
| 6  | 2.048053000  | -0.211666000 | -0.683909000 |
| 6  | 1.257029000  | -1.459101000 | -0.703854000 |
| 6  | 0.152602000  | -1.243952000 | -1.585294000 |
| 6  | -0.902608000 | -2.225465000 | -2.009244000 |
| 1  | -0.426951000 | -3.176070000 | -2.262123000 |
| 1  | -1.567269000 | -2.432801000 | -1.162189000 |
| 6  | -1.719333000 | -1.702710000 | -3.195030000 |
| 1  | -1.119667000 | -1.782151000 | -4.108607000 |
| 1  | -2.601257000 | -2.332968000 | -3.331689000 |
| 6  | -2.124264000 | -0.241864000 | -2.996346000 |
| 1  | -2.680783000 | -0.140273000 | -2.057594000 |
| 1  | -2.785079000 | 0.084530000  | -3.802746000 |

|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -0.887327000 | 0.659596000  | -2.954513000 |
| 1 | -0.425626000 | 0.689292000  | -3.949777000 |
| 1 | -1.159692000 | 1.686023000  | -2.707873000 |
| 6 | 0.134064000  | 0.131983000  | -1.995444000 |
| 6 | 1.242263000  | 0.815885000  | -1.373932000 |
| 6 | 2.014164000  | 3.199153000  | 0.378991000  |
| 1 | 2.440277000  | 4.207538000  | 0.394443000  |
| 1 | 2.682280000  | 2.531287000  | 0.927657000  |
| 1 | 1.055448000  | 3.228090000  | 0.904618000  |
| 6 | 0.590898000  | 3.726295000  | -2.277809000 |
| 1 | 0.982047000  | 4.749145000  | -2.263572000 |
| 1 | -0.387524000 | 3.740603000  | -1.790658000 |
| 1 | 0.449200000  | 3.438020000  | -3.322507000 |
| 6 | 3.469243000  | 2.673409000  | -2.265524000 |
| 1 | 3.856626000  | 3.696990000  | -2.277507000 |
| 1 | 3.392220000  | 2.330266000  | -3.301601000 |
| 1 | 4.192404000  | 2.038335000  | -1.747395000 |
| 6 | 0.621955000  | -4.389644000 | 0.164438000  |
| 1 | 0.971187000  | -5.195432000 | 0.818653000  |
| 1 | 0.555419000  | -4.790436000 | -0.850147000 |
| 1 | -0.383494000 | -4.107995000 | 0.488691000  |
| 6 | 1.972119000  | -2.418596000 | 2.080585000  |
| 1 | 2.422261000  | -3.207348000 | 2.691642000  |
| 1 | 0.990611000  | -2.187462000 | 2.507957000  |
| 1 | 2.597361000  | -1.525446000 | 2.152732000  |
| 6 | 3.500851000  | -3.465534000 | -0.383278000 |
| 1 | 3.907973000  | -4.309106000 | 0.182663000  |
| 1 | 4.203334000  | -2.631054000 | -0.312521000 |
| 1 | 3.429604000  | -3.762277000 | -1.434194000 |
| 6 | -1.173199000 | 1.304591000  | 0.084104000  |