



HAL
open science

Synthèses et études de complexes de cobalt avec des ligands bidentes et leurs applications en catalyse

Pauline Schiltz

► **To cite this version:**

Pauline Schiltz. Synthèses et études de complexes de cobalt avec des ligands bidentes et leurs applications en catalyse. Catalyse. Institut Polytechnique de Paris, 2023. Français. NNT : 2023IPPAX021 . tel-04496143

HAL Id: tel-04496143

<https://theses.hal.science/tel-04496143>

Submitted on 8 Mar 2024

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

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



Synthèses et études de complexes de cobalt avec des ligands bidentes et leurs applications en catalyse

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris
préparée à l'École polytechnique

École doctorale n°626 Ecole Doctorale de l'Institut Polytechnique de
Paris (ED IP Paris)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 4 avril 2023, par

Pauline SCHILTZ

Composition du Jury :

Emmanuelle SCHULZ Directrice de recherche, ICMMO (LCM)	Présidente
Jean-Baptiste SORTAIS Professeur, Université Toulouse III Paul Sabatier (LCC)	Rapporteur
Guillaume LEFÈVRE Chargé de recherche, Chimie ParisTech (CSB2D)	Rapporteur
Paul KNOCHEL Professeur, Ludwig-Maximilians-Universität Munich	Examineur
Franck LEPIFRE Docteur, Directeur du département de chimie de synthèse, Evotec	Examineur
Corinne GOSMINI Directrice de recherche, École polytechnique (LCM)	Directrice de thèse
Audrey AUFRANT Directrice de recherche, École polytechnique (LCM)	Invitée

Remerciements

Même si un seul nom est écrit sur la première page, le travail d'une thèse repose sur des échanges scientifiques et des interactions humaines entre de nombreuses personnes. *Via* ces remerciements je vais donc remercier de la manière la plus exhaustive possible les personnes qui m'ont aidée dans mes travaux de thèse, tant d'un point de vue scientifique qu'humain.

Tout d'abord, je souhaite remercier Corinne, ma directrice de thèse, qui m'a permis de diriger mes travaux de thèse aussi librement que je le souhaitais et de manière très autonome. Je te remercie d'avoir été disponible pour discuter des projets et pour la confiance que tu m'as accordée. Je souhaite également remercier Audrey, qui m'a encadrée sur la partie chimie de coordination. Merci à toi pour tes nombreux conseils et ton enthousiasme, qui m'ont permis de continuer d'avancer.

Je souhaite ensuite remercier tous les membres de mon jury : mes rapporteurs, le Pr. Jean-Baptiste SORTAIS et le Dr. Guillaume LEFÈVRE, pour leur relecture attentive de mon manuscrit ainsi que pour les discussions enrichissantes durant la soutenance ; mes examinateurs, le Pr. KNOCHEL pour ses nombreux conseils, et le Dr. LEPIFRE pour avoir apporté une vision plus industrielle à mes travaux de thèse ; ainsi que le Dr. SCHULZ, présidente du jury, qui a animé cette soutenance de thèse avec brio.

Je souhaite également remercier des membres du laboratoire, qui m'ont grandement aidée pendant ma thèse, tant sur le plan scientifique qu'humain. Tout d'abord Bibi, je ne saurais comment te remercier assez, un immense merci pour toutes nos discussions scientifiques mais aussi pour ton soutien moral ! Je te souhaite tout le meilleur pour la suite. Puis, Nicolas, cristallographe au grand cœur, merci pour ton aide en cristallographie mais surtout pour ta bienveillance perpétuelle. Sophie, je te remercie pour ton aide en spectrométrie de masse. Je suis souvent venue avec beaucoup de questions (et de composés à analyser), tu as toujours été d'une gentillesse permanente pour m'aider. Enfin, Cédric, je te remercie pour l'aide que tu m'a apportée sur les expériences d'électrochimie. Ta porte a toujours été ouverte et je t'en remercie.

Je tiens particulièrement à remercier Mengyu, ma labmate préférée, avec qui j'ai passé toute ma thèse. Notre entente et organisation au labo 8 étaient juste parfaites, merci pour ta gentillesse et ta bienveillance sans faille pendant toutes ces années. Je remercie aussi les différents stagiaires, qui sont passés par notre labo et qui m'ont aidée dans mes projets : Corentin, Guylian, Clément et Asmaa.

Un grand merci également à mon duo préféré Thibault et P-A, mes deux compères. On a bien rigolé mais aussi bien travaillé ensemble pendant ces trois années ! Merci P-A d'avoir été un super collègue de bureau, un peu bavard, mais toujours amical et à l'écoute. Merci Thibault d'être comme tu es, toujours prêt à faire une pause, présent jusqu'au bout, à se soutenir l'un l'autre. Je souhaite également remercier un autre membre de la team du phosphore, Duncan, merci pour tous tes conseils avisés, c'est toujours un plaisir de discuter avec toi. Enfin, merci à Mathilde, team stagiaire, team phosphore, team collègue de bureau, tu as toutes les casquettes ! Merci pour tous les bons moments passés au labo, merci pour toutes les rigolades, merci pour tout, tu es une très belle personne.

Je remercie également tout le « Lab 1 » : Maxime, merci d'avoir pris le temps pour moi et pour toutes nos discussions scientifiques autour d'une pause clope, tu es toujours prêt à aider. Nolwenn, merci pour tous les midis passés ensemble et aussi d'avoir été là quand tous les autres étaient partis, je te souhaite le meilleur pour la suite, tu le mérites ! Valeriu, merci pour ta bonne humeur et tes débats incessants. Thomas, nous sommes arrivés ensemble au labo et depuis que de chemin parcouru ! Merci pour tous les bons conseils que tu m'as donnés, je te souhaite bon courage pour la suite ! Oleh, mon cher Oleh, que dire... Merci pour ton aide ? Je vais plutôt dire merci d'avoir été aussi gentil que possible avec moi 😊

Je souhaite également remercier les gens « de l'étage », d'abord Cate, merci pour tous les lunchs passés ensemble à discuter de tout et de rien, mais surtout pour ton immense gentillesse et ta perpétuelle bonne humeur. Bon courage pour la fin de ta thèse ! Merci à ma petite Edith, toujours présente pour une petite blague. Merci aussi à Sylvaine, Christophe et Oliver pour leur constante bonne humeur.

Merci Anne-Flo pour ton aide administrative et pour les commandes mais aussi pour ta joie de vivre et ton soutien moral tout le long de ma thèse.

Je souhaite aussi remercier les derniers thésards arrivés au laboratoire : Ingrid, Laureen, Lucie, Marie-Sophie et Adrien pour votre gentillesse et votre joie de vivre. Même si nous ne nous sommes croisés que quelques mois au laboratoire, je vous souhaite le meilleur pour votre thèse, accrochez-vous ça en vaut la peine ! Chacun d'entre vous avez les capacités d'y arriver ! Je souhaite également un très bon postdoc à Claire et Angus, les derniers arrivés au laboratoire !

Enfin, je tiens à remercier mes proches, mes amies, qui m'ont soutenue tout au long de cette thèse : Léa, Anouk, Béné, Mélissa, Harmonie, Alex, Lucie et Laurène. Mais surtout un immense merci à ma famille, qui a cru en moi et qui a été présente malgré toutes les difficultés que j'ai traversées. Merci Maman, Adrien, Sylvie, Didier et surtout merci Cyril d'être toujours là pour moi.

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières.....	7
Abréviations	11
Introduction générale : Le cobalt et ses applications en catalyse.....	15
1. Présentation générale de la chimie du cobalt.....	17
2. Les enjeux du cobalt.....	19
3. Transformations organiques catalysées au cobalt.....	21
3.1. Réactions de couplage croisé	22
3.2. Réactions de transfert d'hydrure	23
3.3. Réactions d'activation de liaisons C-H.....	25
3.4. Réactions de cyclisation	27
3.5. Les enjeux de la catalyse au cobalt	29
3.6. Les objectifs de ces travaux de thèse	29
Chapitre 1 : Préparation de dérivés organozinciques d'alkyles par catalyse au cobalt et leur application en couplages croisés de Negishi	31
1. Etude bibliographique	33
1.1. Préparations de composés organozinciques d'alkyles.....	34
1.1.1. Méthode d'échange halogène/métal.....	36
1.1.2. Méthode de transmétallation	41
1.1.3. Méthode d'insertion directe	44
1.2. Les enjeux et objectifs	47
2. Synthèse de dérivés d'organozinciques d'alkyles catalysée au cobalt	48
2.1. Etude méthodologique de la formation de dérivés organozinciques d'alkyles	48
2.1.1. Influence de l'iodolyse.....	49
2.1.2. Influence du solvant	50
2.1.3. Influence du ligand	52
2.1.4. Influence du catalyseur	53
2.1.5. Influence de la température.....	54
2.2. Etude de l'application de cette méthodologie à divers substrats.....	55
3. Couplages croisés de Negishi entre un dérivé organozincique d'alkyle et un électrophile.....	59
3.1. Couplage croisé de Negishi catalysé au cobalt avec divers électrophiles.....	59
3.1.1. Etude méthodologique du couplage croisé de Negishi catalysé au cobalt	59
3.1.1.1. Influence de la nature de l'électrophile.....	60
3.1.1.2. Diverses optimisations.....	63
3.2. Couplage croisé de Negishi catalysé au palladium avec un électrophile Csp ²	65

3.2.1.	Etude méthodologique du couplage croisé de Negishi catalysé au palladium	66
3.2.1.1.	Influence de la nature de l'électrophile.....	66
3.2.1.2.	Influence de la température	67
3.2.1.3.	Influence de la centrifugation.....	68
3.2.1.4.	Influence de la quantité des partenaires de couplage	69
3.2.2.	Etude de l'application de cette méthodologie à divers substrats.....	71
4.	Conclusions et perspectives	74
Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations de complexes de cobalt possédant des ligands bidentes de type P,N.....		77
1.	Etude bibliographique	79
1.1.	Ligands bidentes P et N sp ³	81
1.1.1.	Complexes de cobalt possédant deux ou trois ligands bidentes	81
1.1.2.	Complexes de cobalt possédant un ligand bidente.....	84
1.2.	Ligands bidentes P et N sp ²	89
1.2.1.	Ligands de type phosphino-imine	90
1.2.2.	Ligands de type phosphino-pyridine	94
1.3.	Enjeux et objectifs	96
2.	Synthèse des ligands bidentes P,N.....	97
2.1.	Synthèse des ligands phosphinoquinolines.....	97
2.2.	Synthèse des ligands phosphinophénylpyridines.....	101
3.	Coordination des ligands synthétisés avec des sels de cobalt	105
3.1.	Coordination des ligands phosphinoquinolines	105
3.2.	Coordination des ligands phosphinophénylpyridines	110
3.3.	Comparaison des complexes de cobalt obtenus.....	114
4.	Etude de la réactivité de ces complexes en tant que catalyseur	118
4.1.	Réactions de couplage croisé réducteur	118
4.1.1.	Couplage croisé réducteur entre un bromure d'aryle et un bromure d'alkyle.....	119
4.1.1.1.	Influence du solvant.....	120
4.1.1.2.	Influence du système catalytique	121
4.1.2.	Couplage croisé réducteur entre deux bromures d'alkyles	123
4.2.	Réaction de transfert d'hydrogène	126
4.3.	Réactions d'hydrosilylation	128
4.3.1.	Hydrosilylation d'alcènes.....	129
4.3.2.	Hydrosilylation de cétones	132
5.	Conclusions et perspectives	133
Chapitre 3 : Application en catalyse des complexes de cobalt précédemment synthétisés : hydrosilylation de carbonyles		135
1.	Etude bibliographique	137

1.1.	Réaction d'hydrofonctionnalisation	137
1.2.	Réaction d'hydrosilylation de carbonyles	138
1.2.1.	Complexes de cobalt non définis	140
1.2.2.	Complexes de cobalt possédant des ligands phosphorés	144
1.2.3.	Complexes de cobalt possédant des ligands azotés.....	152
1.3.	Les enjeux et objectifs	160
2.	Etude méthodologique de l'hydrosilylation de carbonyles	162
2.1.	Influence de la nature et de la quantité du système catalytique.....	162
2.2.	Influence de la nature et de la quantité de silane.....	164
2.3.	Influence de la température et du solvant.....	166
3.	Etude de l'application de cette méthodologie à divers substrats.....	168
3.1.	Application à des dérivés acétophénone.....	168
3.2.	Application à des dérivés phénones.....	170
3.3.	Application à des dérivés aliphatiques et hétérocycliques	171
4.	Etude mécanistique de l'hydrosilylation de l'acétophénone.....	172
4.1.	Test de la goutte de mercure	173
4.2.	Réactions stœchiométriques.....	174
4.2.1.	Réaction stœchiométrique entre le silane et l'acétophénone sans catalyseur	174
4.2.2.	Réaction stœchiométrique entre le catalyseur et l'acétophénone	175
4.2.3.	Réaction stœchiométrique entre le catalyseur et le silane.....	175
4.3.	Etude de la réactivité du catalyseur en présence d'un électrophile	177
4.3.1.	En présence de CCl ₄	177
4.3.2.	En présence d'H ₂ O.....	178
4.4.	Hydrosilylation avec un dérivé silane deutéré	180
4.5.	Cycle catalytique proposé	185
5.	Conclusions et perspectives	186
Chapitre 4 : Synthèses et études de la réduction de complexes de métaux de transition non nobles ligandés par la phosphinoquinolique.....		189
1.	Etude bibliographique	191
1.1.	Ligands pinceurs de type <i>N</i> sp ³	194
1.2.	Ligands pinceurs de type <i>N</i> -hétérocyclique	199
1.3.	Les enjeux et objectifs	209
2.	Etude de la réduction de complexes de cobalt	210
3.	Synthèse de complexes de nickel et de fer	220
3.1.	Synthèse de complexes de nickel.....	220
3.2.	Synthèse de complexes de fer.....	226
3.3.	Comparaison des différents complexes de cobalt, nickel et fer	231

4. Etude de la réduction des complexes de métaux de transition non nobles précédemment synthétisés	234
4.1. Etude de la réduction des complexes de nickel	234
4.2. Etude de la réduction des complexes de fer	240
4.3. Comparaison des différents complexes de cobalt, nickel et fer	240
5. Conclusions et perspectives	246
Conclusions générales et perspectives.....	249
1. Préparation de dérivés organozinciques d'alkyles par catalyse au cobalt et leur application en couplages croisés de Negishi	251
2. Synthèses, caractérisations et applications catalytiques de complexes de cobalt possédant des ligands bidentes <i>P,N</i>	254
3. Synthèses et études de la réduction de complexes à base de métaux de transition non nobles.....	257
Partie expérimentale	261

Abréviations

(S)-Xyl-P-Phos	(S)-(-)-2,2,6,6-Tétraméthoxy-4,4-bis(di(3,5-xyllyl)phosphino)-3,3-bipyridine
[M]	Métal
Ac	Acétyle
acac	Acétylacétonate
Ad	Adamantyle
Alk	Alkyle
Ar	Aryle
Bipy	2,2'-Bipyridine
Bn	Benzyle
Boc	<i>Tert</i> -butoxycarbone
Bopa	<i>N,N,N</i> -Bis(oxazolinyphényl)amine
BPI	1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindoline
BS	Bas spin
C	Concentration
CCDC	Cambridge crystallographic data centre
crypt	2.2.2-Cryptand
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMA	Diméthylacétamide
DME	Diméthoxyéthane
DMF	Diméthylformamide
DMPU	<i>N,N'</i> -Diméthylpropylène urée
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPB	Bis(<i>o</i> -diisopropylphosphinophényl)phénylborane
DRX	Diffraction des rayons X
E	Electrophile
$E_{1/2}$	Potentiel de demi vague
ee	Excès énantiomérique
E_p	Potentiel de réduction
equiv.	Equivalent
er	Ratio énantiomérique
ESI	Ionisation par électronébulisation

EuChemS	European Chemical Society
FG	Groupement fonctionnel
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
HBPIn	Pinacolborane
Het	Hétérocycle
HR-MS	Spectrométrie de masse à haute résolution
HS	Haut spin
HSAB	Hard and soft acids and bases
i	Courant
IPA	Isopropanol
IPOPA	(Iminophényl)oxazolinyphénylamine
k	Constante de vitesse
KIE	Effet isotopique cinétique
LDA	Diisopropylamide de lithium
<i>m</i>	<i>Méta</i>
MAO	Méthylaluminoxane
Mes	Mesitylène
Ms	Mésylate
MS	Tamis moléculaire
NaBarf	Tétrakis-[3,5-(bistrifluorométhyl)phényl]borate de sodium
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
NHC	Carbène <i>N</i> -hétérocyclique
NMO	<i>N</i> -Méthylmorpholine <i>N</i> -oxide
<i>o</i>	<i>Ortho</i>
ORTEP	Oak ridge thermal-ellipsoid plot program
<i>p</i>	<i>Para</i>
^{Ph} boxmi-H	Bis(oxazolinylméthylidène)-isoindolate
Phen	1,10-Phénanthroline
pht	Phthalimide
Piv	Pivalate
PMP	<i>Para</i> -méthoxyphényle

ppm	Partie par million
$p^{Tol}dpbp$	2,2'-Bis(<i>p</i> -méthyldiphénylphosphino)benzophénone
Py	Pyridine
Quin	Quinoline
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S	Spin
t	Temps
T	Température
t.a.	Température ambiante
TBABF ₄	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TBS	<i>Tert</i> -butyldiméthylsilyle
terpy	Terpyridine
Tf	Triflate
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TMP	2,2,6,6-Tétraméthylpipéridine
TMS	Triméthylsilyle
TON	Nombre de rotation
Triphos	1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyl)éthane
Ts	Tosylate
uma	Unité de masse atomique
UV	Ultraviolet
v	Volume
v	Vitesse

Introduction générale :
Le cobalt et ses applications en catalyse

1. Présentation générale de la chimie du cobalt

Le mot cobalt est issu du mot allemand kobolt datant du 16^{ème} siècle. Dès l'Antiquité, de nombreux peuples, dont les Egyptiens et les Babyloniens, ont utilisé le cobalt en tant que colorant bleu pour la poterie, la porcelaine et le verre. Ce n'est que bien plus tard, en 1735, que le chimiste suédois Georg Brandt (1694-1768), a isolé pour la première fois le cobalt sous forme métallique. Puis, dans les années 1900, le premier alliage de AlNiCo a été inventé en tant qu'électroaimant. Depuis, le cobalt a trouvé de nombreuses applications que ce soit dans le domaine médical, pour ses propriétés antibactériennes ou anticancéreuses,¹ comme dans le domaine de la catalyse.²

Les propriétés physico-chimiques du cobalt sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous. Le cobalt est un métal stable à haute température et ferromagnétique, ce qui le rend particulièrement attractif pour des applications dans les énergies. Par ailleurs, les degrés d'oxydation les plus courants du cobalt sont de -I à +III. Les complexes de cobalt avec un degré d'oxydation de +III et +II sont généralement très stables. C'est d'ailleurs sous la forme de Co^{II} que sont commercialisés les précurseurs de cobalt d'halogénures. Ces sels de cobalt commerciaux sont fréquemment employés en tant que précurseurs en chimie organométallique ou en catalyse. Ces précatalyseurs peuvent être réduits *in situ* pour former des espèces de Co^I ou Co⁰ actives en catalyse. Par exemple, dans une réaction de couplage croisé utilisant un précatalyseur de Co^{II}, la réduction du cobalt en Co^I ou Co⁰ peut être réalisée par un excès de composé organométallique tel qu'un Grignard.³ De plus, les complexes à bas degré d'oxydation comme les Co^I et Co⁰ sont moins stables comparés aux Co^{II} et Co^{III}, notamment parce qu'ils peuvent réagir avec l'oxygène et/ou l'humidité dans l'air nécessitant une manipulation et conservation sous conditions inertes. Malgré leur sensibilité, ces précurseurs à bas degré d'oxydation sont largement utilisés, comme par exemple le Co₂(CO)₈ qui est couramment employé dans diverses transformations organiques en tant que catalyseur et/ou précurseur pour la synthèse de complexes de cobalt.⁴ La versatilité que

¹ P. C. A. Bruijninx, P. J. Sadler, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 197-206.

² a) Y. Yasemin, General Aspects of the Cobalt Chemistry in *Cobalt* (Ed.: M. Khan), IntechOpen, Rijeka, **2017**, 1-22.

b) P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements: Technical Data - History - Processing - Applications*, Wiley, **2008**.

³ G. Cahiez, A. Moyeux, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1435-1462.

⁴ M. Hapke, G. Hilt, Introduction to Cobalt Chemistry and Catalysis in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2020**, 1-23.

possède le cobalt en termes de degré d'oxydation lui permet de catalyser de nombreuses transformations organiques.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du cobalt.



Groupe	9
Période	4
Bloc	d
Point de fusion	1495 °C
Point d'ébullition	2927 °C
Electronégativité	1,8
Densité	8,9 g.cm ⁻³
Degré d'oxydation	-I, 0, +I, +II, +III

De par ses propriétés physico-chimiques, le cobalt possède une multitude d'applications dans le domaine de la chimie. Ses applications principales sont les suivantes. D'abord, il peut être utilisé en tant que catalyseur dans le très connu procédé de Fischer-Tropsch afin de fabriquer du carburant.⁵ Le cobalt permet également d'activer des petites molécules dans d'autres réactions de catalyses hétérogènes comme par exemple dans l'électrolyse de l'eau⁶ ou la réduction du CO₂.⁷ Ces dernières années, le cobalt a également de plus en plus attiré notre attention en tant que composant essentiel dans la fabrication des batteries rechargeables, des téléphones portables, d'automobiles et d'autres technologies.⁸

⁵ J. L. Casci, C. M. Lok, M. D. Shannon, *Catal. Today* **2009**, 145, 38-44.

⁶ J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri, X. Sun, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 215-230.

⁷ S. Gao, Y. Lin, X. Jiao, Y. Sun, Q. Luo, W. Zhang, D. Li, J. Yang, Y. Xie, *Nature* **2016**, 529, 68-71.

⁸ <https://www.cobaltinstitute.org/responsible-sourcing/cobalt-value-chain-mapping/> (consulté en janvier 2023).

2. Les enjeux du cobalt

Nous venons d'évoquer les nombreuses applications du cobalt dans des domaines divers et variés. Cependant, afin de pouvoir continuer d'utiliser ce métal, il est important de comprendre quels sont ses ressources et leurs exploitations. En 2020, les ressources terrestres du cobalt s'élevaient à 25 millions de tonnes dont la moitié se situe en République Démocratique du Congo, le reste étant réparti majoritairement en Australie, à Cuba, au Canada, à Madagascar, aux Philippines et en Russie (Figure 1).⁹

Répartition mondiale des réserves de cobalt estimées en 2019

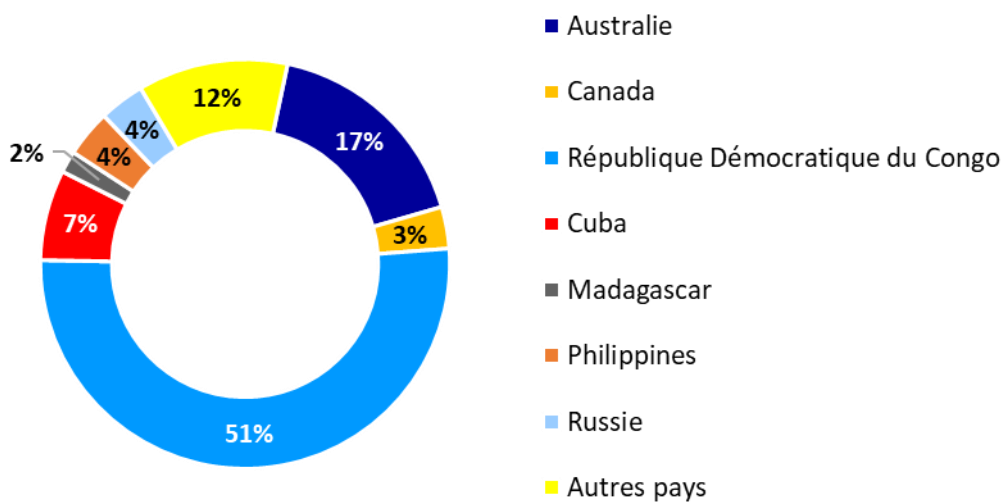


Figure 1 : Répartition mondiale des réserves de cobalt estimées en 2019.

Depuis les années 90, la production mondiale de cobalt ne cesse d'augmenter pour atteindre 140 000 tonnes en 2019, ayant comme premier pays producteur mondial La République Démocratique du Congo. Cette augmentation s'explique par l'expansion du développement des technologies de ces dernières années, en effet 80% du cobalt produit est utilisé dans les batteries lithium-ion et dans les téléphones. La Chine est le premier pays consommateur du cobalt, suivie par le Japon et les Etats-Unis. En 2019, la Chine a consommé 80% de ses ressources en cobalt dans la fabrication de batteries.⁹ Il est important de mentionner que le cobalt est extrait en tant que sous-produit des mines de nickel ou de cuivre. Cette caractéristique associée à sa vaste utilisation pose la question de son approvisionnement. En effet, le cobalt a longtemps été catégorisé comme un métal abondant, néanmoins, les enjeux

⁹ U. S. Geological Survey, in *Mineral Commodity Summaries*, Reston, VA, 2020.

d'aujourd'hui nous font nous questionner sur ce point. Dans ce contexte, l'European Chemical Society (EuChemS) a proposé ce tableau périodique en fonction de l'abondance des éléments chimiques (Figure 2).¹⁰ Le cobalt a récemment rejoint la catégorie orange, représentant une abondance menacée due à une forte consommation de ces dernières années. Afin de limiter notre impact dans le futur, une utilisation plus modérée serait préférable ainsi que le recyclage du cobalt, par exemple à partir de batteries déjà produites.¹¹

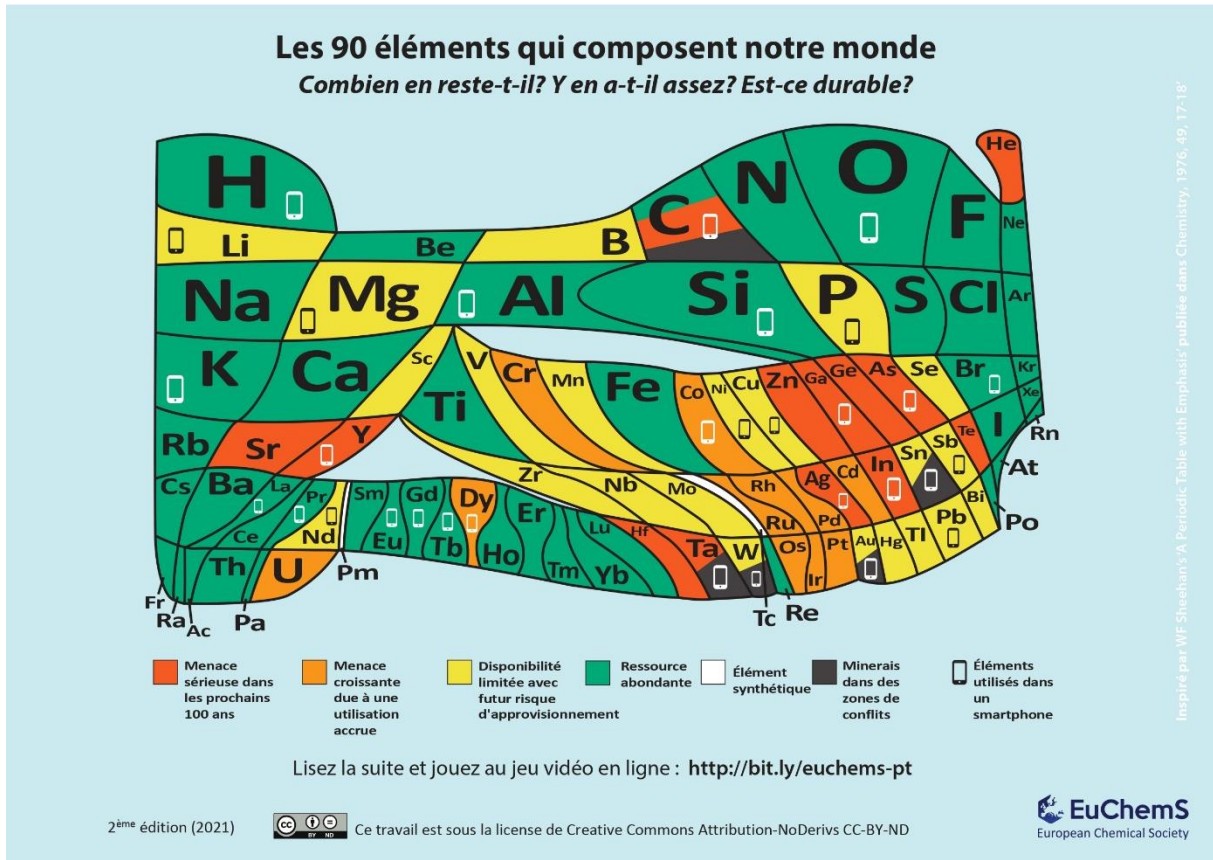


Figure 2 : Tableau périodique représentant l'abondance des éléments chimiques en 2021.

Le cobalt a montré avoir de nombreuses applications, majoritairement dans le domaine des technologies, telles que les batteries et les téléphones, cependant une partie de la production concerne la chimie, et plus particulièrement la catalyse. Dans l'optique d'une utilisation plus contrôlée du cobalt, des réactions catalytiques avec des charges catalytiques de plus en plus faibles sont actuellement développées par les chimistes de synthèse.

¹⁰ <https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/> (consulté en janvier 2023).

¹¹ G. Mishra, R. Jha, A. Meshram, K. K. Singh, *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 108534.

3. Transformations organiques catalysées au cobalt

Au cours de ces dernières décennies, le cobalt a évolué d'un métal peu utilisé à un catalyseur extrêmement employé dans une multitude de transformations organiques. Cet essor est principalement dû à la versatilité des réactivités du cobalt, ainsi qu'à la recherche d'une chimie plus durable favorisant l'emploi de catalyseurs à base de métaux de transition non nobles plus abondants et moins toxiques comparés aux métaux de transition nobles.⁴ Dans ce contexte, le cobalt a montré catalyser les familles de réactions suivantes : les couplages croisés, les réactions de transfert d'hydrure, les réactions d'activation de liaisons peu réactives, les cyclisations, les réactions photoredox et les réactions d'électrosynthèse (Figure 3). Dans cette introduction générale, les réactions de photoredox et d'électrosynthèse ne seront pas plus détaillées. Pour chaque famille de réaction, un exemple de réaction historique et un exemple plus récent seront présentés.

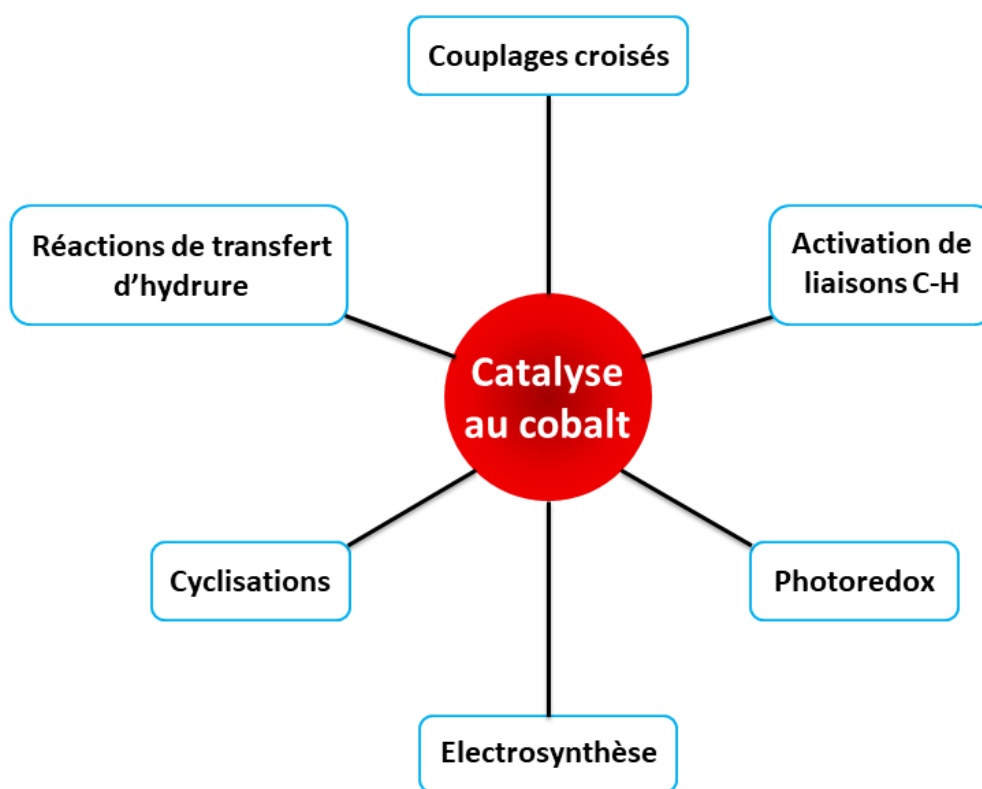


Figure 3 : Transformations organiques catalysées au cobalt.

3.1. Réactions de couplage croisé

La réaction de couplage croisé catalysée par un métal permet de créer une nouvelle liaison entre deux substrats organiques et ainsi former le produit de couplage correspondant (Schéma 1). La réaction de couplage croisé permet la formation de liaisons carbone-carbone mais aussi carbone-hétéroatome. Il existe trois types de couplage croisé : les couplages croisés neutres, engageant une espèce nucléophile et électrophile, les couplages croisés réducteurs, impliquant deux électrophiles et enfin les couplages croisés oxydants, composés de deux nucléophiles. En ce qui concerne les couplages croisés catalysés au cobalt, c'est en 1941 que le pionnier Kharasch a décrit pour la première fois des réactions d'homocouplage entre deux réactifs de Grignard d'aryles catalysées avec du CoCl_2 .¹² Depuis, une multitude de réactions de couplages croisés ont été développées tant dans la formation de liaisons carbone-carbone que carbone-hétéroatome.^{3,13} C'est en 2010 que l'avènement de cette réaction a eu lieu lorsque les chimistes Suzuki, Negishi et Heck ont reçu le prix Nobel pour leurs travaux sur les couplages croisés catalysés au palladium dans la formation de liaison carbone-carbone.



Schéma 1 : Réaction de couplage croisé catalysée par un métal.

Le cobalt est connu depuis de nombreuses années pour catalyser des couplages croisés impliquant des partenaires de couplage relativement réactifs tels que des réactifs de Grignard¹⁴ ou encore des dérivés organozinciques¹⁵. Ce n'est qu'en 2016 que le groupe de Chirik a décrit pour la première fois un exemple de couplage croisé impliquant un dérivé organoboré, moins réactif permettant de réaliser un couplage croisé de type Suzuki-Miyaura catalysé au cobalt (Schéma 2).¹⁶ Cette réaction a permis de coupler un dérivé triflate d'aryle avec un hétéroaryle boré en présence d'une base, $\text{NaOCH}(\text{Ph})\text{Me}$. Cette réaction a été

¹² M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2316-2320.

¹³ a) C. Gosmini, A. Moncomble, *Isr. J. Chem.* **2010**, 50, 568-576 ; b) D. A. Everson, D. J. Weix, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4793-4798 ; c) K. M. Korch, D. A. Watson, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 8192-8228 ; d) A. Guérinot, J. Cossy, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 1351-1363 ; e) X. Pang, P.-F. Su, X.-Z. Shu, *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 2491-2509.

¹⁴ A. Rérat, C. Gosmini, Grignard Reagents and Cobalt in *Grignard Reagents and Transition Metal Catalysts* (Ed.: J. Cossy), De Gruyter, Berlin, Boston, **2016**, 152-209.

¹⁵ P. Schiltz, M. Gao, C. Gosmini, Zinc reagents and cobalt in *Organozinc Derivatives and Transition Metal Catalysts* (Ed.: J. Cossy), De Gruyter, *In press*.

¹⁶ J. M. Neely, M. t. J. Bezdek, P. J. Chirik, *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 935-942.

catalysée par le complexe de Co^I (**A**) possédant un ligand pinceur tridente PNP bis(phosphino)pyridine. La réaction a montré tolérer des substituants trifluorométhyle, méthoxy, cétone et fluorure sur le dérivé aryle ainsi qu'une substitution en position 2 par un ester et un aldéhyde sur le furane. Une étude mécanistique approfondie a également été réalisée, montrant que la première étape du cycle catalytique correspond à un échange de ligand sur le complexe **A** entre le Cl et un alcoxy dont l'encombrement stérique doit être modulé avec la présence d'un groupement -OCH(Ph)Me, afin de pouvoir ensuite favoriser l'étape de transmétallation avec le dérivé boré.

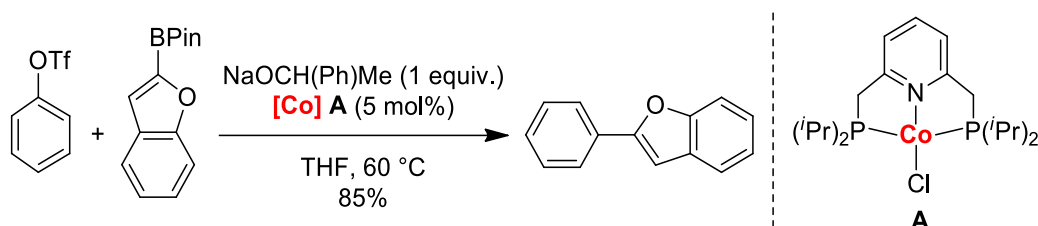


Schéma 2 : Couplage croisé de Suzuki-Miyaura catalysé au cobalt.

3.2. Réactions de transfert d'hydrure

Les réactions de transfert d'hydrure constituent une grande famille de réactions chimiques qui impliquent le transfert d'un hydrogène sous la forme d'un hydrure (H⁻). Ces réactions rassemblent une multitude de transformations organiques telles que des réactions d'hydrogénation de liaisons multiples, d'hydrofonctionnalisation, d'isomérisation ou encore des réactions de transfert d'hydrogène (Schéma 3).¹⁷ Historiquement, ce type de réaction a été développée avec des catalyseurs à base de métaux de transition noble.¹⁸ Cependant, aujourd'hui la recherche d'une chimie plus éco-responsable favorise le développement de catalyses employant des métaux de transition non nobles tels que du fer, du manganèse ou encore du cobalt.¹⁹

¹⁷ W. Ai, R. Zhong, X. Liu, Q. Liu, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2876-2953.

¹⁸ a) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686 ; b) Q.-A. Chen, Z.-S. Ye, Y. Duan, Y.-G. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 497-511.

¹⁹ L. Alig, M. Fritz, S. Schneider, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681-2751.

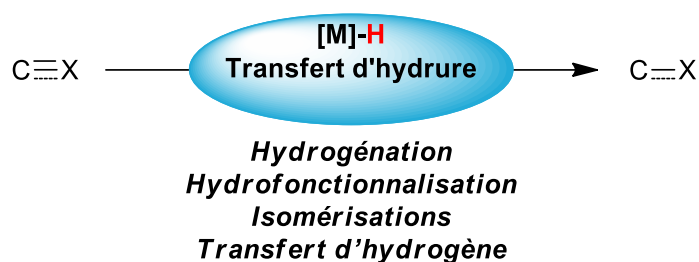
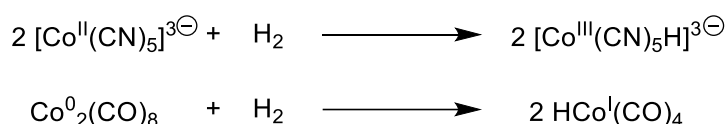


Schéma 3 : Réaction de transfert d'hydrure catalysée par un métal.

Pour cette introduction générale, nous allons nous focaliser sur la réaction d'hydrogénation. La réaction d'hydrogénation est une des réactions les plus employées dans l'industrie, en effet sa sélectivité et son efficacité la rendent particulièrement attractive. Cette réaction consiste à réduire une liaison multiple en utilisant de l'hydrogène sous forme moléculaire en présence d'un catalyseur. Les premières réactions d'hydrogénation d'oléfines catalysées au cobalt ont d'abord été développées par Iguchi²⁰ dans les années 1940, puis, les groupes de Kwiatek²¹ et Murakami et Kang²² ont continué ses travaux dans les années 1960. Un simple sel de cobalt $[\text{Co}(\text{CN})_5]\text{K}_3$ ²⁰⁻²² ou le complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ²³ ont été employés en tant que catalyseur après activation de l'hydrogène (Schéma 4). Les complexes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{CoH}(\text{CO})_4$ ont également été les premiers catalyseurs employés dans les années 50 par le groupe d'Orchin dans l'hydrogénation de dérivés carbonyles tels que des aldéhydes ou des cétones.²⁴ Depuis, de nombreux exemples de complexes de cobalt portant des ligands très variés ont été décrits dans l'hydrogénation de diverses liaisons multiples.^{17,25}

Schéma 4 : Activation de l'hydrogène par $[\text{Co}(\text{CN})_5]\text{K}_3$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

²⁰ M. Iguchi, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1942**, 63, 634-643.

²¹ a) J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 304-305 ; b) J. Kwiatek, *Catal. Rev.* **1968**, 1, 37-72.

²² M. Murakami, J.-W. Kang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, 36, 763-769.

²³ a) M. Orchin, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 259-266 ; b) M. Orchin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, 26, 59-79.

²⁴ a) I. Wender, R. Levine, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4375-4378 ; b) I. Wender, M. Orchin, H. H. Storch, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4842-4843.

²⁵ K. Junge, M. Beller, Homogeneous Cobalt-Catalysed Hydrogenation Reactions in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2020**, 25-66.

L'utilisation du CO₂ en tant que source de carbone non toxique et renouvelable est un attrait majeur répondant aux enjeux environnementaux actuels.²⁶ Dans ce contexte, l'hydrogénation du CO₂ peut permettre la formation d'acide formique, de méthanol ou même de méthane en fonction des conditions expérimentales utilisées. En 2017, le groupe de Beller a développé la première réaction d'hydrogénation du CO₂ catalysée de manière homogène par du cobalt dans des conditions relativement douces (Schéma 5).²⁷ Les conditions de cette réaction employaient le Co(acac)₃ en tant que source de cobalt, associé au ligand triphos et à un excès de bis(trifluorométhane)sulfonimide (HNTf₂) sous H₂ (70 bar), permettant de former du méthanol à partir du CO₂.

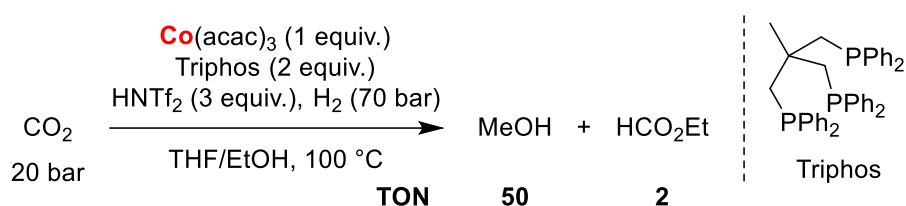


Schéma 5 : Hydrogénation du CO₂ catalysée au cobalt.

3.3. Réactions d'activation de liaisons C-H

L'activation de liaisons peu réactives telles que les liaisons C-H,²⁸ C-O²⁹ ou C-C³⁰ a suscité l'attention des chimistes depuis de nombreuses années. Généralement, avant de réaliser une réaction, il est nécessaire d'avoir un substrat relativement activé du type C-X ou C-OR, où X correspond à un halogène (I, Br ou Cl) et R correspond à un bon groupement partant (Tf, Ts, Ms, etc.). Si le réactif de départ n'est pas commercial et demande d'être préparé, cela rajoute des étapes de synthèse ainsi que la production de déchets supplémentaires. Dans le but de former directement les substrats souhaités, il est possible de réaliser l'activation de liaisons peu réactives catalysée par un métal, comme par exemple une liaison C-H, ce qui permet de rompre la liaison C-H pour ensuite créer une nouvelle liaison C-FG où FG désigne un groupement fonctionnel comme par exemple un aryle, un alkyle, une amine ou encore un

²⁶ Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 5933, 1-15.

²⁷ J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1890-1893.

²⁸ M. Moselage, J. Li, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2016**, 6, 498-525.

²⁹ a) M. Amatore, C. Gosmini, J. Périchon, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 989-992 ; b) B. R. P. Reddy, S. Chowdhury, A. Auffrant, C. Gosmini, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 3026-3029.

³⁰ C. Dorval, M. Tricoire, J.-M. Begouin, V. Gandon, C. Gosmini, *ACS Catal.* **2020**, 10, 12819-12827.

carbonyle (Schéma 6). Cette réaction peut également être appelée fonctionnalisation de liaisons C-H. Cette réaction d'activation de liaisons peu réactives a comme avantages de pouvoir sélectivement former le produit souhaité en évitant de former des sous-produits non désirés tout en étant économe en atome.³¹



Schéma 6 : Réaction de fonctionnalisation de liaisons C-H catalysée par un métal.

La première réaction de fonctionnalisation de liaisons C-H catalysée au cobalt a été découverte en 1955 par Murahashi, qui a réalisé l'*ortho*-carbonylation d'une base de Schiff grâce au $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans des conditions très fortes (Schéma 7).³² Puis jusqu'aux années 2010, un nombre très limité de réactions d'activation de liaisons C-H a été décrit, jusqu'à ce qu'un engouement pour cette réaction se manifeste et permette un développement très rapide de nombreuses réactions catalysées au cobalt.³³

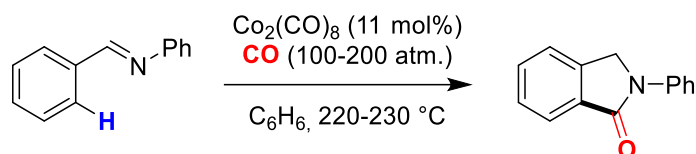


Schéma 7 : Première activation de liaison C-H catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

En 2022, les groupes d'Ackermann et de Wencel-Delord ont développé l'arylation directe et énantiosélective d'indoles *via* une réaction d'activation de liaison C-H catalysée au cobalt (Schéma 8).³⁴ Cette réaction impliquait le CoBr_2 associé à un ligand carbène *N*-hétérocyclique (NHC) (L), ainsi que deux équivalents de $^t\text{BuCH}_2\text{MgBr}$ afin de pouvoir réduire le CoBr_2 *in situ* pour former une espèce active de Co^I . Cette réaction a montré tolérer différents substituants sur l'azote de l'indole ainsi qu'une variété de groupements fonctionnels sur le chloronaphthalène et sur le carbocycle de l'indole avec une bonne énantiosélectivité. Une étude mécanistique basée sur des calculs théoriques (DFT) a également été réalisée permettant de mettre en évidence un mécanisme impliquant un $\text{Co}^I/\text{Co}^{\text{III}}$ où l'étape d'addition

³¹ B. Su, Z.-C. Cao, Z.-J. Shi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 886-896.

³² S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6403-6404.

³³ a) K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208-1219 ; b) T. Gensch, M. Hopkinson, F. Glorius, J. Wencel-Delord, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2900-2936 ; c) P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz, L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192-2452.

³⁴ N. Jacob, Y. Zaid, J. C. A. Oliveira, L. Ackermann, J. Wencel-Delord, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 798-806.

oxydante est l'étape cinétiquement et énantio-déterminante. Le développement d'une telle méthodologie est particulièrement attractif pour des applications en chimie médicinale.

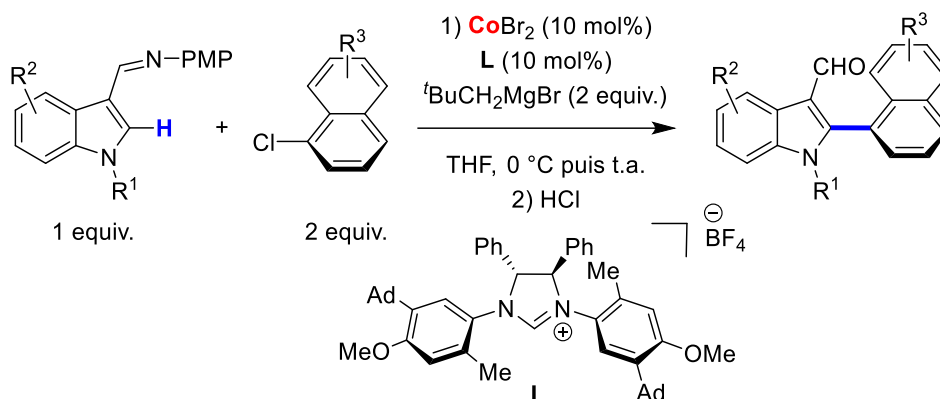


Schéma 8 : Arylation d'indoles via une activation de liaison C-H catalysée au cobalt de manière énantiosélective.

3.4. Réactions de cyclisation

Les réactions de cyclisation permettent la combinaison d'au moins deux molécules organiques insaturées *via* la création de nouvelles liaisons carbone-carbone tout en formant un cycle. Il existe un très grand nombre de réactions de cyclisation dont les cycloadditions [2+2], les cycloadditions [2+4], comme par exemple la réaction de Diels-Alders, les cycloadditions [2+2+2] et même pour la formation de plus grand cycle, comme dans les cyclisations [3+2+2] et [5+2], chacune de ces réactions pouvant être inter- et intramoléculaire (Schéma 9).³⁵

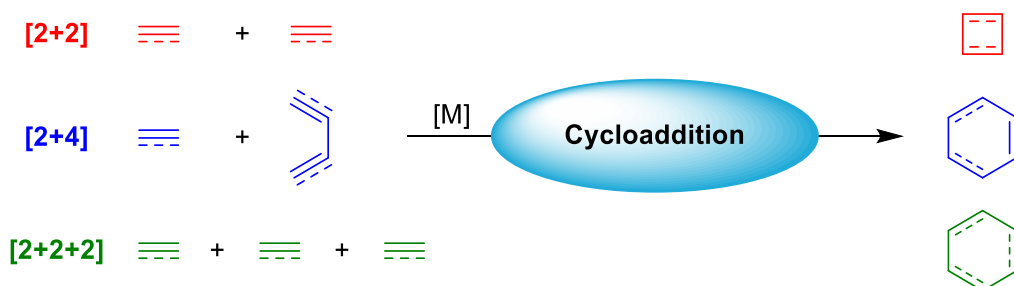


Schéma 9 : Réactions de cycloaddition catalysées par un métal.

³⁵ a) A. J. Fletcher, S. D. R. Christie, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1.* **2000**, 1657-1668 ; b) G. Hilt, Cobalt-Catalysed Cycloaddition Reactions in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2020**, 235-257 ; c) D. M. Lindsay, W. J. Kerr, Recent Advances in the Pauson–Khand Reaction in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2020**, 259-285 ; d) T. Gläsel, M. Hapke, Cobalt-Catalysed [2+2+2] Cycloadditions in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2020**, 287-335.

Par exemple, la réaction de Pauson-Khand est une réaction de cycloaddition [2+2+1] entre un alcyne, un alcène et du monoxyde de carbone catalysée au cobalt formant le produit cyclique correspondant, une cyclopentènone (Schéma 10).³⁶ Cette réaction a été découverte en 1971 par les chimistes qui portaient le même nom. Les premières conditions expérimentales ont mené à des rendements très faibles avec beaucoup de sous-produits organiques et organométalliques. Cependant, au cours des années, l'amélioration des conditions expérimentales et le développement de nouvelles technologies, comme par exemple avec l'utilisation de la chimie en flux continue,³⁷ a permis d'obtenir d'excellents rendements en cyclopentènone et une gamme de substrats très variés ainsi que la réalisation d'études mécanistiques. Encore aujourd'hui, cette réaction de Pauson-Khand est toujours d'intérêt notamment pour les synthèses totales et les synthèses asymétriques.^{35c}

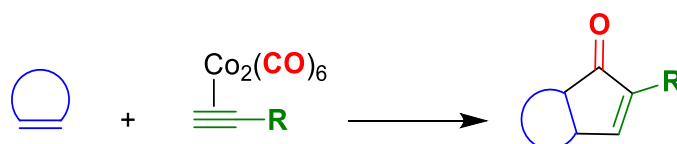


Schéma 10 : Réaction de Pauson-Khand catalysée au cobalt.

La réaction de Pauson-Khand peut être appliquée comme étape clé dans des synthèses totales afin de produire de manière énantiosélective les produits souhaités, comme par exemple des produits naturels. En 2015, les groupes de Lan, Gond et Yang ont développé la synthèse totale de dérivés cyclopentanoïdes de manière diastéréosélective, plus spécifiquement dans le but de préparer une molécule intermédiaire dans la synthèse du produit naturel l'acide retigeranique A.³⁸ L'étape clé de cette synthèse totale correspond à une réaction de Pauson-Khand en présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Schéma 11). Cette réaction a comme avantage de pouvoir former en une seule étape deux carbocycles tout en contrôlant la stéréosélectivité de la réaction car un seul diastéréoisomère a été obtenu avec un bon rendement de 73%.

³⁶ I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 36-36.

³⁷ a) K. Asano, Y. Uesugi, J.-i. Yoshida, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2398-2401 ; b) J. García-Lacuna, G. Domínguez, J. Blanco-Urgoiti, J. Pérez-Castells, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5219-5223.

³⁸ J. Zhang, X. Wang, S. Li, D. Li, S. Liu, Y. Lan, J. Gong, Z. Yang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12596-12600.

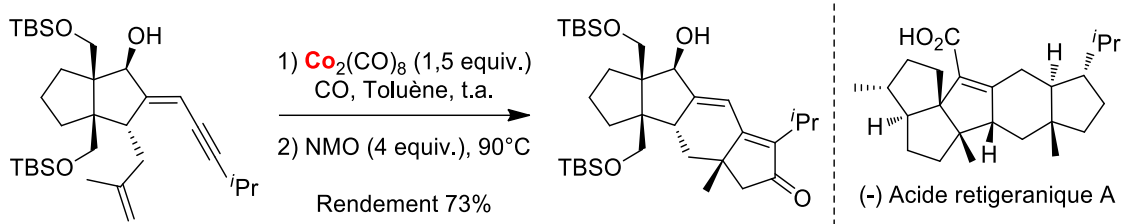


Schéma 11 : Réaction de Pauson-Khand dans la synthèse totale vers l'obtention de l'acide retigeranique A.

3.5. Les enjeux de la catalyse au cobalt

Ces dernières années, l'emploi des métaux de transition non nobles et plus particulièrement du cobalt, a vu son utilisation s'accroître pour répondre aux besoins et aux défis d'aujourd'hui. En effet, malgré que le cobalt soit utilisé depuis le milieu du 20^{ème} siècle, ce n'est que récemment que son étude plus approfondie a permis de mieux comprendre et de bénéficier de tous ses avantages. Sa large gamme de degré d'oxydation lui permet de changer d'état d'oxydation dans les cycles catalytiques ainsi que de préparer des composés organométalliques très variés. Ces caractéristiques permettent ainsi au cobalt d'être catalytiquement actif dans de multiples transformations organiques, toutefois, il reste encore de nombreuses réactions à étudier.

3.6. Les objectifs de ces travaux de thèse

Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier l'efficacité du cobalt en tant que catalyseur dans différentes transformations organiques. Afin de répondre à cette problématique, des sels de cobalt associés à des ligands et des complexes de cobalt définis pourront être utilisés. Dans le premier chapitre, l'objectif est d'étudier la formation de dérivés organozinciques d'alkyles par catalyse au cobalt grâce à une méthode d'insertion directe, puis d'utiliser ces réactifs organozinciques dans un couplage croisé de Negishi (Schéma 12).

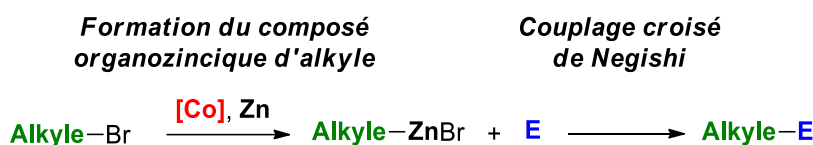


Schéma 12 : Préparation de réactifs organozinciques d'alkyles catalysée au cobalt et leur application dans un couplage croisé de Negishi.

Le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et à la caractérisation de complexes de cobalt portant des ligands bidentes de types *P,N*, la phosphinoquinoline et la phosphinophénylpyridine (Figure 4). L'étude de la réactivité de ces complexes dans des réactions catalytiques de couplages croisés réducteurs et d'hydrofonctionnalisations sera ensuite réalisée.

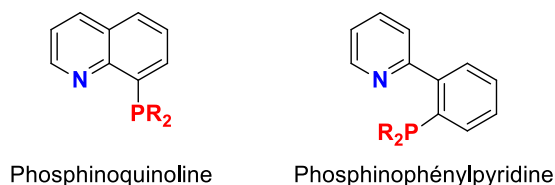


Figure 4 : Ligands étudiés dans la coordination avec des précurseurs de cobalt.

Le troisième chapitre portera sur l'étude de l'application en catalyse des complexes de cobalt précédemment synthétisés, plus particulièrement dans l'hydrosilylation de carbonyles (Schéma 13). Cette méthodologie sera appliquée à divers substrats et une étude mécanistique sera menée dans le but de proposer un cycle catalytique.

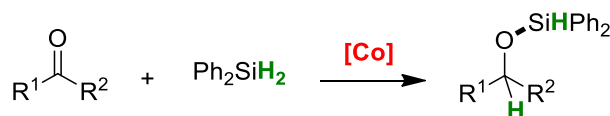


Schéma 13 : Hydrosilylation de carbonyles catalysée au cobalt.

Dans le quatrième chapitre, une étude de la réduction des complexes de cobalt synthétisés précédemment sera réalisée. La synthèse de deux séries de complexes avec d'autres métaux de transition non nobles, à base de nickel et de fer, sera également effectuée dans le but d'étudier leur réduction puis de comparer leur réactivité à celle observée avec les complexes de cobalt.

Ces chapitres seront suivis d'une conclusion générale, puis d'une partie expérimentale décrivant les espèces organiques et organométalliques synthétisées au cours de ces travaux.

Chapitre 1 :
Préparation de dérivés organozinciques d'alkyles par
catalyse au cobalt et leur application en couplages
croisés de Negishi

1. Etude bibliographique

Depuis de nombreuses années, les chimistes s'intéressent aux réactifs organométalliques tels que les organomagnésiens, les organolithiens, les organoboranes ou encore les organozinciques. Ces dérivés organométalliques sont composés d'une partie métallique et d'une partie organique. La différence d'électronégativité entre le centre métallique et l'atome de carbone permet de polariser la liaison métal-carbone ce qui apporte un caractère nucléophile au carbone.³⁹ Cette polarisation rend ces composés organométalliques attractifs de par leur réactivité. Ces réactifs peuvent ensuite être utilisés dans diverses réactions catalytiques, tels que des couplages croisés de Kumada, de Suzuki-Miyaura ou encore de Negishi.

Les réactifs organométalliques les plus employés sont les organomagnésiens, aussi appelés réactifs de Grignard.⁴⁰ Depuis leur découverte par Victor Grignard qui a obtenu le prix Nobel en 1912, les réactifs de Grignard ont connu un immense succès. Cette prospérité peut s'expliquer par une réaction facile à mettre en œuvre ainsi qu'une grande versatilité. Cependant, de par leur grande réactivité, la préparation des réactifs de Grignard nécessite des conditions réactionnelles anhydres et anaérobiques strictes. De plus, cette réaction tolère un nombre modéré de fonctionnalité. Ces composés sont néanmoins très réactifs envers de nombreux électrophiles et sont donc très attractifs en synthèse organique. C'est en 1941 que Kharasch⁴¹ a décrit pour la première fois une réaction d'homocouplage entre des réactifs de Grignard aromatiques catalysée par du cobalt (Schéma I-1). Depuis, de nombreuses réactions de couplages croisés ont été développées employant des catalyseurs métalliques de natures variées tels que du palladium, du nickel, du fer, du cobalt ou encore du manganèse.⁴² Cet essor a permis aux réactifs de Grignard d'être majoritairement employés dans de nombreuses procédures, autant en laboratoire qu'en industrie.⁴³

³⁹ B. J. Wakefield, *Organomagnesium methods in organic chemistry*, Academic Press, London, UK, **1995**.

⁴⁰ G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Handbook of Grignard reagents*, CRC Press, **1996**.

⁴¹ M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2316-2320.

⁴² J. Cossy, *Grignard Reagents and Transition Metal Catalysts: Formation of C-C Bonds by Cross-coupling*, De Gruyter, **2016**.

⁴³ T. Banno, Y. Hayakawa, M. Umeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 288-291.

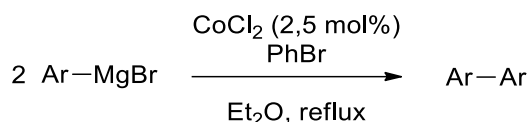


Schéma I-1 : Première réaction de couplage croisé carbone-carbone catalysée au cobalt.

Comparés à leurs analogues organomagnésiens, les organozinciques ont été bien moins développés et étudiés, compte tenu de leur plus faible réactivité. Cette étude bibliographique vise à décrire les différentes stratégies de formation de composés organozinciques et plus particulièrement de détailler les méthodes de synthèse des dérivés organozinciques d'alkyles.

1.1. Préparations de composés organozinciques d'alkyles

En 1849, Frankland⁴⁴ a découvert que chauffer de l'iodoéthane en présence de poudre de zinc produisait un composé extrêmement pyrophorique, le diéthylzinc, correspondant au premier composé organozincique synthétisé. Des études de réactivités et d'emplois de ces composés organozinciques dans des réactions de couplages croisés carbone-carbone ont été réalisées.⁴⁵ Cependant, ces composés organozinciques étant moins réactifs que leurs analogues organomagnésiens, il a fallu attendre le développement du couplage croisé de Negishi en 1977⁴⁶ pour connaître l'avènement de ce composé organométallique. En effet, Ei-ichi Negishi a découvert qu'il était possible de former une liaison carbone-carbone entre un dérivé halogéné aryle et un composé organozincique en présence d'un catalyseur à base de nickel ou de palladium (Schéma I-2).⁴⁷ Aujourd'hui, cette réaction de couplage croisé de Negishi est employée dans de nombreuses applications comme par exemple pour la fabrication de composés agrochimiques,⁴⁸ de produits naturels⁴⁹ ou encore de produits pharmaceutiques.⁵⁰ Cette utilisation très répandue a valu à Negishi d'être récompensé en 2010 par le prestigieux prix Nobel pour ses travaux sur les couplages croisés catalysés au palladium.⁵¹ Plus récemment

⁴⁴ E. von Frankland, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 71, 171-213.

⁴⁵ G. Wagner, A. Saytzeff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1875**, 175, 361-374.

⁴⁶ a) E.-i. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821-1823 ; b) A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.

⁴⁷ E.-i. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340-348.

⁴⁸ P. Devendar, R.-Y. Qu, W.-M. Kang, B. He, G.-F. Yang, *J. Agric. Food Chem.* **2018**, 66, 8914-8934.

⁴⁹ M. M. Heravi, E. Hashemi, N. Nazari, *Mol. Divers.* **2014**, 18, 441-472.

⁵⁰ a) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027-3043 ; b) J. Magano, J. R. Dunetz, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2177-2250.

⁵¹ C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5062-5085.

de nouvelles réactions de couplages croisés ont été développées en utilisant d'autres métaux de transition non nobles tels que le fer, le cuivre ou encore le cobalt.⁵² L'utilisation de ces réactifs organozinciques dans des réactions de couplages croisés reste à l'heure actuelle un enjeu permettant notamment l'utilisation de nouveaux partenaires de couplages. Dans ce contexte, Baran⁵³ a récemment montré l'efficacité d'un couplage croisé Csp³-Csp³ catalysé au nickel entre un dérivé diorganozincique d'alkyle et un ester redox actif. L'utilisation du dérivé organozincique dans cette réaction est essentielle puisqu'elle permet de conserver l'intégrité chimique de la fonction ester tout en favorisant une étape de transmétallation avec le nickel.

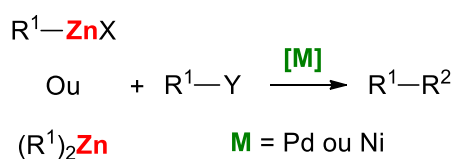


Schéma I-2 : Schéma général de la réaction du couplage croisé de Negishi.

Il existe différentes méthodologies permettant la formation de plusieurs types de réactifs organozinciques tels que les halogénures organozinciques **R-Zn-X** (X = I, Br ou Cl la plupart du temps), les diorganozinciques **R₂Zn** ou encore les tri- ou tétraorganozincate **R₃Zn⁻** ou **R₄Zn²⁻** (Schéma I-3). Il est possible d'obtenir ces dérivés organozinciques *via* l'utilisation d'un intermédiaire organométallique ou *via* l'utilisation de zinc métallique.⁵⁴ Les méthodes employant un intermédiaire organométallique sont l'échange halogène/métal, la transmétallation et la déprotonation. Cette dernière méthode, la déprotonation, ne peut s'appliquer qu'à des substrats aromatiques et ne sera donc pas plus détaillée dans la suite cette étude bibliographique. Les méthodes employant un intermédiaire organométallique permettent au zinc de garder le même degré d'oxydation. La nature de l'espèce organométallique intermédiaire employée peut être une autre espèce organozincique, un Grignard ou encore un organolithien. Il est également possible de préparer des dérivés

⁵² a) D. Haas, J. M. Hammann, R. Greiner, P. Knochel, *ACS Catal.* **2016**, 6, 1540-1552 ; b) B. Wei, P. Knochel, *Synthesis* **2022**, 54, 246-254.

⁵³ T. Qin, J. Cornella, C. Li, L. R. Malins, J. T. Edwards, S. Kawamura, B. D. Maxwell, M. D. Eastgate, P. S. Baran, *Science* **2016**, 352, 801-805.

⁵⁴ a) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117-2188 ; b) P. Knochel, N. Millot, A. L. Rodriguez, C. E. Tucker, Preparation and applications of functionalized organozinc compounds in *Organic Reactions*, Vol. 58, John Wiley & Sons, **2004**, 417-759 ; c) F. H. Lutter, M. S. Hofmayer, J. M. Hammann, V. Malakhov, P. Knochel, Generation and trapping of functionalized aryl- and heteroaryl magnesium and -zinc compounds in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, **2020**, 63-120.

organozinciques par insertion directe de zinc métallique dans une liaison carbone-halogène ou par insertion de zinc métallique catalysée par un métal. Dans ce cas, le zinc métallique utilisé possède un degré d'oxydation zéro (Zn^0), qui après activation peut réaliser une addition oxydante d'une liaison C-X d'un substrat d'intérêt pour former le composé organozincique correspondant et ainsi être oxydé de deux unités (Zn^{II}).

Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur la formation de dérivés organozinciques d'alkyles qui sont majoritairement des halogénures organozinciques ou des diorganozinciques d'alkyles obtenus par les méthodes d'échange halogène/métal, de transmétallation et d'insertion directe.

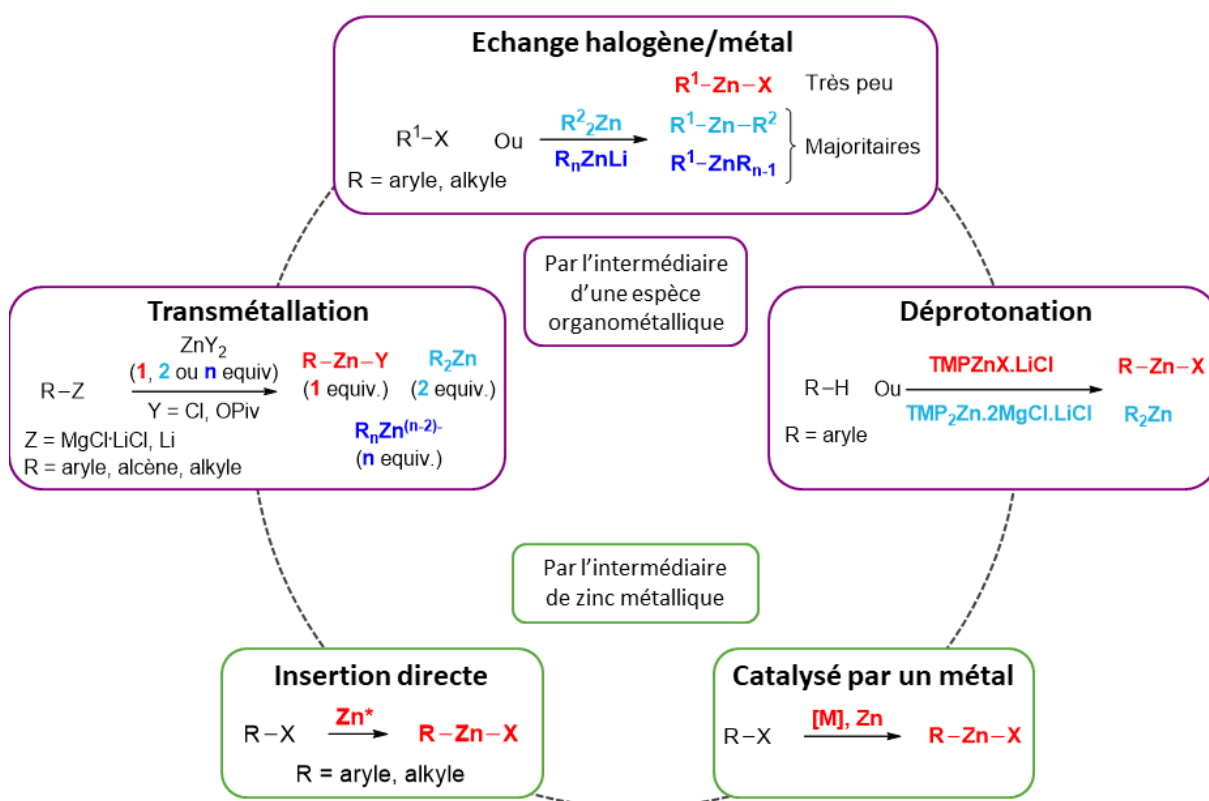


Schéma I-3 : Différentes méthodes pour préparer des composés organozinciques.

1.1.1. Méthode d'échange halogène/métal

La méthode d'échange halogène/métal consiste à introduire l'atome de zinc grâce à un échange avec un halogène présent sur le substrat d'intérêt. Dans les exemples présentés ci-dessous, l'halogène est un iode ou un brome, le métal quant à lui correspond au zinc qui est

présent sous forme d'une espèce organométallique : le diéthylzinc, au degré d'oxydation +II (Zn^{II}). Le degré d'oxydation du centre métallique ne change pas au cours de la réaction.

Seul le groupe de Knochel a décrit des procédures de préparation de composés organozinciques d'alkyles par échange halogène/métal dans les années 90. D'abord, il a développé la synthèse de composés diorganozinciques d'alkyles fonctionnalisés par une réaction d'échange halogène/métal entre des iodures d'alkyles fonctionnalisés et le diéthylzinc.⁵⁵ Cette réaction se déroule en présence d'un excès de diéthylzinc et sans solvant, permettant de d'abord obtenir un mélange de diorganozinciques, d'éthyl-organozinciques d'alkyles et d'iodoéthane (Schéma I-4). L'excès de diéthylzinc et d'iodoéthane a ensuite été éliminé par évaporation sous pression réduite, permettant également la formation du produit diorganozincique souhaité. Les rendements des diorganozinciques fonctionnalisés n'ont pas été précisés mais ils doivent être suffisants pour pouvoir ensuite être utilisés en catalyse. En effet, ces réactifs ont directement été utilisés dans des réactions d'additions asymétriques avec des aldéhydes en présence de titane menant à la formation des produits d'addition correspondants, les alcools secondaires fonctionnalisés de manière énantiosélective.



Schéma I-4 : Préparation de composés dialkylzinciques fonctionnalisés via une méthode d'échange iodure/zinc.

Ensuite, Knochel a décrit la préparation de composés de diorganozinciques d'alkyles catalysée au cuivre (Schéma I-5).⁵⁶ L'ajout de CuI permet de faciliter la formation du composé diorganozincique et de diminuer la quantité de diéthylzinc employé, qui était préalablement de 5 équivalents. Une fois les réactifs organozinciques préparés ils ont été employés dans des réactions d'addition avec des aldéhydes pour former les alcools correspondants. L'utilisation d'un catalyseur à base de titane avec un ligand chiral a permis au groupe de Knochel de réaliser la réaction d'addition de manière énantiosélective.

⁵⁵ M. J. Rozema, A. Sidduri, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956-1958.

⁵⁶ M. J. Rozema, C. Eisenberg, H. Lütjens, R. Ostwald, K. Belyk, P. Knochell, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3115-3118.

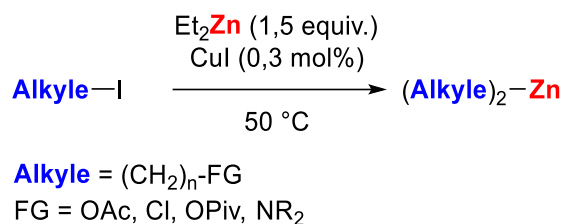


Schéma I-5 : Préparation de diorganozinciques d'alkyles via une méthode d'échange iodure/zinc catalysée au cuivre.

Il est également possible de préparer des halogénures d'organozinciques par transmétallation. En effet, l'utilisation d'un complexe de palladium ((1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocene)palladium^{II}, 3 mol%) en tant que catalyseur en présence de 2 équivalents de diéthylzinc dans du THF à 25 °C a permis la formation d'un iodure d'organozincique d'octane avec un rendement de 78%.⁵⁷ Par comparaison, la méthode employant la catalyse au cuivre a produit le réactif dioctylzincique, ce qui démontre l'importance du catalyseur dans ce type de transformation permettant l'obtention de divers organozinciques, halogénure d'organozincique ou diorganozincique (Schéma I-6).

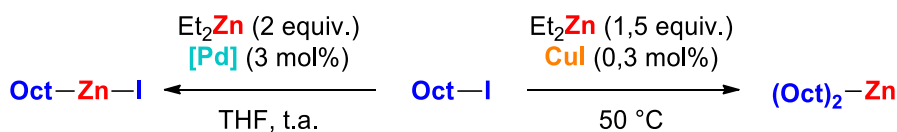


Schéma I-6 : Comparaison des méthodes de préparation de dérivés organozinciques d'alkyles catalysées au palladium ou au cuivre.

Par la suite, Knochel a développé une méthode de formation de bromures organozinciques d'alkyles fonctionnalisés par échange halogène/métal entre un dérivé de bromure d'alkyle fonctionnalisé et le diéthylzinc.⁵⁸ Cette réaction a eu lieu en présence de MnBr₂ et CuCl en quantité catalytique (Schéma I-7). L'emploi de ces additifs a pour but d'aider à la formation de l'espèce organozincique.

⁵⁷ H. Stadtmueller, R. Lentz, C. E. Tucker, T. Stuedemann, W. Doerner, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7027-7028.

⁵⁸ I. Klement, P. Knochel, K. Chau, G. Cahiez, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1177-1180.

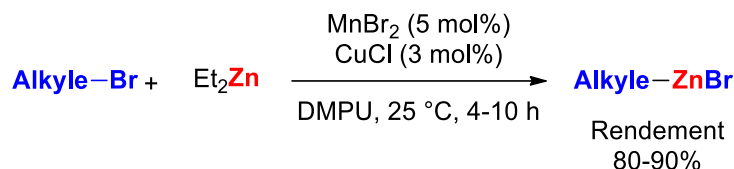


Schéma I-7 : Préparation de bromures organozinciques d'alkyles via une méthode d'échange bromure/zinc.

Dans son étude, Knochel a proposé le mécanisme suivant (Schéma I-8). D'abord, une réaction se produit entre les espèces CuCl, MnBr₂ et Et₂Zn permettant de former une espèce catalytique active à bas degré d'oxydation représentée dans le Schéma I-8 par ML_n. Ensuite, cette espèce réalise une addition oxydante dans le bromooctane permettant la formation d'un intermédiaire organométallique de type Br-ML_n-Oct. Ce dernier réagit ensuite avec le diéthyle zinc *via* une étape de transmétallation conduisant à l'organozincique OctZnBr ainsi qu'à un complexe de type Et-ML_n-Et qui régénère l'espèce active par une étape de β-H élimination suivi d'une élimination réductrice conduisant à la formation d'éthane et d'éthylène. Cette étude mécanistique repose principalement sur les produits observés à la fin de la réaction. La nature de l'espèce catalytiquement active n'a pas pu être identifiée.

Ces composés de bromures organozinciques d'alkyles fonctionnalisés ont ensuite été utilisés dans des couplages croisés avec des dérivés d'iodures d'aryles fonctionnalisés catalysés au palladium.

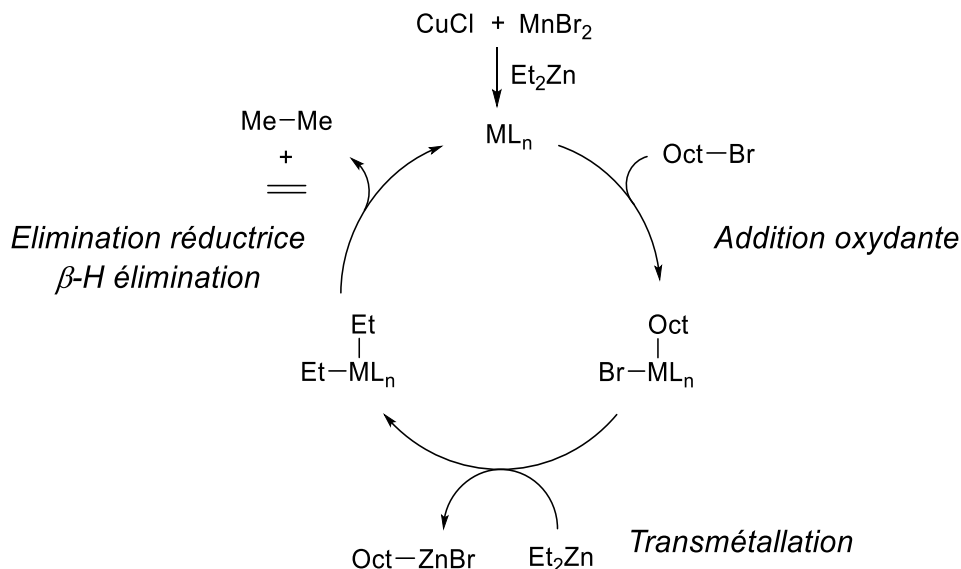


Schéma I-8 : Proposition mécanistique de la formation des bromures organozinciques d'alkyles via une méthode d'échange bromure/zinc.

Enfin, Knochel a développé une procédure similaire catalysée au nickel. Les meilleures conditions expérimentales employaient 5 mol% de Ni(acac)₂ et deux équivalents de diéthylzinc à 55 °C sans solvant (Schéma I-9).⁵⁹ La réaction a montré tolérer des bromures et chlorures d'alkyles. Cependant, l'emploi de chlorure d'alkyle nécessitait des temps de réaction supérieurs. De plus, très peu de groupes fonctionnels sur les organozinciques ont été employés, seulement les fonctions esters et amines tertiaires ont semblé être tolérées.

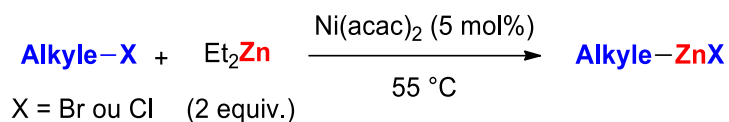


Schéma I-9 : Préparation de bromures organozinciques d'alkyles via une méthode d'échange bromure/zinc catalysée au nickel.

Knochel a proposé un cycle catalytique identique à celui proposé précédemment. Dans ce cas, l'espèce catalytiquement active a été définie comme étant à base de nickel. Il a proposé que le zinc réduit le Ni^{II}(acac)₂ en Ni⁰ (Schéma I-10).

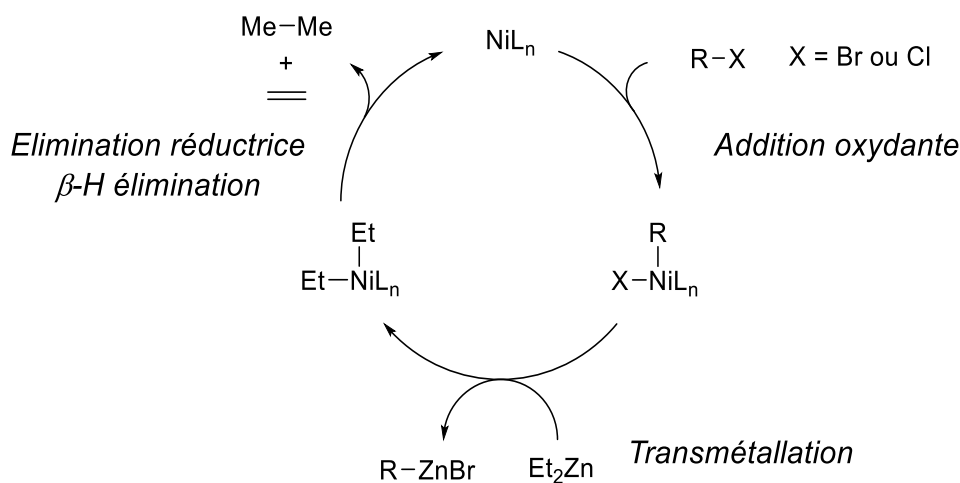


Schéma I-10 : Proposition mécanistique de la formation des bromures organozinciques d'alkyles via une méthode d'échange halogénure/zinc catalysée au nickel.

En conclusion, seul le groupe de Knochel a décrit des procédures d'échanges halogène/métal pour la formation de composés organozinciques d'alkyles. La première méthode a démontré la formation de composés diorganozinciques d'alkyles *via* un échange iodure/zinc sans solvant. Ensuite, il a développé une méthode de formation de composés diorganozinciques

⁵⁹ S. Vettel, A. Vaupel, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7473-7481.

d'alkyles catalysée par CuI permettant de diminuer la quantité de diéthylzinc employée. Cette même méthodologie a été appliquée avec une catalyse au palladium produisant l'analogie halogénure organozincique d'alkyle. Knochel a ensuite décrit deux procédures d'échange halogène/zinc catalysées au Mn/Cu ou au Ni permettant de préparer les halogénures organozinciques d'alkyles correspondants. Il semble donc possible de contrôler la nature du dérivé organozincique formé (diorganozinciques ou halogénures organozinciques d'alkyles) en fonction de la nature du catalyseur employé. Par ailleurs, seuls quelques exemples de dérivés organozinciques ont été présentés portant peu de fonctionnalités. De plus, les études réalisées sur la compréhension mécanistique sont minces et des études complémentaires seraient nécessaires afin d'éclaircir le rôle de chaque réactif.

1.1.2. Méthode de transmétallation

La méthode de transmétallation consiste à réaliser une transmétallation entre une espèce organométallique à base de zinc, telle qu'un sel d'halogénure de zinc, et une autre espèce organométallique telle qu'un organolithien, un organoborane ou un réactif de Grignard.⁵⁴ Le groupe de Knochel a développé de nouvelles méthodologies dans les années 90, comme pour les méthodes d'échange halogène/métal. Cependant, les méthodes de transmétallation ont été plus étudiées et ont mené au développement de travaux supplémentaires dans les années 2000.⁶⁰

En 1997, Knochel a décrit la préparation de composés diorganozinciques d'alkyles cycliques par une méthode de transmétallation entre des dérivés organoboranes et les diisopropylzinc.⁶¹ Cette méthode a permis de former des diorganozinciques d'alkyles cycliques disymétriques chiraux avec rétention de la configuration originale (Schéma I-11).

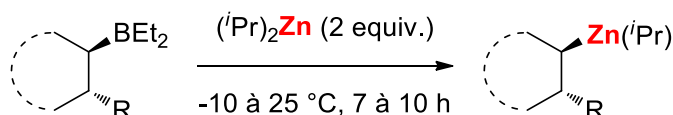


Schéma I-11 : Préparation d'organozinciques cycliques via une méthode de transmétallation.

⁶⁰ E. Hupe, M. I. Calaza, P. Knochel, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 136-142.

⁶¹ L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 245-246.

Knochel a ensuite étendu sa méthodologie à des composés diorganozinciques d'alkyles acycliques (Schéma I-12).⁶² La réaction a été réalisée sur des dérivés du styrène possédant un groupement méthoxy en position *ortho* car celui-ci permet d'accélérer l'échange bore/zinc. La réaction a également été effectuée en l'absence de groupement fonctionnel. Une fois encore cette méthodologie a permis la rétention de configuration du carbone portant le métal pendant l'échange bore/zinc.

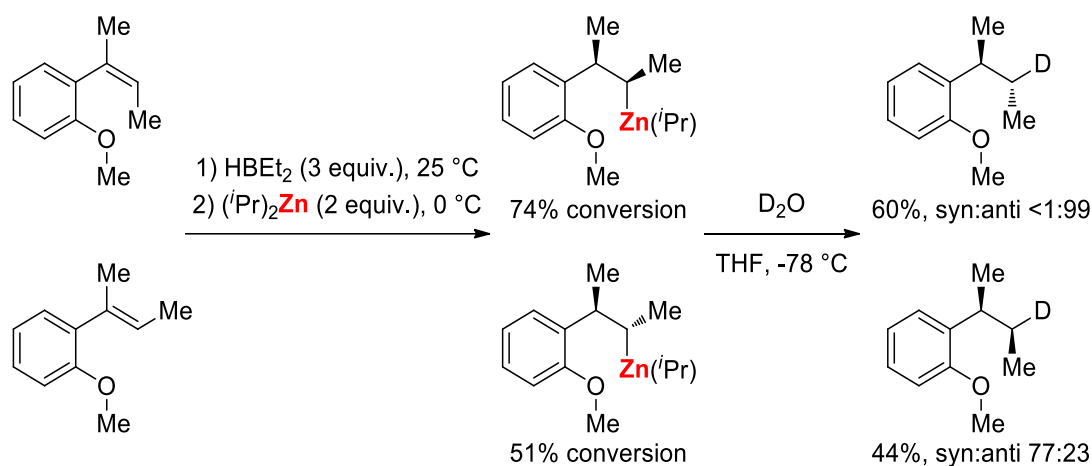


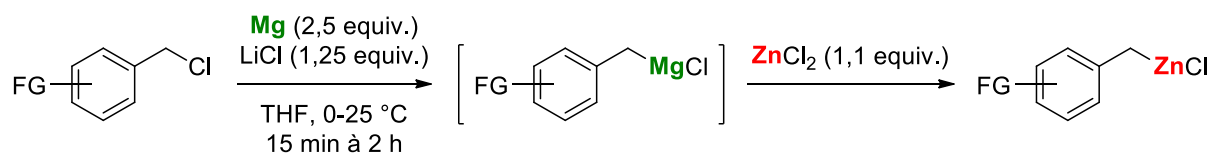
Schéma I-12 : Préparation d'organozinciques acycliques via une méthode de transmétallation.

Quelques années plus tard, en 2008, Knochel a développé une procédure permettant de préparer des chlorures organozinciques benzyliques à partir de chlorure de benzyles. Cette méthode implique une étape de transmétallation *in situ* en présence de ZnCl₂ avec un intermédiaire organomagnésien (Schéma I-13).⁶³ La présence de LiCl est primordiale dans cette réaction puisqu'il permet d'activer la surface du magnésium et facilite également l'insertion du métal dans la liaison carbone-halogène.⁶⁴ Les deux étapes, d'insertion et de transmétallation, ont été réalisées dans le même pot ce qui permet une bonne tolérance de groupements fonctionnels puisque, dès que le réactif organomagnésien a été formé, il se retrouve consommé par l'étape de transmétallation conduisant à l'espèce organozincique plus tolérante. Ce travail ne comporte pas d'étude mécanistique sur la formation du dérivé organozincique.

⁶² C. Darcel, F. Flachsmann, P. Knochel, *Chem. Commun.* **1998**, 205-206.

⁶³ A. Metzger, F. M. Piller, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2008**, 5824-5826.

⁶⁴ a) A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6040-6044 ; b) F. M. Piller, P. Appukkuttan, A. Gavryushin, M. Helm, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6802-6806.



FG = CN, CO₂Et, OMe, SMe, Cl, F, CF₃

Schéma I-13 : Préparation de chlorures organozinciques benzyliques via une méthode de transmétallation en présence de LiCl et ZnCl₂.

Les réactifs organozinciques ont ensuite été engagés dans des réactions de couplages croisés de type Negishi catalysées au cuivre ou au palladium avec divers substrats, tels que des aldéhydes, produisant les produits d'addition correspondants ou encore des chlorures d'acides permettant de former les produits de couplage correspondants.

Cette même méthodologie a ensuite été appliquée à des substrats moins réactifs, des bromures d'alkyles.⁶⁵ Cette réaction a montré tolérer diverses fonctionnalités telles que des halogènes, des esters, cyanos, amides et cétones (Schéma I-14). Dans ce cas également les réactifs bromures organozinciques d'alkyles ont été employés dans des couplages croisés de type Negishi avec divers électrophiles.

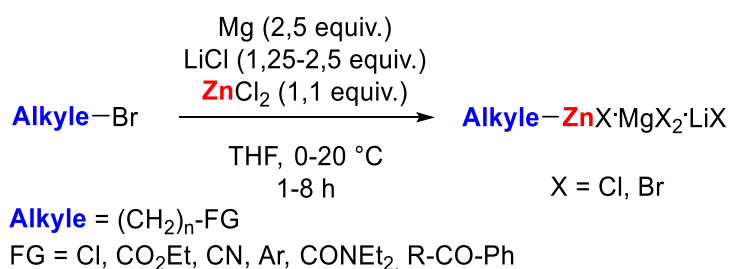


Schéma I-14 : Préparation de chlorures organozinciques d'alkyles via une méthode de transmétallation en présence de LiCl.

En conclusion, Knochel a développé deux stratégies employant la méthode de transmétallation pour former des composés organozinciques. La première stratégie s'appuie sur un échange bore/zinc permettant de former des diorganozinciques d'alkyles cycliques et acycliques de manière énantiosélective. La deuxième stratégie consiste quant à elle à utiliser un réactif de Grignard comme intermédiaire organométallique afin de former un halogénure d'organozincique d'alkyle. Dans ces deux cas, aucune étude mécanistique n'a été réalisée.

⁶⁵ T. D. Blümke, F. M. Piller, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4082-4084.

1.1.3. Méthode d'insertion directe

La méthode d'insertion directe de zinc métallique dans une liaison carbone-halogène est la méthode la plus commune pour préparer des dérivés organozinciques d'alkyle. Historiquement, après la découverte des composés organozinciques par Frankland en 1849, Reformatsky fut également l'un des pionniers dans la préparation des réactifs organozinciques d'alkyle par méthode d'insertion directe.⁶⁶ En effet, il a montré en 1887 la préparation de bromures d'organozinciques d'esters aliphatiques par insertion directe de zinc métallique, suivie de leur addition sur des dérivés carbonyles. Depuis, la réaction de Reformatsky est toujours grandement employée en synthèse organique.⁶⁷ Plus récemment, au milieu des années 80, les groupes de Yoshida⁶⁸ et de Luche⁶⁹ ont décrit des procédures de préparation d'halogénures d'organozinciques d'alkyles *via* une méthode d'insertion directe de zinc métallique. L'espèce de zinc employée est un amalgame de zinc-cuivre nécessitant l'utilisation de substrats très activés afin d'obtenir les composés organozinciques correspondants. Afin de pouvoir étendre cette méthode à une gamme de substrats plus étendue, l'idée est d'utiliser un zinc plus activé. Pour cela, Rieke a décrit pour la première fois en 1991, la formation de bromures d'organozinciques d'alkyles primaires obtenus par un zinc métallique très activé.⁷⁰ Ce Zn⁰ activé a été obtenu par la réduction de chlorure de zinc en présence de naphthaléniure de lithium. Le naphthaléniure joue un rôle de transfert d'électrons permettant la réduction et nécessitant des conditions expérimentales strictement anhydres et anaérobiques. Le zinc extrêmement activé ainsi formé, aussi appelé zinc de Rieke, peut ensuite réaliser une addition oxydante dans la liaison carbone-halogène du substrat organique employé (alkyle, aryle, vinyle) pour former le composé organozincique correspondant (Schéma I-15). Cette réaction tolère plusieurs groupements fonctionnels sur les alkyles tels que des cyanos, des chlorures, des aryles ou encore des esters. En 1994, Rieke a élargi cette méthode aux bromures d'alkyles

⁶⁶ a) S. Reformatsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 1210-1211 ; b) S. Reformatsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 2842-2847.

⁶⁷ a) A. Fürstner, *Synthesis* **1989**, *1989*, 571-590 ; b) F. Orsini, G. Sello, *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 111-135 ; c) P. G. Cozzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2568-2571 ; d) S. Choppin, L. Ferreiro-Medeiros, M. Barbarotto, F. Colobert, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 937-949 ; e) H. Pellissier, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 325-344.

⁶⁸ Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, K. Tsubaki, Z.-i. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5559-5562.

⁶⁹ C. Petrier, C. Dupuy, J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3149-3152.

⁷⁰ Première description de l'activation du zinc : R. D. Rieke, S. J. Uhm, P. M. Hudnall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 269b-270. Première formation de bromures d'organozinciques d'alkyles : L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1445-1453.

secondaires et tertiaires permettant de synthétiser les bromures d'organozinciques d'alkyles correspondants.⁷¹

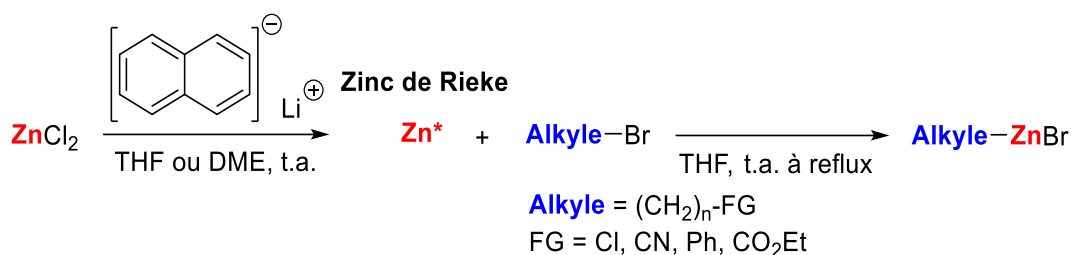


Schéma I-15 : Préparation de bromures d'organozinciques d'alkyles via une méthode d'insertion directe.

Quelques années plus tard, en 2003, Huo⁷² a développé la préparation de composés organozinciques utilisant une activation alternative du zinc dans le DMA. Le Zn⁰ a été activé par une quantité catalytique d'iode. En effet, l'iode permet de décaper puis d'activer la surface de la poudre de zinc commerciale. De plus, la formation d'un ion iodure *in situ* permettrait de générer un intermédiaire iodure d'alkyle, plus réactif que son homologue bromé, qui permettrait une formation plus rapide de l'organozincique correspondant. Cette réaction de préparation d'halogénures organozinciques d'alkyles a montré tolérer plusieurs groupements fonctionnels tels que des halogènes, esters, éthers, nitriles, amides, acétals et alcènes (Schéma I-16).

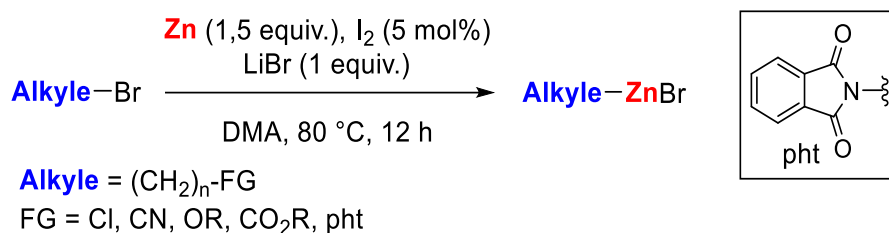


Schéma I-16 : Préparation de bromure d'organozinciques d'alkyles via une méthode d'insertion directe en présence d'I₂.

En 2006, Knochel a développé une méthode de préparation de bromures d'organozinciques d'alkyles en présence de LiCl dans du THF.^{64a} Il a démontré que l'ajout de LiCl facilite l'insertion du zinc dans la liaison carbone-halogène. Par ailleurs, la poudre de zinc commerciale est

⁷¹ M. V. Hanson, J. D. Brown, R. D. Rieke, Q. J. Niu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7205-7208.

⁷² S. Huo, *Org. Lett.* **2003**, 5, 423-425.

activée par le 1,2-dibromoéthane et le TMS-Cl.⁷³ Cette méthode de synthèse a été appliquée à divers substrats, d'abord des bromures d'alkyles,^{64a} puis à des chlorures benzyliques⁷⁴ portant des groupements fonctionnels variés tels que des chlorures, éthers, esters et nitriles, et permettent la formation des halogénures d'organozinciques correspondants avec un adduit de LiCl (Schéma I-17).

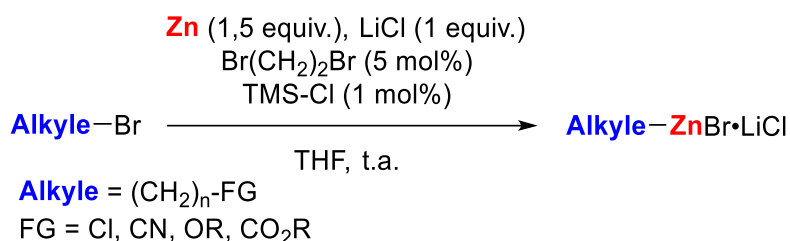


Schéma I-17 : Préparation de bromure d'organozinciques d'alkyles via une méthode d'insertion directe en présence de LiCl.

Tout comme les autres organozinciques décrits précédemment, ces bromures ou chlorures d'organozinciques d'alkyles associés au LiCl ont montré une bonne réactivité dans des couplages croisés de type Negishi catalysés au palladium.

En conclusion, plusieurs procédures impliquant une stratégie d'insertion directe ont été développées. D'abord, la méthode de Rieke, méthode historique, est efficace mais requière des conditions de formation du zinc métallique très strictes et les groupements fonctionnels tolérés sont limités. La méthode de Knochel nécessite également plusieurs étapes d'activation du zinc sous des conditions strictes. Cependant, la tolérance de groupements fonctionnels est largement supérieure. Des problèmes de réactivité liés à la présence de l'adduit LiCl pourraient également être une limitation de cette méthode. Enfin, la méthode de Huo possède plusieurs avantages tels que l'emploi de zinc commercial et son activation relativement facile. De plus, de nombreux groupements fonctionnels sont tolérés. Cependant, l'utilisation du DMA en tant que solvant peut limiter l'application des réactifs organozinciques dans les couplages croisés. Par ailleurs, il est possible d'activer le zinc de manière plus douce

⁷³ P. Knochel, P. Jones, Preparation of highly functionalized copper reagents in *Organozinc reagents: a practical approach* (Ed.: R. J. K. Taylor), Oxford University Press, **1994**, 85-104.

⁷⁴ A. Metzger, M. A. Schade, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1107-1110.

en utilisant la voie électrochimique⁷⁵ ou les liquides ioniques.⁷⁶ Il est important de noter que l'activation du zinc est indispensable à la réactivité, ce qui rend cette étape essentielle à la méthodologie et nécessite de perpétuelles améliorations.

1.2. Les enjeux et objectifs

Dans cette partie, nous avons évoqué le nombre relativement restreint de stratégies pour préparer des dérivés organozinciques d'alkyles. La plupart de ces méthodologies datent des années 90/2000 et n'ont pas été complètement approfondies. D'abord, la méthode d'échange halogène/métal, utilise toujours du diéthylzinc en excès et n'a pas démontré son efficacité sur un grand nombre de substrats. Ensuite, la méthode de transmétallation requière l'emploi d'un intermédiaire organométallique pouvant limiter la tolérance envers certains groupements fonctionnels. Enfin, la méthode d'insertion directe est la plus employée car elle permet l'accès le plus directe à l'organozincique désiré. Finalement, la grande majorité de ces méthodes requière des conditions expérimentales drastiques anhydres et anaérobiques, souvent liées à l'activation du zinc ou à l'emploi d'un intermédiaire organométallique. Le développement d'une méthode employant des conditions plus douces serait donc intéressant. De plus, une conséquence directe de ces fortes conditions est la limitation en termes de tolérance de groupements fonctionnels. Les groupes de Knochel et Huo ont su dépasser ces difficultés en utilisant l'addition de LiCl ou de DMA, créant d'autres limitations au niveau de l'application du réactif organozincique dans les couplages croisés de type Negishi. Des améliorations sont donc envisageables dans cette direction.

Les objectifs de ce projet sont donc de développer une méthode de préparation d'organozinciques d'alkyles employant des conditions douces, sous conditions atmosphériques permettant une compatibilité maximale avec le plus grand nombre de fonctionnalité. Le but serait également de pouvoir appliquer ces réactifs dans une réaction de couplage croisé de type Negishi afin de démontrer l'applicabilité de cette méthodologie. Des enjeux de compatibilité de milieux réactionnels entre les deux étapes de réactions sont donc à envisager.

⁷⁵ a) C. Gosmini, Y. Rollin, C. Gebehenne, E. Lojou, V. Ratovelomanana, J. Perichon, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5637-5640 ; b) N. Kurono, T. Inoue, M. Tokuda, *Tetrahedron* **2005**, 61, 11125-11131.

⁷⁶ M. C. Law, K.-Y. Wong, T. H. Chan, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10434-10439.

2. Synthèse de dérivés d'organozinciques d'alkyles catalysée au cobalt

2.1. Etude méthodologique de la formation de dérivés organozinciques d'alkyles

En 2003, notre groupe a montré qu'il était possible de former des dérivés organozinciques d'aryles par catalyse au cobalt à partir de bromures d'aryles (Schéma I-18).⁷⁷ L'utilisation de simple sel de bromure de cobalt (CoBr_2) dans de l'acétonitrile à température ambiante a permis, sans ajout de ligand additionnel, la formation de multiples dérivés organozinciques d'aryles substitués par des groupements tant électrodonneurs qu'électroattracteurs ou encore avec des hétéro-aryles. De plus, cette méthodologie possède un avantage considérable puisqu'elle tolère des conditions atmosphériques sous air et avec des solvants non distillés.

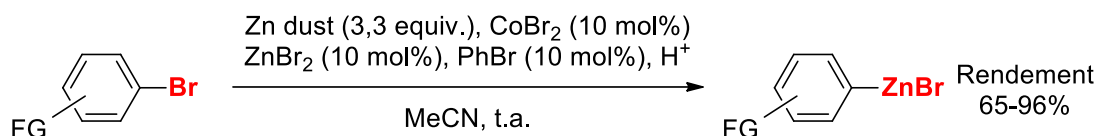


Schéma I-18 : Formation d'organozinciques d'aryles par catalyse au cobalt.

L'objectif de ce projet était de transposer cette méthodologie à des dérivés alkyles dans le but de former les organozinciques d'alkyles correspondants (Schéma I-19). Pour cela, les conditions expérimentales précédentes ont d'abord été reprises puis optimisées. Afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, l'éthyl-4-bromobutyrate a été choisi comme composé modèle. Dans cette réaction, il est possible de former plusieurs produits : le dérivé organozincique d'alkyle **I-2**, qui est le produit souhaité, et deux sous-produits qui sont le produit réduit **I-3** et le produit d'homocouplage **I-4**. Les réactions ont été suivies par chromatographie en phase gazeuse (GC) après iodolyse du prélèvement et en utilisant le décane comme étalon interne. L'étape d'iodolyse est essentielle car il n'est pas possible d'analyser directement le dérivé organométallique par GC. L'iodolyse permet donc de convertir le groupement organométallique par un atome d'iode observable en GC et différenciable du composé bromure de départ.

⁷⁷ H. Fillon, C. Gosmini, J. Périchon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3867-3870.

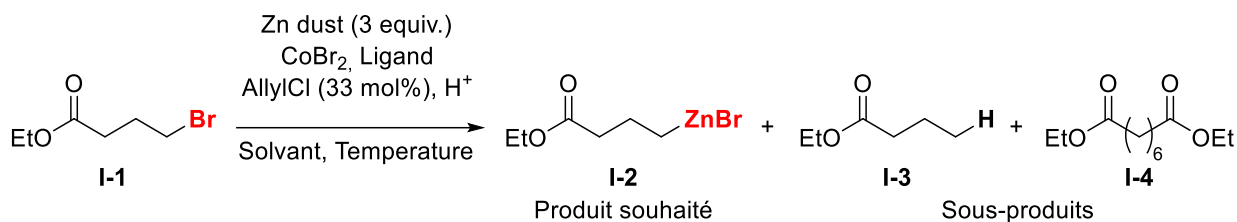


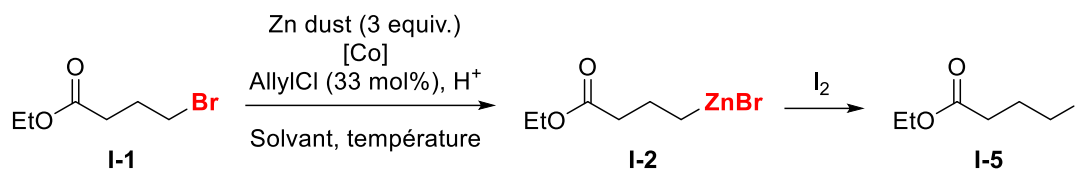
Schéma I-19 : Formation du composé organozincique d'alkyle par catalyse au cobalt.

2.1.1. Influence de l'iodolyse

Afin de vérifier les résultats obtenus lors de l'optimisation de la réaction, l'étape de l'iodolyse a été examinée. L'iodolyse permet le suivi de la réaction en GC, c'est donc un paramètre très important. En effet, l'efficacité de l'iodolyse doit être optimale afin de déterminer la quantité de produit formé et donc le rendement de la réaction. Pour cela, une réaction de formation d'organozincique a été réalisée puis un même prélèvement a été iodolysé suivant la méthode A, B ou C (Tableau I-1). L'iodolyse a été réalisée en utilisant un excès d'iode. Trois méthodes d'iodolyse ont été testées sur la même réaction. D'abord, la méthode A consistait à sublimer l'iode puis à laisser le milieu refroidir à température ambiante. Ensuite, le prélèvement était versé sur l'iode. Dans la méthode B, l'iode était également sublimé mais le prélèvement était ajouté à chaud. Enfin, la méthode C correspondait à l'ajout du prélèvement dans une solution d'iode dans du THF à température ambiante. Pour chaque méthode, une fois le prélèvement en contact avec l'iode, une extraction acétate d'éthyle / thiosulfate de sodium était réalisée, suivie d'une filtration sur silice. Après analyse des échantillons par GC, les résultats de conversion et de rendement sont présentés dans le Tableau I-1. Dans les trois cas, la conversion en réactif de départ I-1, était supérieure à 90%. De plus, en aucun cas le produit d'homocouplage alkyle-alkyle I-4 n'a été observé. En ce qui concerne le rendement de l'organozincique d'alkyle I-2, correspondant à l'éthyl-4-iodobutyrate I-5, une différence significative a été observée selon la méthode employée. En effet, l'emploi de la méthode B n'a donné que 52% de rendement alors que la méthode C a donné 65% et la méthode A 80% de rendement. Dans le cas des méthodes B et C, une quantité respective de 43% et 30% de produit réduit I-3 a été observée alors que seulement 12% de produit réduit I-3 a été détecté avec la méthode A. Ces différences de valeurs en produit réduit expliquent les différences observées au niveau des rendements du produit organozincique. Il est donc primordial de bien réaliser l'iodolyse du prélèvement afin d'obtenir des rendements correspondant au produit

organozincique formé et non au sous-produit réduit. L'étape de sublimation est importante afin d'activer l'iode. Il est également nécessaire d'attendre que le milieu soit revenu à température ambiante avant de verser le prélèvement afin d'éviter la formation du sous-produit réduit. La méthode A a donc été employée dans le reste de l'étude.

Tableau I-1 : Optimisation de l'étape d'iodolyse dans la formation de l'organozincique d'alkyle.



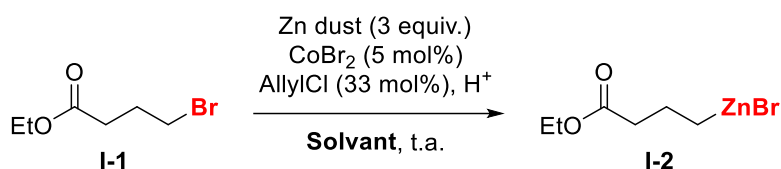
Entrée	Iodolyse	Conversion I-1 (%)	Rendement I-2 (%)
1	Méthode A	92	80
2	Méthode B	95	52
3	Méthode C	95	65

2.1.2. Influence du solvant

Une fois l'iodolyse optimisée, les paramètres expérimentaux de la réaction de formation du composé organozincique ont été examinés. Dans un premier temps, l'influence de la nature du solvant a été étudiée (Tableau I-2). Pour commencer, des conditions expérimentales similaires à la formation des composés organozinciques d'aryles ont été testées, utilisant 5 mol% de CoBr_2 sans ligand dans de l'acétonitrile non distillé à température ambiante sous air.⁷⁷ Malheureusement, l'emploi de ces conditions n'a pas permis d'observer de conversion de **I-1** (Entrée 1). Par conséquent, l'ajout d'un co-solvant a été expérimenté. Différents co-solvants coordinants tels que le DMSO, le DMF, le THF ou encore la pyridine, ont été testés et seul l'ajout de pyridine a démontré une efficacité permettant d'obtenir 79% de conversion de **I-1** et 66% de rendement de **I-2** (Entrée 5). Une très faible quantité de produit réduit **I-3** (2%) et de produit d'homocouplage **I-4** (4%) a été observée dans ces conditions. L'ajout d'une plus grande quantité de pyridine (ratio MeCN/Py 3:2) a permis de légèrement augmenter le rendement de **I-2** à 74% tout en conservant la même quantité de sous-produits **I-3** et **I-4** (Entrée 6). L'ajout de pyridine est donc primordial à la formation de l'organozincique d'alkyle.

Il est possible qu'elle joue le rôle de ligand auprès du cobalt pour stabiliser une espèce à bas degré d'oxydation, comme ce qui a été observé dans le cas des dérivés chlorures organozinciques d'aryles.⁷⁸ Il se pourrait également que la pyridine permette de stabiliser l'organozincique d'alkyle. Des cristaux ont été obtenus, permettant d'obtenir la structure cristallographique présentée sur la Figure I-1. Un complexe de Zn^{II} a été isolé possédant une géométrie tétraédrique avec deux ligands bromures et deux ligands pyridines en position *cis*. De mon point de vue, d'après la sphère de coordination de ce complexe, la pyridine jouerait un rôle de stabilisateur autour du zinc dans l'espèce organozincique, ce qui expliquerait pourquoi elle est si essentielle à la formation de l'organozincique. Par ailleurs, il est important de noter que toutes ces réactions ont été réalisées en utilisant des solvants non distillés et sous air, cette méthodologie tolère donc très bien des conditions atmosphériques.

Tableau I-2 : Optimisation de la nature du solvant dans la formation de l'organozincique d'alkyle.



Entrée	Solvant (1,5 M)	Conversion I-1 (%)	Rendement I-2 (%)
1	MeCN	0	0
2	MeCN/DMSO 4:1	0	0
3	MeCN/DMF 4:1	0	0
4	MeCN/THF 4:1	0	0
5	MeCN/Py 4:1	79	66
6	MeCN/Py 3:2	100	74

⁷⁸ a) C. Gosmini, M. Amatore, S. Claudel, J. Perichon, *Synlett* **2005**, 2171-2174 ; b) I. Kazmierski, C. Gosmini, J.-M. Paris, J. Perichon, *Synlett* **2006**, 881-884.

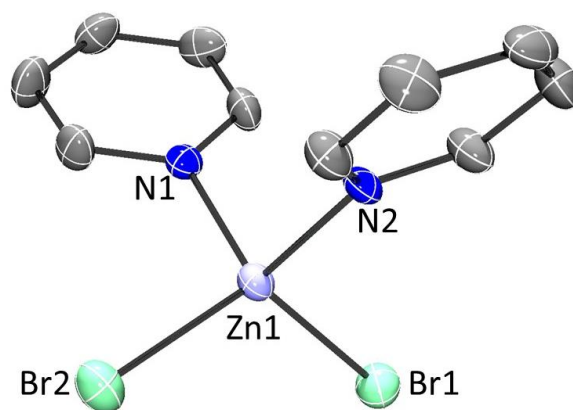
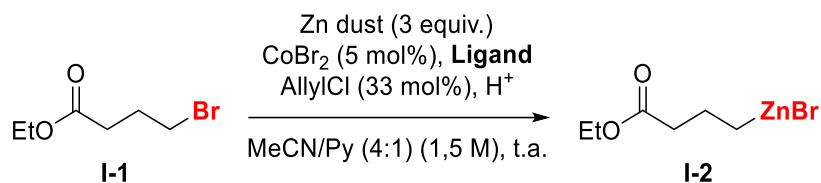


Figure I-1 : Représentation ORTEP d'un complexe de $ZnPy_2Br_2$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons : Zn1-N1 2,054(5), Zn1-N2 2,043(5), Zn1-Br1 2,3615(9), Zn1-Br2 2,3472(9) Å ; Angles : Br1-Zn1-N1 104,7(1), Br1-Zn1-N2 106,0(1), Br2-Zn1-N1 107,9(1), Br2-Zn1-N2 108,9(1), Br1-Zn1-Br2 120,99(4), N1-Zn1-N2 107,6(2) °.

2.1.3. Influence du ligand

Dans un deuxième temps, l'influence de la nature et de la quantité de ligand a été optimisée (Tableau I-3). D'abord, l'absence de ligand a montré un rendement modéré de 66% de **I-2** (Entrée 1). Différents ligands, la triphénylphosphine, la phénanthroline et la bipyridine, ont ensuite été ajoutés à un équivalent par rapport au cobalt, soit 5 mol% (Entrée 2 à 4). Des rendements entre 48 et 56% ont été obtenus démontrant qu'avec un ratio ligand/métal de 1:1 ces ligands ont une tendance à diminuer la formation de **I-2** car des rendements inférieurs à l'absence de ligand ont été obtenus. Néanmoins, l'emploi d'un ligand à base N-hétérocyclique, bipyridine ou phénanthroline, a comme avantage de diminuer la formation du produit réduit **I-3**. Ensuite, deux équivalents par rapport au cobalt (soit 10 mol%) de ces mêmes ligands ont été employés (Entrées 5 à 7). Lorsque PPh_3 a été utilisé, un rendement similaire de 56% a été obtenu (Entrée 5). Cependant, l'emploi de la phénanthroline et de la bipyridine a permis d'augmenter les rendements respectivement à 73% et 85% (Entrées 6 et 7). Des rendements de **I-2** similaires ont été obtenus avec l'utilisation d'un ratio 4:1 ou 3:2 en MeCN/Py (Entrée 7). Les meilleurs résultats ont donc été obtenus lors de l'utilisation de 10 mol% de bipyridine dans un mélange d'acétonitrile et de pyridine 4:1. L'emploi de la bipyridine permet d'une part d'augmenter le rendement mais aussi d'éviter la formation du sous-produit réduit **I-3**.

Tableau I-3 : Optimisation de la nature et de la quantité de ligand dans la formation de l'organozincique d'alkyle.



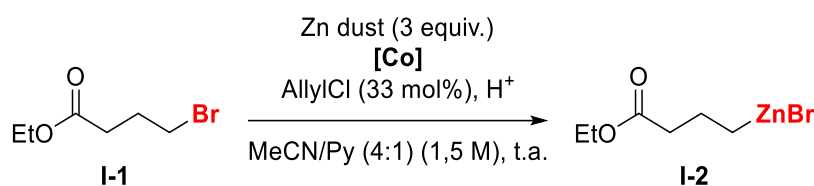
Entrée	Ligand	(mol%)	Conversion I-1 (%)	Rendement I-2 (%)
1	/	/	79	66
2	PPh ₃	5	67	48
3	Phen	5	76	52
4	Bipy	5	71	56
5	PPh ₃	10	77	55
6	Phen	10	95	73
7	Bipy	10	94 (100) ^a	85 (84) ^a

^aUtilisation d'un ratio 3:2 de MeCN/Py au lieu de 4:1.

2.1.4. Influence du catalyseur

Dans un troisième temps, l'influence de la charge catalytique a été étudiée (Tableau I-4). D'abord, la réaction a été réalisée en l'absence de cobalt, aucune conversion de **I-1** n'a été observée (Entrée 1). La présence de cobalt est donc indispensable à la réaction. Ensuite, plusieurs charges catalytiques d'1 mol% à 15 mol% ont été testées, toujours en conservant un ratio 1:2 cobalt/bipyridine (Entrées 2 à 5). Il a été constaté que lorsque la quantité de catalyseur augmente, le rendement de **I-2** augmente (81% à 92%), le meilleur rendement de 92% étant obtenu avec 15 mol% de cobalt (Entrée 5). La réaction a démontré un très bon rendement avec l'utilisation d'1 mol% de cobalt (Entrée 3), cependant les résultats n'étaient pas reproductibles. Il a donc finalement été décidé de continuer l'étude en utilisant 5 mol% de cobalt. Par ailleurs, des rendements similaires ont été obtenus lors de l'utilisation de CoBr₂ et bipyridine commerciaux mélangés au sein du milieu réactionnel ou lorsque le complexe synthétisé et défini CoBipy₂Br₂ (5 mol%) a été utilisé (Entrée 3). Il n'est donc pas nécessaire de préformer le complexe avant de l'engager dans la réaction.

Tableau I-4 : Optimisation du système catalytique dans la formation de l'organozincique d'alkyle.



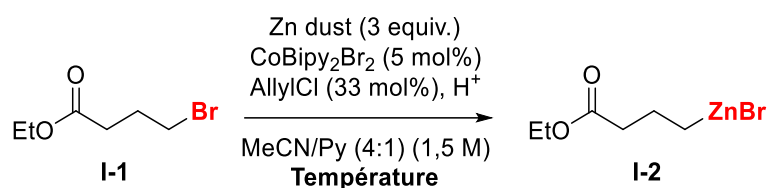
Entrée	CoBr ₂ (mol%)	Bipy (mol%)	Conversion I-1 (%)	Rendement I-2 (%)
1	0	10	0	0
2	1	2	89	81
3	5	10	94 (88) ^a	85 (80) ^a
4	10	20	99	88
5	15	30	100	92

^aUtilisation du complexe présynthétisé et défini CoBipy₂Br₂ au lieu de CoBr₂ et bipy commerciaux.

2.1.5. Influence de la température

Dans un dernier temps, l'influence de la température a été examinée (Tableau I-5). La réaction de formation de l'organozincique d'alkyle **I-2** a été réalisée en utilisant les paramètres optimisés précédemment à trois températures différentes : à température ambiante, à 40 °C et 80 °C. Lorsque la température augmente, la conversion de **I-1** augmente également, alors que le rendement en produit **I-2** diminue. Ceci pourrait s'expliquer par une instabilité du composé organozincique à température élevée qui entrainerait sa décomposition. En effet, à 80 °C tout le réactif a été consommé mais aucun produit organozincique n'a été observé en GC au détriment d'une multitude de signaux. Il est donc important de réaliser cette réaction à température ambiante.

Tableau I-5 : Optimisation de la température dans la formation de l'organozincique d'alkyle.



Entrée	Température (°C)	Conversion I-1 (%)	Rendement I-2 (%)
1	t.a.	94	85
2	40	97	71
3	80	100	0

En conclusion, plusieurs paramètres expérimentaux ont été optimisés. D'abord, il a été démontré que la méthode d'iodolyse était essentielle afin d'obtenir des rendements cohérents. Ensuite, l'ajout de pyridine en tant que co-solvant est indispensable à la formation du composé organozincique d'alkyle I-2. Enfin, le système catalytique a été optimisé à 5 mol% de CoBr₂ et 10 mol% de bipyridine dans une réaction à température ambiante. L'utilisation de la bipyridine permet également de réduire la quantité de produit réduit formé.

2.2. Etude de l'application de cette méthodologie à divers substrats

Une fois les conditions expérimentales optimales déterminées, cette méthodologie a été appliquée à divers bromures d'alkyles (Schéma I-20). D'abord, cette réaction a montré une bonne tolérance à des bromures d'alkyles primaires tels que le bromodécane, le bromoheptane ou encore le 1-bromo-3-phénylpropane dont les organozinciques correspondants ont été respectivement obtenus avec 95% I-6, 91% I-7 et 74% I-8 de rendement. Une fois l'efficacité de la réaction démontrée sur des alkyles primaires, des dérivés d'alkyles secondaires ont été expérimentés. La réaction employant le 2-bromoheptane a d'abord été réalisée à température ambiante, cependant, la décomposition du réactif a été observée. Réaliser la réaction à plus basse température (0 °C) a permis d'obtenir un rendement modéré de 40% pour I-9. Des bromures d'alkyles secondaires cycliques ont également été employés, le bromocyclohexyle et le bromotétrahydropyrane, qui ont pu être convertis à température ambiante avec de très bons

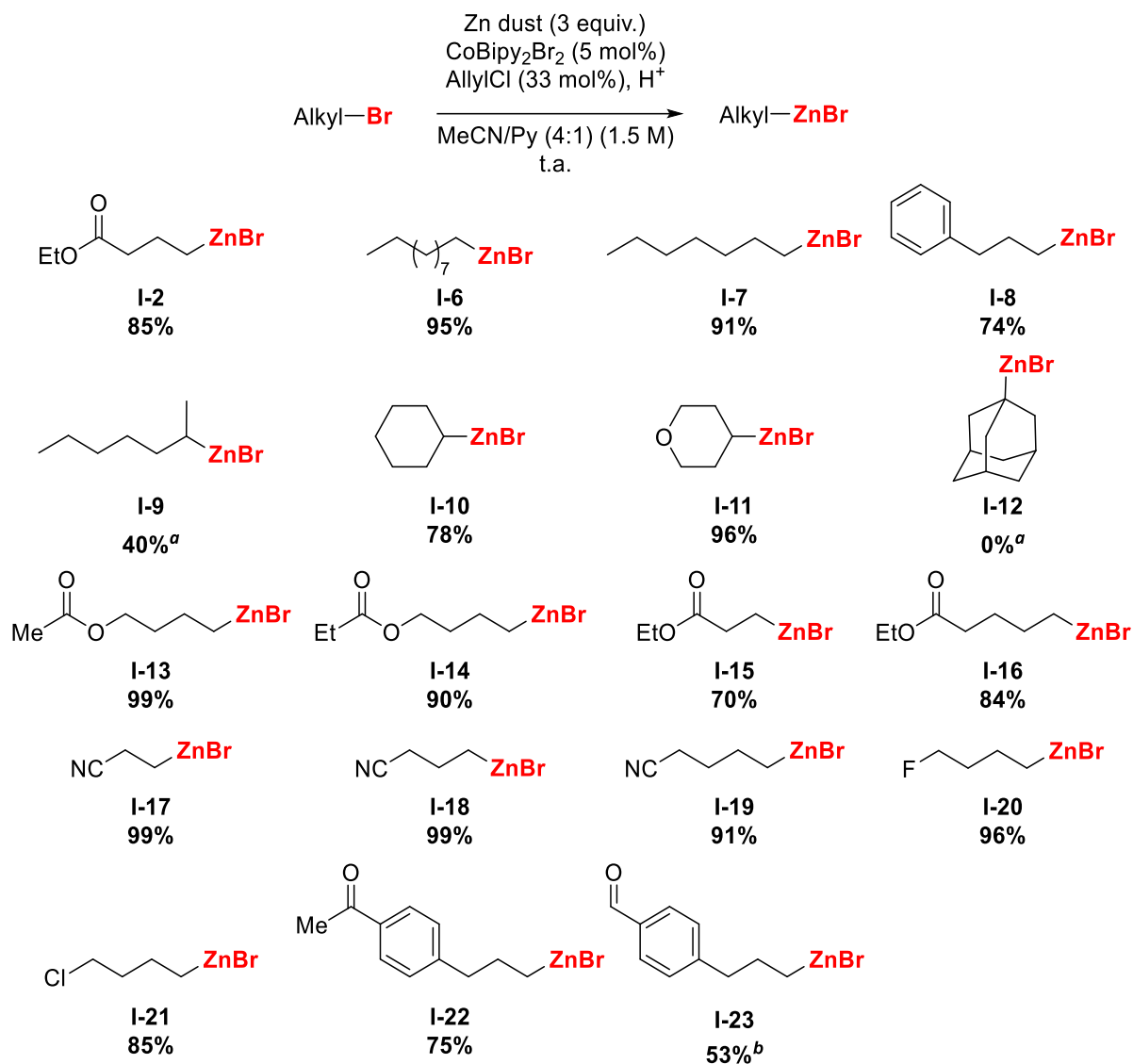
rendements, respectivement 78% (**I-10**) et 96% (**I-11**). Ces résultats indiquent une sensibilité de la réaction à l'encombrement stérique ainsi qu'à la température. En effet, les bons rendements des alkyles secondaires cycliques par rapport au 2-bromoheptane pourraient s'expliquer par une conformation favorable car moins encombrée. Enfin, un dérivé d'alkyle tertiaire, le 2-bromoamadantane, a été testé et aucun produit organozincique n'a été observé, malgré une réaction réalisée à température ambiante ou à 0 °C. Ce composé semble se décomposer au cours de la réaction. Il est possible d'envisager que l'encombrement stérique soit trop important.

Ensuite, cette méthodologie a été appliquée à des bromures d'alkyles possédant diverses fonctionnalités. La réaction a montré une excellente tolérance envers les fonctions esters et cyano, indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée (99% **I-13**, 90% **I-14**, 70% **I-15**, 84% **I-16**, 99% **I-17**, 99% **I-18** et 94% **I-19**). De plus, cette réaction a également été efficace en présence de groupements halogènes tels qu'un fluorure (96% **I-20**) et un chlorure (85% **I-21**). Cette réaction est sélective envers l'atome de brome car la présence d'un chlore est tolérée. Par ailleurs, dans le but de confirmer la sélectivité de cette méthodologie, la réaction a été réalisée sur des chlorures d'alkyles à la place des bromures d'alkyles. L'utilisation de l'éthyl-3-chloropropionate et du 3-chloropropionitrile n'a pas permis de former les chlorures organozinciques d'alkyles correspondants, seuls les réactifs de départ n'ayant pas réagis ont été observés par GC. Ces résultats ont permis de confirmer la sélectivité de la réaction envers le brome par rapport au chlore.

Enfin, cette procédure a été appliquée à des bromures d'alkyles possédant des fonctions carbonylées plus sensibles. D'abord, la présence d'une cétone a été très bien tolérée car un rendement de 75% du composé organozincique **I-22** correspondant a été obtenu. Des résultats encourageants ayant été obtenus en présence d'une cétone, cette méthodologie a été appliquée à un substrat similaire possédant une fonction aldéhyde. Les conditions expérimentales optimales précédemment décrites ont été utilisées, seulement, un faible rendement de 35% en produit organozincique **I-23** a été observé. L'obtention de ce faible rendement est lié à une conversion de seulement 50% en bromure d'alkyle de départ. De plus, 15% de produit réduit a également été observé, correspondant à une quantité supérieure de ce qui est généralement observé. Une hypothèse pourrait être que le composé organozincique **I-23** ne soit pas très stable et commence à se décomposer plus rapidement que ses analogues

possédant d'autres groupements fonctionnels, pour ainsi former plus de produit réduit. Afin d'augmenter le rendement, une charge catalytique supérieure de 15 mol% a été employée, permettant d'augmenter le rendement de **I-23** à 45%. Par ailleurs, lors de l'utilisation d'une telle quantité de catalyseur le milieu réactionnel s'est épaissi sous forme d'une pâte limitant l'agitation. Une dilution par deux du milieu réactionnel a donc été nécessaire afin d'obtenir une suspension moins visqueuse, permettant une bonne agitation et donc une meilleure homogénéité du milieu réactionnel. Le rendement en composé organozincique **I-23** a ainsi pu être augmenté à 53%, avec une conversion du réactif de départ à 74% et une formation de produit réduit à 21%. Malgré la dilution par deux permettant d'avoir un milieu réactionnel plus fluide, la conversion reste à 74% et le rendement n'a été augmenté que de 8%. Il semblerait que le rendement en composé organozincique **I-23** atteigne une sorte de plateau. Il serait intéressant d'augmenter la conversion tout en diminuant la formation de produit réduit et en formant plus de produit organozincique. Pour cela, d'autres expériences d'optimisation seraient à explorer comme la quantité de catalyseur, la concentration ou encore possiblement l'ajout d'additifs. Finalement, la formation d'un tel composé organozincique n'était pas évidente car il est connu que les dérivés d'organozinciques réagissent avec les aldéhydes pour former les produits d'addition correspondants.⁷⁹ Cette méthode permet donc d'obtenir des composés organozinciques d'alkyles tolérant les aldéhydes.

⁷⁹ a) K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 833-856 ; b) L. Pu, H.-B. Yu, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 757-824.



Rendements GC après iodolyse avec le décane en tant qu'étalon interne. ^aTempérature 0 °C.

^bUtilisation de 15 mol% de CoBr₂Bipy₂ et une concentration de 0,75 M.

Schéma I-20 : Gamme de substrats organozinciques d'alkyles.

En conclusion, cette méthodologie a été appliquée à une gamme de substrats possédant diverses fonctionnalités. Il a été montré que cette méthode est très efficace envers les dérivés de bromures d'alkyles primaires. En ce qui concerne les bromures d'alkyles secondaires, de très bons rendements ont pu être obtenus lors de l'utilisation de composés cycliques. Cependant, lors de l'emploi de composés ramifiés, la diminution de la température du milieu réactionnel à 0°C a été nécessaire afin d'obtenir un rendement correct. Cette réaction semble donc être sensible à la température ainsi qu'à l'encombrement stérique. Par ailleurs, diverses

fonctions telles que des esters, des cyanos ou encore des halogènes ont été très bien tolérées. Il a également été montré que cette méthode était sélective envers les dérivés de bromures d'alkyles comparée aux chlorures d'alkyles. Enfin, cette procédure tolère les groupements carbonyles tels que les cétones et les aldéhydes. Les dérivés d'organozinciques étant connus pour s'additionner sur les aldéhydes, cette méthode est novatrice dans la formation de tels composés.

3. Couplages croisés de Negishi entre un dérivé organozincique d'alkyle et un électrophile

3.1. Couplage croisé de Negishi catalysé au cobalt avec divers électrophiles

La formation de liaisons carbone-carbone est un enjeu majeur en synthèse organique. Particulièrement, le couplage croisé de Negishi, qui met en jeu un dérivé organozincique et un halogénure organique, permet la formation de liaisons carbone-carbone. Ce couplage croisé a d'abord été largement développé en utilisant des catalyseurs à base de palladium et de nickel.^{51,80} Cependant, ces dernières années un essor de l'utilisation d'autres métaux de transition non nobles tel que le fer ou le cobalt est en accroissement.⁸¹

3.1.1. Etude méthodologique du couplage croisé de Negishi catalysé au cobalt

Une fois la préparation des composés organozinciques d'alkyles optimisée et appliquée à divers substrats, l'objectif de cette étude était d'engager ces réactifs dans des réactions de couplages croisés de Negishi catalysées au cobalt. L'idéal serait de pouvoir utiliser le même catalyseur déjà présent en solution, comme ce qui a déjà été décrit avec les réactifs organozinciques d'aryles.⁷⁷ La réussite de ce couplage croisé n'est pas évidente car plusieurs facteurs peuvent interférer dans la réaction. D'abord, il est possible que le système catalytique

⁸⁰ a) H. Li, C. C. C. Johansson Seechurn, T. J. Colacot, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1147-1164 ; b) V. B. Phapale, D. J. Cárdenas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1598-1607.

⁸¹ C. Diner, M. G. Organ, The Negishi cross-coupling reaction in *Organic Reactions*, **2019**, 1-62.

b) F. H. Lutter, S. Graßl, L. Grokenberger, M. S. Hofmayer, Y.-H. Chen, P. Knochel, *ChemCatChem* **2019**, 11, 5188-5197.

ne soit pas efficace envers ce couplage croisé de Negishi. Il est également envisageable que le système catalytique déjà en solution se soit dégradé au cours du temps et donc qu'il ait perdu son activité catalytique. Un autre facteur important est la présence d'excès de zinc dans le milieu réactionnel ainsi que la présence de pyridine qui n'est pas toujours compatible dans la réaction de couplage croisé de Negishi. L'enjeu de cette étude est de trouver les conditions expérimentales favorables à un couplage croisé de Negishi.

L'étude méthodologique de cette réaction de couplage croisé a été réalisée en utilisant le réactif organozincique d'alkyle **I-2** en tant que substrat modèle (Schéma I-21). Différents paramètres expérimentaux ont été examinés afin d'étudier la sélectivité du couplage envers le produit de couplage **I-24** et donc d'éviter la formation de sous-produits tels que les produits d'homocouplage **I-4** et **I-25**. Le suivi de cette optimisation de la réaction de couplage croisé a été analysée par GC en utilisant le décane comme étalon interne.

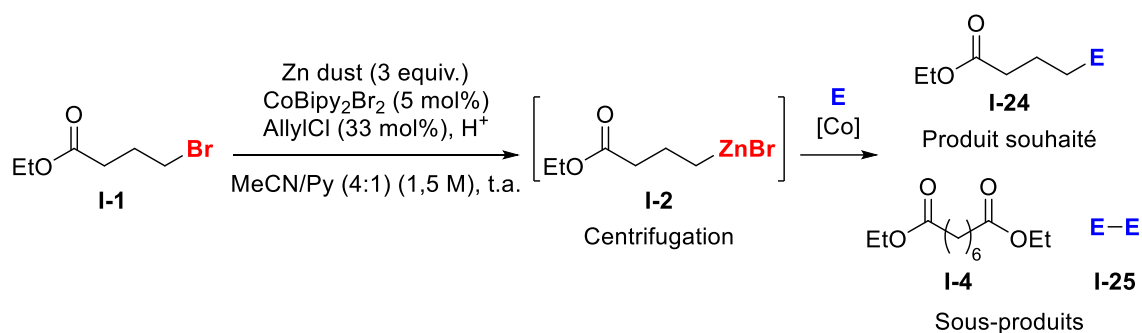


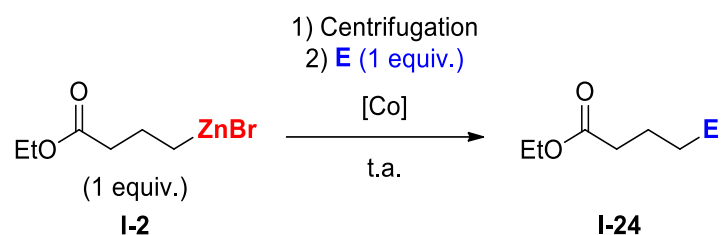
Schéma I-21 : Formation de l'organozincique d'alkyle et application en couplage croisé de Negishi catalysées au cobalt.

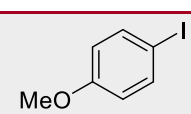
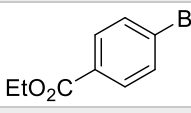
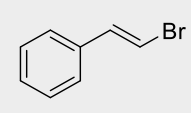
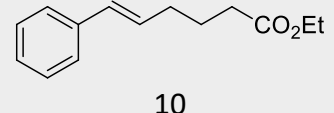
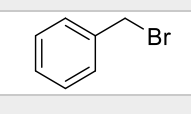
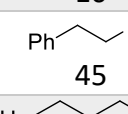
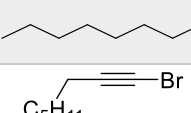
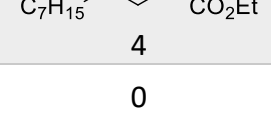
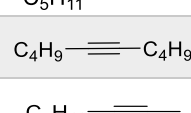
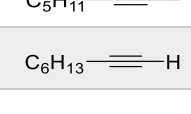
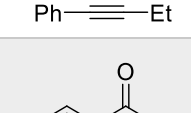
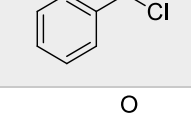
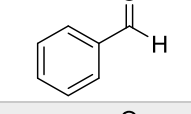
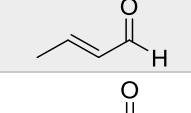

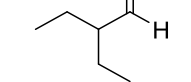


3.1.1.1. Influence de la nature de l'électrophile

D'abord, divers partenaires de couplages ont été testés (Tableau I-6). Une fois la réaction de formation de l'organozincique terminée, l'électrophile a directement été introduit dans le milieu réactionnel sans aucun traitement. La réaction a été agitée sur la nuit puis analysée par GC après iodolyse. Une iodolyse a été réalisée sur le prélèvement afin de détecter la présence ou non de dérivé organozincique. Dans le cas de tous les électrophiles présentés dans le Tableau I-6 aucun produit de couplage n'a été détecté. Seul l'électrophile de départ n'ayant pas réagi a été détecté par GC. Le composé organozincique n'a pas été observé, il semble s'être décomposé au cours du temps. A ce stade, plusieurs hypothèses pourraient expliquer

qu'aucune réaction de couplage n'ait été observée. D'abord, il est possible que le dérivé organozincique ne soit pas stable au cours du temps. Il est également possible que le cobalt ne soit plus actif ou encore que la pyridine inhibe la réaction, comme ce qui a été observé avec les chlorures organozinciques d'aryles.⁷⁸ Une autre difficulté assez évidente est la présence de zinc en excès. Ce problème peut être facilement résolu par une filtration ou une centrifugation, ce que nous avons choisi de faire. Après avoir synthétisé les dérivés organozinciques et centrifugé le milieu réactionnel afin d'enlever l'excès de zinc, chaque électrophile a été ajouté. Dans ce cas, plusieurs électrophiles ont réagi : le β -bromostyrène (Entrée 3), le bromure de benzyle (Entrée 4), l'iodoheptane (Entrée 5) et le chlorure de benzoyle (Entrée 11). Le bromure de benzyle, qui a montré la plus grande conversion, n'a formé que le produit d'homocouplage bibenzyle (Entrée 4). Le chlorure de benzoyle a également formé le produit d'homocouplage benzile au détriment du produit de couplage croisé souhaité (Entrée 11). Le β -bromostyrène et l'iodoheptane ont quant à eux donné des résultats encourageants car respectivement 10% et 4% de produit de couplage ont été observés (Entrées 3 et 4). Afin de déterminer si le catalyseur et la pyridine étaient des paramètres limitants au couplage croisé de Negishi, d'autres expériences ont été réalisées (paragraphe 3.1.1.2). De plus, d'autres paramètres peuvent être optimisés afin d'augmenter la quantité de produit de couplage. Pour la suite de l'étude, l'électrophile choisi est celui ayant formé le plus de produit de couplage : le β -bromostyrène, ajouté après centrifugation du milieu réactionnel contenant le dérivé organozincique.

Tableau I-6 : Optimisation de la nature de l'électrophile dans la réaction de couplage croisé catalysée au cobalt.



Entrée	Electrophile (E)	Conversion électrophile (GC %)	Rendement produit de couplage (GC %)
1		0	0
2		0	0
3		10	 10
4		45	 45
5		4	 4
6		0	0
7		0	0
8		0	0
9		0	0
10		0	0
11		5	 5
12		0	0
13		0	0
14		0	0

3.1.1.2. Diverses optimisations

Une fois le β -bromostyrène (**I-26**) identifié comme partenaire de couplage, différents paramètres expérimentaux ont été examinés dans le but d'augmenter le rendement en produit de couplage **I-27** (Schéma I-22). D'abord, plusieurs quantités de partenaire de couplage **I-2** (composé organozincique) ont été testées, de 1 à 4 équivalents. La tendance observée était que plus le nombre d'équivalent augmente, plus la quantité de produit de couplage **I-27** augmente. Cependant, malgré l'utilisation de 4 équivalents de composé organozincique **I-2**, seules des traces de produit de couplage **I-27** ont été obtenues. Ensuite, l'ordre d'ajout des partenaires de couplages, dérivé organozincique **I-2** et β -bromostyrène **I-26**, a été étudié et a montré n'avoir aucune influence sur la réaction car des rendements similaires en produit de couplages ont été obtenus. Puis, la réaction a été réalisée à différentes températures, température ambiante, 40 °C et 80°C. Dans ce cas également, des rendements similaires ont été obtenus, seule la réaction à 80 °C a donné un rendement légèrement supérieur. Par ailleurs, l'ajout de divers additifs tels que de la poudre de zinc (10 mol%), NaI (0,5 equiv.), de la bipyridine (5 ou 10 mol%) ou de co-solvant tel que du DMF (1 mL) a eu pour conséquence de totalement inhiber la réaction de couplage. Enfin, du CoBr_2 (5 ou 10 mol%) a été ajouté au milieu réactionnel ce qui a conduit à une augmentation du rendement en produit de couplage **I-27** (28%).

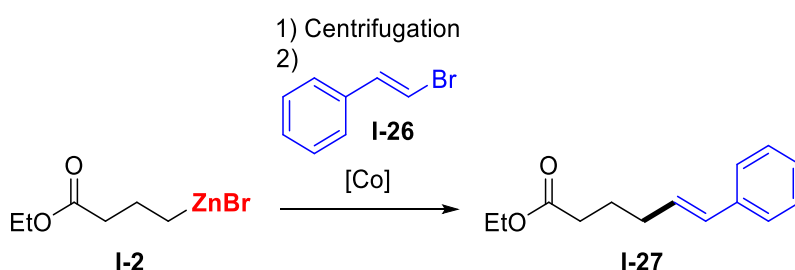


Schéma I-22 : Couplage croisé de Negishi entre le bromure d'organozincique (**I-2**) et le β -bromostyrène (**I-26**) catalysé au cobalt.

Afin de comprendre pourquoi les rendements en produit de couplage croisé obtenus précédemment étaient si faibles, le composé organozincique a été synthétisé *via* une autre méthode n'employant pas de cobalt. De cette manière, il a été possible d'examiner l'influence des paramètres expérimentaux liés à la formation du dérivé organozincique sur le couplage croisé de Negishi. Le composé organozincique **I-2** a ainsi été synthétisé en employant une

autre méthode d'insertion directe, la méthode de Knochel.^{64a,82} Dans cette méthode, la poudre de zinc a été activée à multiples reprises dans des conditions strictement inertes en présence de LiCl (Schéma I-23). Cette méthode n'utilise pas de cobalt ni de bipyridine et permet ainsi d'examiner l'influence de ces paramètres dans le couplage croisé de Negishi. Le réactif organozincique **I-2** a été obtenu avec 53% de rendement et peut ensuite être engagé dans le couplage croisé de Negishi. Deux réactions ont été réalisées employant soit 5 mol% de CoBr₂, soit 5 mol% de CoBipy₂Br₂ dans un mélange d'acétonitrile et de pyridine (ratio 4:1), donnant respectivement des rendements de 62% et 64% en produit de couplage **I-27**, ainsi que 38% et 36% en sous-produit d'homocouplage **I-28** (1,4-diphényl-1,3-butadiène). L'utilisation du simple CoBr₂ semble donc suffisant à catalyser la réaction car des résultats similaires ont été obtenus entre l'utilisation de CoBr₂ et CoBipy₂Br₂. L'emploi de la bipyridine en tant que ligand n'a pas aidé à augmenter le rendement en produit de couplage mais n'a pas non plus diminué celui-ci. De plus, la présence de la pyridine est bien tolérée lors du couplage.

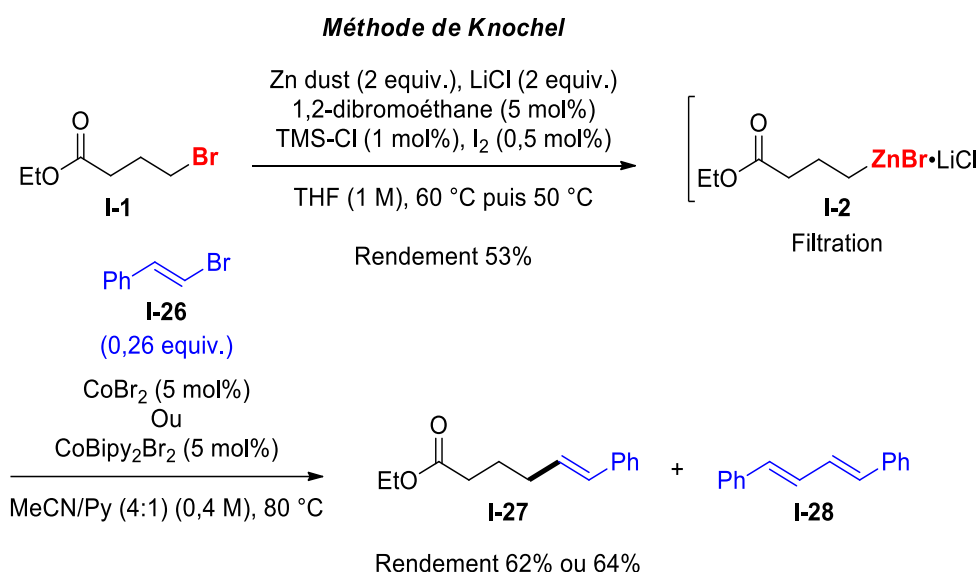


Schéma I-23 : Formation de l'organozincique d'alkyle par la méthode de Knochel et couplage croisé de Negishi catalysé au cobalt.

Par ailleurs, il est important de remarquer qu'un rendement supérieur a été obtenu lors de l'utilisation de cette séquence : formation de l'organozincique par insertion directe puis application au couplage croisé de Negishi catalysé au cobalt, comparé à la séquence

⁸² Méthode de Knochel modifiée : B. J. Simmons, N. A. Weires, J. E. Dander, N. K. Garg, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3176-3179.

précédente : formation du composé organozincique par catalyse au cobalt puis couplage croisé de Negishi catalysé avec le même système catalytique à base de cobalt. Il semblerait donc que le système catalytique impliqué dans la formation du composé organozincique se dégrade au cours du temps et soit donc désactivé lors du couplage croisé de Negishi ayant pour conséquence d'inhiber la réaction.

En conclusion, ce système catalytique impliquant du cobalt ne semble pas être un bon catalyseur dans ce couplage croisé de Negishi entre un bromure organozincique d'alkyle et le β -bromostyrène. Malgré plusieurs tentatives d'optimisation de divers paramètres expérimentaux telles que la quantité de partenaire de couplage, la température, l'ajout d'additifs ou encore l'ajout de catalyseur, de faibles rendements en produit de couplage ont été obtenus. Des problèmes de reproductibilités dans les résultats indiquent également que ce système catalytique ne semble pas adapté. De plus, il semblerait que ce système catalytique se dégrade au cours du temps et perde son activité ayant pour conséquence d'être catalytiquement peu actif dans le couplage croisé de Negishi. L'emploi d'un autre catalyseur semble donc une alternative intéressante. Les couplages croisés de Negishi catalysés au palladium sont connus pour être efficaces et pourraient donc être une alternative afin de prouver l'applicabilité des composés organozinciques d'alkyles synthétisés. De nouvelles questions de compatibilité entre les systèmes catalytiques sont à prendre en considération.

3.2. Couplage croisé de Negishi catalysé au palladium avec un électrophile Csp^2

La réaction de couplage croisé de Negishi entre deux aryles catalysée par du nickel ou du palladium a été décrite pour la première fois en 1977.^{46a} Depuis, cette réaction de couplage croisé très versatile est considérablement utilisée, autant en laboratoire qu'en industrie, dans de nombreuses applications telles que dans la synthèse de produits naturels,⁴⁹ des produits agrochimiques⁴⁸ ou pharmaceutiques.^{50a} Subséquemment, Negishi a été récompensé pour ces travaux par le prestigieux prix Nobel en 2010.

3.2.1. Etude méthodologique du couplage croisé de Negishi catalysé au palladium

L'objectif d'engager ces réactifs d'organozinciques dans des réactions de couplages croisés de Negishi est toujours présent. Après avoir tenté d'employer le même système catalytique à base de cobalt pour ce couplage, la visée de cette étude est de réaliser un couplage croisé de Negishi catalysé au palladium. Différents enjeux persistent, tels que la compatibilité de la pyridine et la compatibilité entre les différents systèmes catalytiques présents dans le milieu réactionnel.

L'étude méthodologique de cette réaction de couplage croisé a été réalisée en utilisant le réactif organozincique d'alkyle **I-2** en tant que substrat modèle de la réaction. Après formation de celui-ci, le milieu réactionnel a été centrifugé puis mis en présence d'un électrophile et d'un catalyseur (Schéma I-24). Le catalyseur choisi pour cette réaction de couplage croisé était le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, qui est un catalyseur connu comme étant efficace dans ce type de couplage^{78a}. L'objectif de cette réaction était d'obtenir le produit de couplage **I-24**, cependant il était aussi possible de former les produits d'homocouplage **I-4** et **I-25** comme sous-produits de la réaction. La réaction de couplage croisé a été suivie par GC en utilisant le décane comme étalon interne.

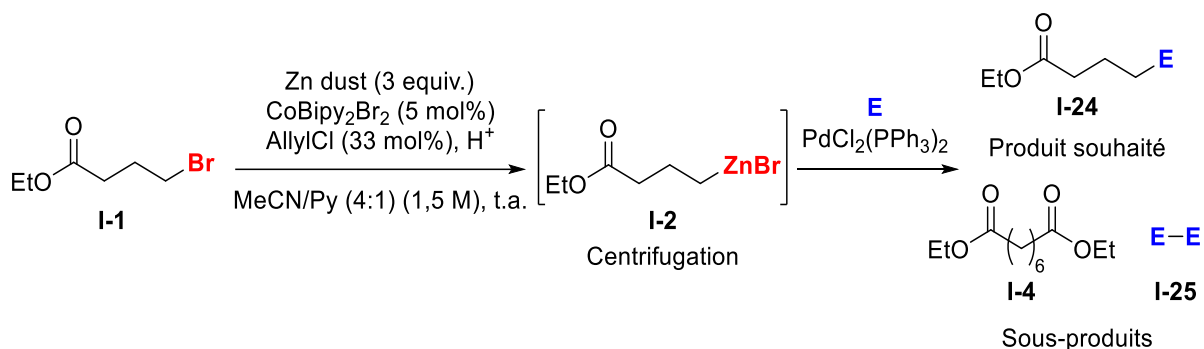


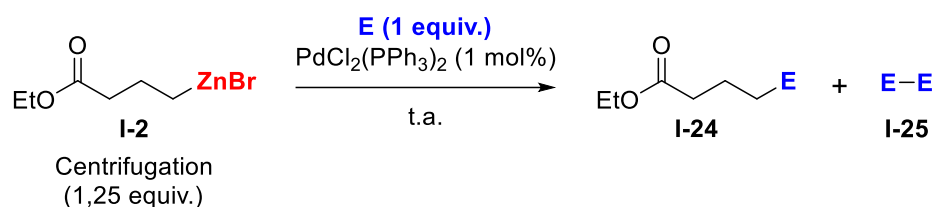
Schéma I-24 : Formation de l'organozincique d'alkyle et application en couplage croisé de Negishi catalysé au palladium.

3.2.1.1. Influence de la nature de l'électrophile

D'abord, la nature du partenaire de couplage a été optimisée (Tableau I-7). Plusieurs électrophiles de type Csp^2 ont été engagés dans cette réaction de couplage croisé : le 4-iodoanisole, l'éthyl-4-bromobenzoate ou le β -bromostyrène. Lorsque le 4-iodoanisole a été

employé, une bonne conversion de 77% a été observée. Cependant, seulement 50% de produit de couplage a été obtenu. En effet, le reste du réactif a été converti en produit d'homocouplage aryle-aryle (27%) (Entrée 1). L'emploi d'un bromure d'aryle, tel que le 4-bromobenzoate, a permis une conversion similaire de 70% mais cette fois tout le réactif a été converti en produit de couplage (Entrée 2). Enfin, le β -bromostyrène a été moins réactif dans ce couplage car seulement 46% de produit de couplage a été obtenu. Dans ces trois cas, les deux systèmes catalytiques cobalt et palladium ont montré une bonne compatibilité. La présence de la pyridine a également été bien tolérée. Le 4-bromobenzoate a été choisi pour la suite de l'optimisation de cette étude méthodologique.

Tableau I-7 : Optimisation de l'électrophile dans la réaction de couplage croisé catalysée au palladium.



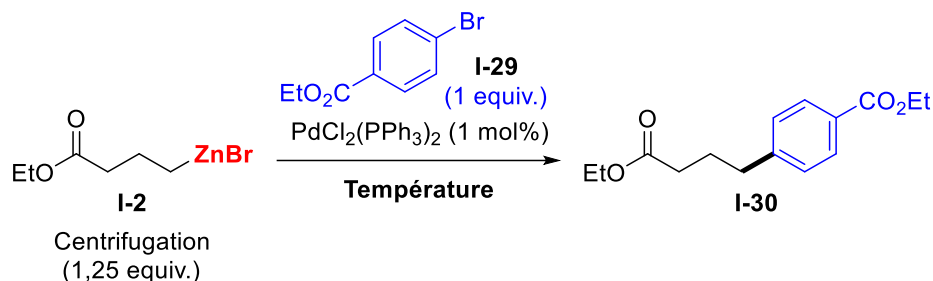
Entrée	Electrophile	Conversion E (%)	Rendement I-24 (%)	Rendement I-25 (%)
1		77	50	27
2		70	70	0
3		46	46	0

3.2.1.2. Influence de la température

Ensuite, l'influence de la température de la réaction a été étudiée (Tableau I-8). Cette réaction de couplage croisé a été réalisée à trois températures différentes. Les réactions réalisées à température ambiante et à 40 °C ont donné des rendements similaires, de respectivement de 70% et 72% en produit de couplage I-30 (Entrées 1 et 2). Cependant, lorsque le couplage a été réalisé à 80 °C, un rendement inférieur, de 45% en produit de couplage I-30 a été obtenu (Entrée 3). Cette observation pourrait s'expliquer par une possible décomposition du dérivé organozincique à cette température. En effet, de la décomposition a été observée lorsque la

réaction de formation des composés organozinciques d'alkyles a été réalisée à cette même température. Dans les trois cas, aucun produit d'homocouplage aryle-aryle n'a été observé. Pour la suite de l'optimisation, une température de 40 °C a été choisie.

Tableau I-8 : Optimisation de la température dans la réaction de couplage croisé catalysée au palladium.



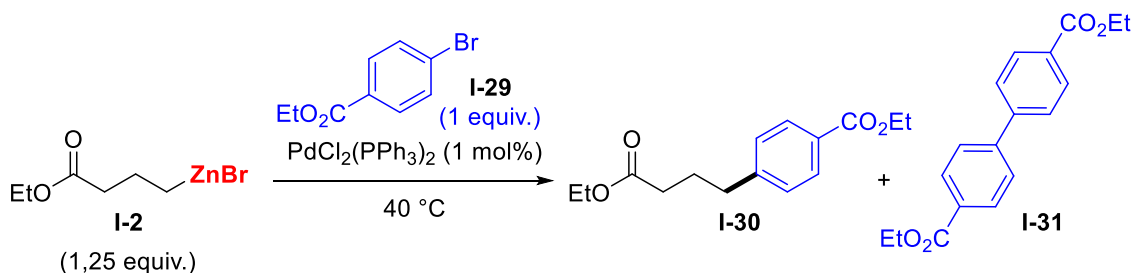
Entrée	Température (°C)	Conversion I-29 (%)	Rendement I-30 (%)
1	25	70	70
2	40	72	72
3	80	45	45

3.2.1.3. Influence de la centrifugation

Avant de réaliser la réaction de couplage croisé, le milieu réactionnel contenant le réactif organozincique I-2 a été centrifugé puis le surnageant a été prélevé à la pipette pour séparer l'organozincique en solution de l'excès de zinc. Cette centrifugation a été effectuée afin d'éviter de possibles interférences dans la réaction de couplage croisé. Le partenaire de couplage I-29 et le palladium ont ensuite été ajoutés à la solution contenant l'organozincique I-2. Dans le but de vérifier l'importance de cette étape de centrifugation, deux réactions ont été comparées, une en réalisant l'étape de centrifugation et l'autre en ajoutant directement le partenaire de couplage et le palladium au milieu réactionnel sans enlever l'excès de zinc. Les résultats sont présentés dans le Tableau I-9. Dans le cas où la suspension contenant le composé organozincique a été centrifugée, une conversion de 70% en bromure d'aryle I-29 a été observée, correspondant à un rendement de 70% en produit de couplage I-30 (Entrée 1). Par comparaison, l'absence de centrifugation a permis une conversion totale du bromure d'aryle I-29. Cependant, un rendement de 78% en produit de couplage I-30 a été obtenu associé à 22% de produit homocouplage aryle-aryle I-31 (Entrée 2). En conclusion, l'étape de

centrifugation est négligeable car un rendement supérieur en produit de couplage a été obtenu en l'absence de centrifugation. Pour la suite de l'étude méthodologique, le partenaire de couplage et le palladium ont été ajoutés directement à la suspension contenant le composé organozincique. Le fait de pouvoir ajouter ces deux composés directement au milieu réactionnel rend la méthodologie très simple et pratique à utiliser.

Tableau I-9 : Influence de la centrifugation dans la réaction de couplage croisé catalysée au palladium.

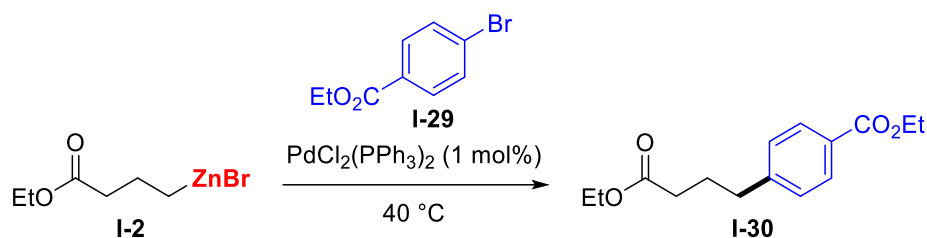


Entrée	Centrifugation	Conversion I-29 (%)	Rendement I-30 (%)	Rendement I-31 (%)
1	Oui	70	70	0
2	Non	100	78	22

3.2.1.4. Influence de la quantité des partenaires de couplage

Enfin, la quantité de partenaire de couplage a été examinée (Tableau I-10). Il a été choisi d'avoir un excès de composé organozincique car celui-ci est le plus sensible, il peut potentiellement se décomposer au cours du temps. Plusieurs quantités d'organozincique ont été testées, de 1,25 à 2 équivalents. La tendance observée est que l'augmentation de l'excès de composé organozincique a eu pour conséquence l'augmentation de la conversion en bromure d'aryle I-29 et l'augmentation du rendement en produit de couplage I-30. Un bon rendement de 70% avait déjà été obtenu lors de l'utilisation d'un excès de seulement 1,25 équivalents en composé organozincique. Le meilleur rendement (94%) a été obtenu lors de l'utilisation de 2 équivalents de composé organozincique (Entrée 4). Cette quantité a donc été conservée pour la suite de l'étude pour des raisons pratiques.

Tableau I-10 : Influence de la quantité d'électrophile dans la réaction de couplage croisé catalysée au palladium.



Entrée	I-2 (equiv.)	I-29 (equiv.)	Conversion I-29 (%)	Rendement I-30 (%)
1	1,25	1	70	70
2	1,4	1	86	82
3	1,7	1	84	84
4	2	1	100	94

En conclusion, divers paramètres ont été étudiés et optimisés dans cette étude méthodologique du couplage croisé de Negishi entre un dérivé organozincique d'alkyle et un électrophile Csp². D'abord, une bonne compatibilité a été observée entre le système catalytique à base de cobalt, nécessaire à la formation des dérivés organozinciques, et le catalyseur au palladium requis pour le couplage croisé de Negishi. La réaction est également compatible à la présence de pyridine dans le milieu réactionnel. Ensuite, l'éthyl-4-bromobenzoate a démontré la meilleure réactivité comme partenaire de couplage dans cette réaction de couplage croisé. Une température optimale de 40 °C a également été déterminée. En effet, une température trop élevée pourrait décomposer le composé organozincique. De plus, il a été montré que l'étape de centrifugation n'était pas nécessaire à la bonne réussite du couplage croisé. L'élimination de cette étape dans la procédure rend d'autant plus simple la manipulation car le partenaire de couplage et le palladium peuvent directement être ajoutés à la suspension contenant le composé organozincique sans aucun traitement. Enfin, la stœchiométrie des partenaires de couplage a été optimisée à 1 équivalent de bromure d'aryle pour 2 équivalents de dérivé organozincique.

3.2.2. Etude de l'application de cette méthodologie à divers substrats

Une fois les conditions expérimentales optimales déterminées, cette méthodologie a été appliquée à une gamme de substrats possédant différentes fonctionnalités (Schéma I-25).

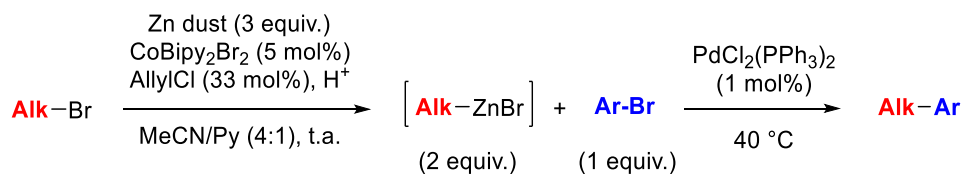
Dans un premier temps, plusieurs organozinciques d'alkyles ont été employés dans une réaction de couplage croisé avec l'éthyl-4-bromobenzoate (**I-29**). De très bons rendements ont été obtenus lors de l'utilisation de dérivés organozinciques avec des longueurs de chaînes carbonées différentes possédant une fonction ester, cyano ou encore fluorure, respectivement 82% **I-29**, 70% **I-32**, 82% **I-33**, 68% **I-34**, 84% **I-35** et 82% **I-36**. Par ailleurs, aucun produit de couplage n'a été observé lors de la présence d'une fonction chlorure sur le dérivé organozincique. Les deux réactifs n'ayant pas réagi, ont été observés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Une interaction entre le catalyseur au palladium avec le chlore pourrait expliquer l'inhibition de la réaction.

La réaction de couplage avec un dérivé organozincique portant une fonction carbonyle a ensuite été réalisée. Un rendement modéré de 56% pour **I-38** a été obtenu lors de l'emploi du composé organozincique possédant une fonction cétone. 40% de produit d'homocouplage aryle-aryle a également été isolé, expliquant le rendement modéré en produit de couplage **I-38**. Cette réaction de couplage croisé a également été appliquée au composé organozincique possédant une fonction aldéhyde. Dans ce cas, un faible rendement de produit de couplage **I-39** de 20% a été obtenu. Aucun produit d'homocouplage aryle-aryle n'a été obtenu, seuls les réactifs n'ayant pas réagi ont été observés. De plus, il est possible que la température dans la réaction du couplage croisé à 40 °C, ait un impact sur la stabilité du composé organozincique. Réaliser cette réaction à plus faible température pourrait permettre d'augmenter le rendement en produit de couplage. Enfin, des dérivés d'organozinciques secondaires ont également été engagés dans cette réaction de couplage croisé. De faibles rendements de 25% (**I-40**) et 30% (**I-41**) ont été obtenus au profit de la formation du produit d'homocouplage aryle-aryle à respectivement 75% et 70%.

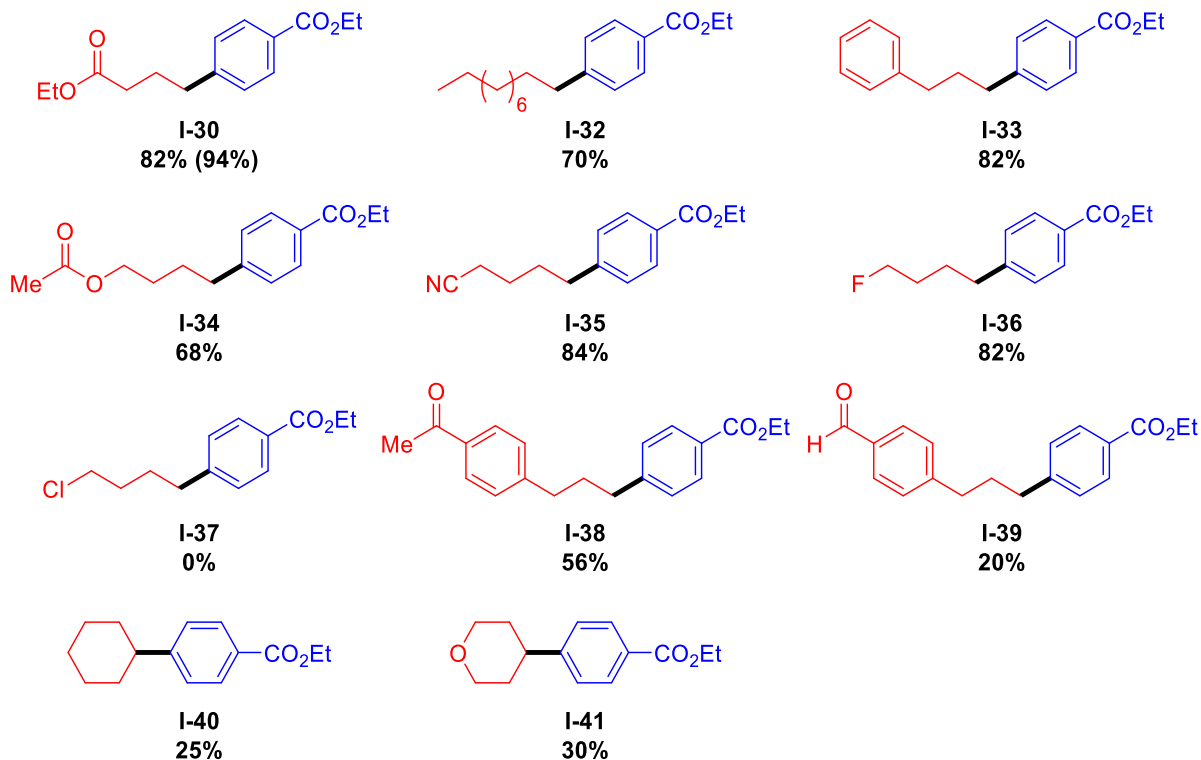
Dans le cas des couplages croisés impliquant une fonction carbonyle sur le dérivé organozincique et un dérivé organozincique secondaire, des expériences complémentaires d'optimisation des conditions expérimentales seraient nécessaires afin d'augmenter les

rendements. Il est possible d'envisager de changer la température de réaction ou encore la nature des ligands présents sur le catalyseur au palladium.

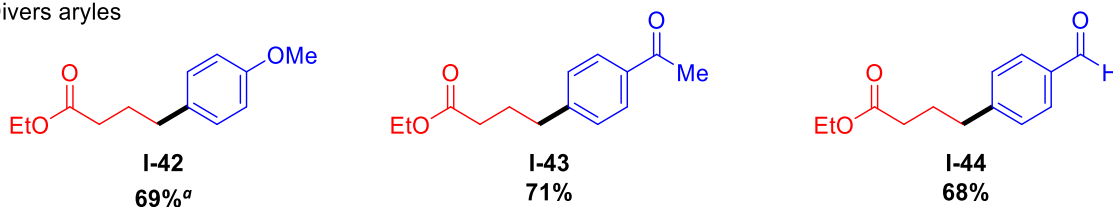
Dans un second temps, différents bromures d'aryles ont été expérimentés. La présence d'un groupement électrodonneur en position *para* a bien été tolérée, un rendement de 69% en produit de couplage **I-42** a été obtenu associé à 30% de produit d'homocouplage aryle-aryle. La réaction a été chauffée à 80 °C afin d'augmenter la conversion en bromure d'aryle qui n'était que de 5% à 40 °C. De plus, des dérivés bromures d'aryles possédant des groupements carbonyles ont été testés. Tant la fonction cétone qu'aldéhyde a très bien été tolérée car des bons rendements de respectivement 71% (**I-43**) et 68% (**I-44**) ont été obtenus. Cette observation permet de valider l'hypothèse de dégradation de l'organozincique portant des groupements carbonyles sensibles lorsque ces derniers sont soumis à une température trop élevée. Cette méthodologie tolère très bien de nombreux groupements fonctionnels tant sur le dérivé organozincique que le bromure d'aryle.



Divers alkyles



Divers aryles



Rendements isolés. Rendement GC entre parenthèses. ^aCouplage croisé réalisé à 80 °C.

Schéma I-25 : Gamme de substrats correspondants aux produits de couplage entre un dérivé organozincique d'alkyle et un bromure d'aryle.

En conclusion, plusieurs dérivés organozinciques d'alkyles ont été couplés avec l'éthyl-4-bromobenzoate (**I-29**) avec succès en présence d'un catalyseur au palladium. La présence de fonctions esters, cyano ou encore fluorure a été très bien tolérée dans ce couplage croisé. Aucun produit de couplage n'a malheureusement été observé lors de l'emploi de l'organozincique portant un atome de chlore (**I-21**). Par ailleurs, les produits de couplage

issus des dérivés organozinciques possédant une fonction carbonyle ainsi que des dérivés organozinciques d'alkyles secondaires ont été isolés avec des rendements faibles à modérés. Une étude plus approfondie dans l'optimisation des conditions expérimentales du couplage pourrait permettre de diminuer la quantité de sous-produits aryle-aryle formés et augmenter le rendement en produit de couplage. Il est possible d'envisager un changement de température, par exemple en diminuant la température à température ambiante pour limiter le risque de dégradation du composé organozincique. Il serait également possible de jouer sur le catalyseur en changeant les ligands du palladium pour favoriser l'étape d'élimination réductrice, par exemple en utilisant un ligand bidenté. L'ajout d'un co-solvant pourrait également être une option à envisager. Finalement, cette réaction de couplage croisée de Negishi a aussi été efficace en présence de divers bromures d'aryles portant des groupements électrodonneurs et des groupements carbonyles tels qu'une cétone et un aldéhyde.

4. Conclusions et perspectives

Encore aujourd'hui, la formation de composés organozinciques d'alkyles reste fastidieuse et laborieuse. Les exemples présentés dans la littérature en méthode d'insertion directe nécessitent l'emploi de conditions strictement inertes et anaérobiques ainsi que l'emploi de solvants distillés, ayant pour conséquence une tolérance modérée de groupements fonctionnels.

L'utilisation du cobalt en tant que catalyseur a permis de développer une méthode de formation de composés de bromures d'organozinciques d'alkyles par insertion directe sous air et utilisant des solvants non distillés. Après optimisation des paramètres expérimentaux, il a été montré que la pyridine, en tant que co-solvant de l'acétonitrile, était essentielle à la formation du dérivé organozincique. De plus, le système catalytique optimal a été déterminé comme étant 5 mol% de $\text{CoBipy}_2\text{Br}_2$, l'ajout de la bipyridine permettant de réduire la quantité de sous-produit réduit. De plus, la réaction se déroule dans des conditions douces, à température ambiante. Cette méthodologie directe est simple d'utilisation.

Ces conditions optimales ont été appliquées à divers substrats de bromures d'alkyles montrant que cette réaction tolère de nombreuses fonctions telles que des esters, des cyanos

et des halogènes sur des bromures d'alkyles primaires. De plus, la réaction semble sélective envers les bromures d'alkyles car cette méthodologie n'a pas pu être transposée aux analogues chlorures d'alkyles. En ce qui concerne les bromures d'alkyles secondaires, les composés cycliques ont donné de bons rendements. La réaction semble néanmoins sensible à l'encombrement stérique et à la température car pour des substrats plus encombrés, une température inférieure était nécessaire. Par ailleurs, des substrats plus délicats ont pu être synthétisés : des organozinciques portant des fonctions carbonyles (cétone et aldéhyde). Cette méthode est donc très versatile et permet l'obtention de nombreux substrats.

Une perspective intéressante à ce projet serait de faire une étude mécanistique de la formation de ces dérivés organozinciques d'alkyles. En 2003, notre groupe avait postulé un mécanisme pour la formation des dérivés organozinciques d'aryles (Schéma I-26).⁷⁷ Ce mécanisme implique la réduction du $\text{Co}^{\text{II}}\text{Br}_2$ en $[\text{Co}]^{\text{I}}$, suivie d'une addition oxydante par ArBr donnant une espèce $\text{Ar}[\text{Co}]^{\text{III}}\text{Br}$, qui est à son tour réduite pour former $\text{Ar}[\text{Co}]^{\text{II}}\text{Br}$ permettant, après transmétallation avec ZnBr_2 , d'obtenir l'espèce organozincique et le $\text{Co}^{\text{II}}\text{Br}_2$ initial. Il serait intéressant de voir si le même type de mécanisme est obtenu lors de la formation des analogues bromures organozinciques d'alkyles.

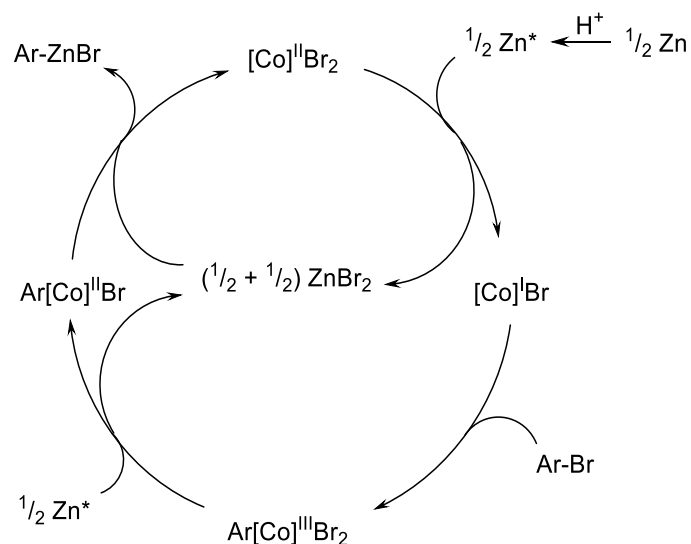


Schéma I-26 : Mécanisme proposé pour la formation des composés organozinciques d'aryles catalysée au cobalt.

Ces dérivés organozinciques d'alkyles ont ensuite été employés dans un couplage croisé de Negishi catalysé au cobalt. De nombreux électrophiles ont été testés et seul le β -bromostyrène a montré une réactivité prometteuse. Malheureusement, après de nombreuses tentatives

d'optimisation des conditions expérimentales, il semblerait que ce système catalytique à base de cobalt ne soit pas adapté pour ce couplage croisé de Negishi. Le système catalytique semble se dégrader au cours du temps ayant pour conséquence une perte d'activité limitant la réactivité dans la réaction de couplage croisé de Negishi.

Un couplage croisé de Negishi catalysé au palladium a ensuite été développé entre les bromures d'organozinciques d'alkyles synthétisés et divers bromures d'aryles fonctionnalisés. Après une rapide optimisation des paramètres expérimentaux, le partenaire de couplage et le palladium ont été directement ajoutés au milieu réactionnel du composé organozincique sans aucun traitement. Les deux systèmes catalytiques à base de cobalt et de palladium sont compatibles, montrant la robustesse de cette méthodologie. Divers produits de couplage fonctionnalisés ont été obtenus tolérant une grande variété de groupes fonctionnels. En ce qui concerne les produits possédant les fonctions carbonyles et les alkyles secondaires, une optimisation plus poussée des conditions expérimentales permettrait d'augmenter les rendements en produit de couplage et ainsi d'accéder à une large gamme de produits hautement fonctionnalisés. L'efficacité de ce couplage croisé de Negishi prouve l'applicabilité de ces composés organozinciques d'alkyles. L'ensemble de ces travaux a mené à la rédaction d'une publication qui est en cours de soumission.⁸³

⁸³ P. Schiltz, M. Gao, C. Ludwig, C. Gosmini, *Submitted manuscript*.

Chapitre 2 :
Synthèses et caractérisations de complexes de cobalt
possédant des ligands bidentés de type P,N

1. Etude bibliographique

Un ligand bidente est un ligand qui se coordine deux fois au centre métallique par deux atomes. Dans le cas de cette étude bibliographique, ces atomes sont d'une part le phosphore, qui sera limité aux phosphines, et d'autre part l'azote. La nature de l'azote peut être très variée grâce à son hybridation sp^3 ou sp^2 , lui permettant d'être représenté par un motif amine, amidure, iminophosphorane, imine ou encore par une imine dans un cycle comme dans le cas des *N*-hétérocycles (Figure II-1).⁸⁴

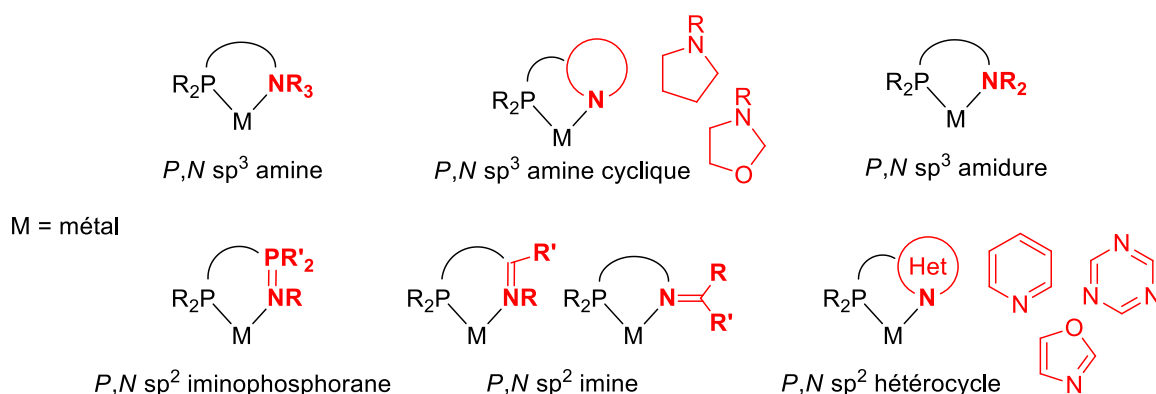


Figure II-1 : Ligands P,N bidentes avec divers motifs azotés.

Les ligands bidentes P,N ont été étudiés depuis de nombreuses années.⁸⁵ L'avantage d'utiliser ce type de ligand possédant deux hétéroatomes différents, est de combiner différentes propriétés électroniques. D'après la théorie Hard and Soft Acids and Bases (HSAB), le phosphore est assimilé à une base de Lewis molle alors que l'azote est vu comme une base de Lewis dure. Leur comportement en coordination pourra ainsi être différent, leur donnant comme avantage d'être hémilabile, c'est-à-dire qu'une des deux fonctions puisse se décoordiner du centre métallique quand l'autre reste coordonné.⁸⁶ La combinaison des caractères σ -donneur et π -accepteur variables de ces deux fonctions est un atout majeur pour stabiliser des intermédiaires réactionnels pouvant se former dans des cycles catalytiques.^{85b}

Ces ligands bidentes P,N ont ensuite été associés à divers métaux de transition dans le but d'étudier la réactivité des complexes formés ou de les utiliser en tant que catalyseur. Le

⁸⁴ a) J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 497-537 ; b) W. A. Munzeiwa, B. Omondi, V. O. Nyamori, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 362-383.

⁸⁵ a) T. Q. Ly, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 451-481 ; b) P. Espinet, K. Soulantica, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193, 499-556.

⁸⁶ C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 233-350.

ruthénium et le palladium font partie des métaux de transition les plus employés avec des ligands bidentes P,N où les atomes coordinant sont séparés par un atome de carbone.⁸⁷ De nombreuses applications⁸⁸ ont ainsi pu être développées comme par exemple : l'isomérisation d'alcènes catalysée au ruthénium,⁸⁹ l'amination de dérivés d'halogénures d'aryles catalysée au palladium,⁹⁰ le couplage croisé aryle-(hétéro)aryle et aryle-benzyle catalysé au nickel,⁹¹ ou encore la cyclopropanation catalysée à l'or⁹² (Schéma II-1).

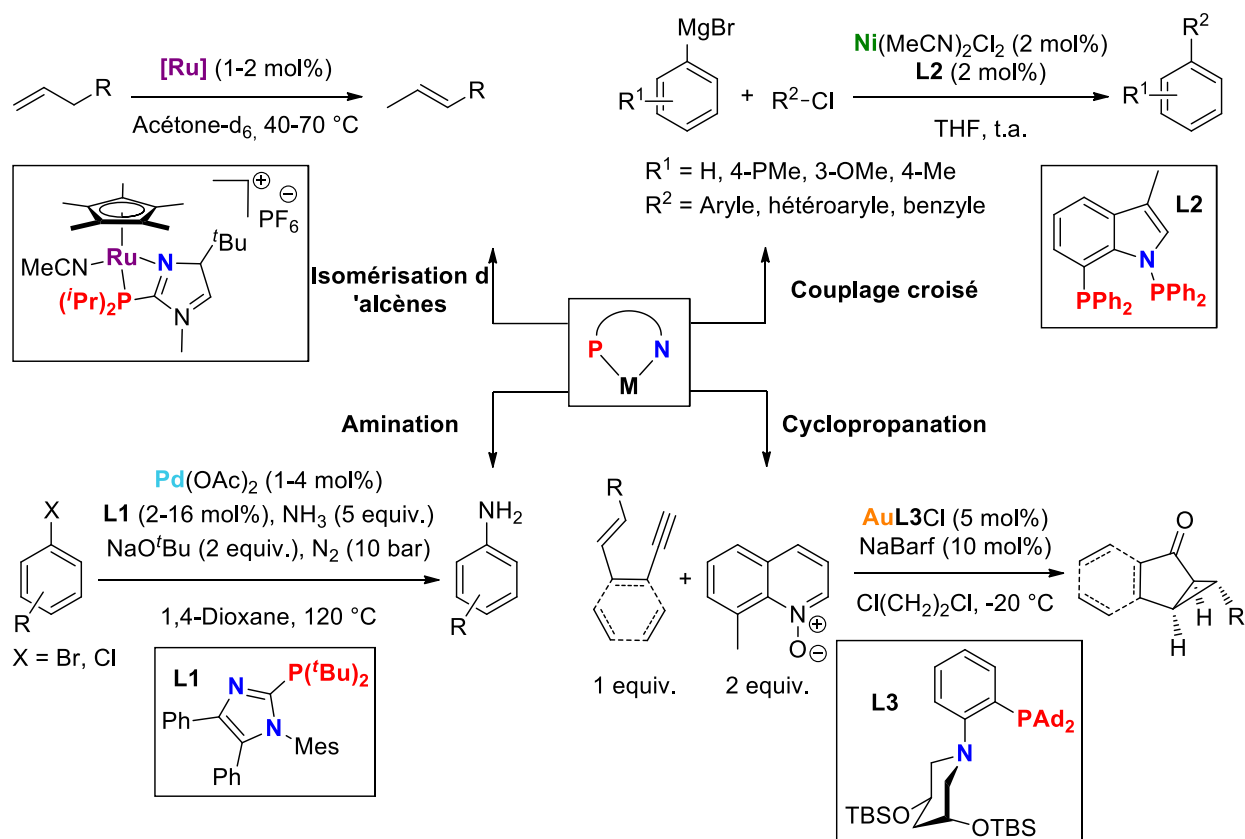


Schéma II-1 : Exemples d'applications catalytiques employant un ligand bidenté P,N.

⁸⁷ M. K. Rong, F. Holtrop, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 380, 1-16.

⁸⁸ a) P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 497-537 ; b) F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 784-793 ; c) I. D. Kostas, *Curr. Org. Synth.* **2008**, 5, 227-249 ; d) M. P. Carroll, P. J. Guiry, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 819-833.

⁸⁹ C. R. Larsen, G. Erdogan, D. B. Grotjahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1226-1229.

⁹⁰ T. Schulz, C. Torborg, S. Enthaler, B. Schöffner, A. Dumrath, A. Spannenberg, H. Neumann, A. Boerner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4528-4533.

⁹¹ R. Ghosh, A. Sarkar, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 8283-8286.

⁹² K. Ji, Z. Zheng, Z. Wang, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1245-1249.

Comme discuté précédemment, la nature des groupements portés par les atomes de phosphore et d'azote peut être très variée permettant de former une grande diversité de ligands P,N. Dans cette étude, la nature du phosphore se limitera aux phosphines et l'azote se limitera aux hybridations sp^3 et sp^2 , en outre, nous allons plus particulièrement examiner les complexes de cobalt portant des ligands bidentes P,N.

1.1. Ligands bidentes P et N sp^3

Dans une première partie, l'étude sera dirigée vers des complexes de cobalt avec des ligands bidentes possédant un motif phosphine et un motif amine.

1.1.1. Complexes de cobalt possédant deux ou trois ligands bidentes

Historiquement, les premiers complexes de cobalt possédant des ligands bidentes de type P,N ont été synthétisés dans les années 80. Ces complexes de Co^{III} étaient des complexes relativement simples avec des ligands aminotrisalkylphosphines, le même ligand étant présent trois fois sur le complexe (Figure II-2, II-A).⁹³ Ce type de ligand a comme avantage d'être hémilabile, les rendant attractifs pour de potentielles applications en catalyse. Par la suite, des ligands aminoalkylphosphines avec des longueurs de chaînes carbonées différentes ont été synthétisés, permettant d'avoir des angles P-Co-N différents et donc des métallacycles de conformation différente. Avec le temps, la nature de ces ligands s'est diversifiée menant à différentes coordinations autour du centre métallique (Figure II-2). Dans chacune de ces études, les complexes ont été synthétisés puis caractérisés par spectroscopie RMN 1H et ^{13}C , UV-visible ainsi que par cristallographie. Cependant, aucune étude de réactivité ni d'application en catalyse n'a été réalisée.

⁹³ a) I. Kinoshita, K. Kashiwabara, J. Fujita, K. Matsumoto, S. i. Ooi, *Chem. Lett.* **1980**, 9, 95-98 ; b) T. Ohishi, S. Ohba, K. Kashiwabara, Y. Saito, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 877-878 ; c) M. Kita, K. Kashiwabara, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3187-3192 ; d) T. Suzuki, K. Fujiwara, H. D. Takagi, K. Kashiwabara, *Dalton Trans.* **2007**, 308-319.

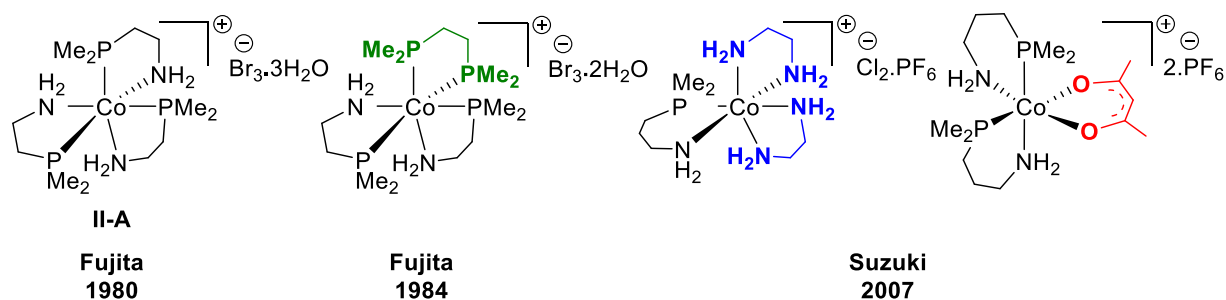


Figure II-2 : Complexes de cobalt possédant trois ligands bidentes.

Dans les années 80, Fujita a également synthétisé un complexe de Co^{III} possédant deux ligands bidentes avec le même ligand aminoalkylphosphine (Figure II-3, gauche, **II-B**).⁹⁴ Un analogue du complexe **II-B** ayant comme différence le substituant sur la phosphine (méthyle) a également été préparé quelques années plus tard par le groupe de Kashiwabara (Figure II-3, droite, **II-C**).⁹⁵ Dans ces deux cas également, aucune étude de réactivité ni application en catalyse n'a été effectuée.

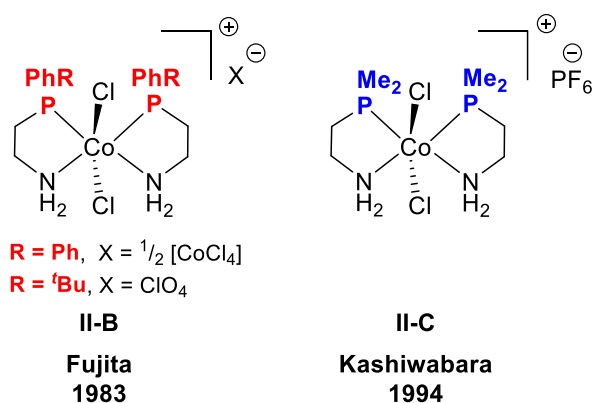


Figure II-3 : Complexes de Co^{III} possédant deux ligands bidentes de type aminoalkylphosphine.

Dans les années 2000, d'autres ligands bidentes P,N ont été développés (Figure II-4). Ces ligands comportent des chaînes avec de moins en moins d'atome de carbone. Le complexe **II-D**, décrit par le groupe de Coles,⁹⁶ possède un ligand P-dicyclohexylphosphoguanidinate, quand le complexe **II-E**, développé par le groupe de Hey-Hawkins,⁹⁷ a un ligand diisopropylphosphinohydrazines. L'étude de la réactivité de ces complexes portant des ligands

⁹⁴ I. Kinoshita, Y. Yokota, K. Matsumoto, S. i. Ooi, K. Kashiwabara, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1067-1073.

⁹⁵ M. Kita, K. Kashiwabara, J. Fujita, H. Tanaka, S. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 2457-2462.

⁹⁶ N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2006**, 2052-2054.

⁹⁷ A. N. Kornev, N. V. Belina, V. V. Sushev, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Y. A. Kurskiy, A. I. Poddelskii, G. A. Abakumov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5574-5583.

amidures n'a pas été réalisée et ils n'ont pas été utilisés dans une réaction catalytique. Dans la même période, le groupe de Kornev a décrit la synthèse d'un complexe de Co^{II} (**II-F**) avec deux ligands bidentes de type phosphazène.⁹⁸

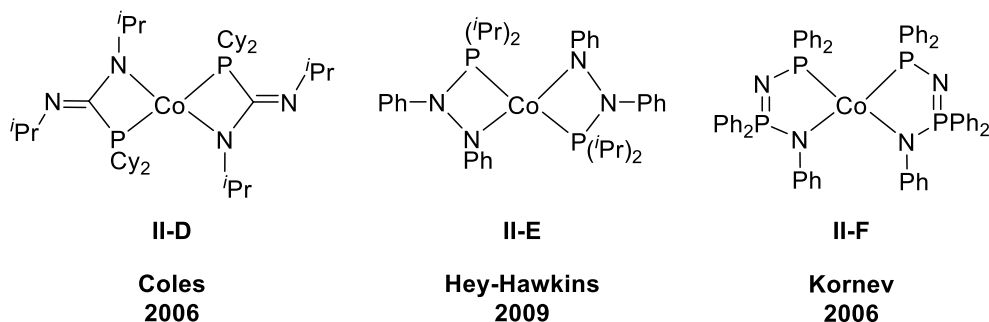


Figure II-4 : Complexes de Co^{II} possédant deux ligands bidentes de type amidure ou phosphazène.

Le complexe **II-F** a été obtenu grâce à une réaction de coordination de 2 équivalents du ligand diphosphinohydrazide sur le précurseur Co[N(SiMe₃)₂]₂ (Schéma II-2, haut). Lors de cette synthèse, un réarrangement du ligand s'est produit expliquant pourquoi le centre métallique est coordonné par un ligand phosphazène et non pas par un ligand diphosphinohydrazide (Schéma II-2, bas).

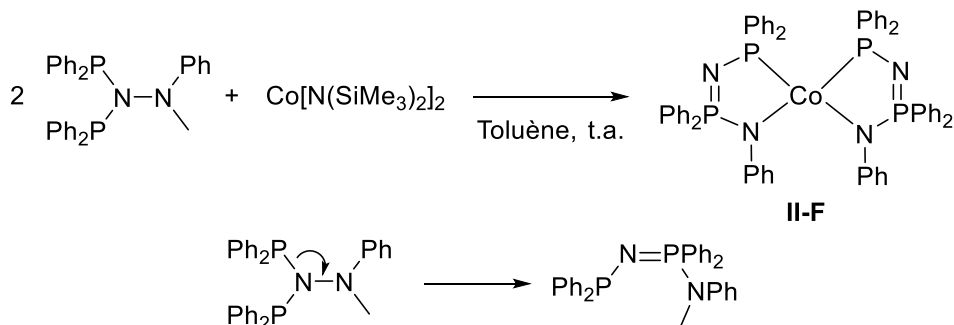


Schéma II-2 : Synthèse du complexe **II-F** (haut) ; Réarrangement du ligand diphosphinohydrazide (bas).

L'étude de la réactivité du complexe **II-F** a ensuite été réalisée (Schéma II-3). Cette étude a montré que ce complexe était stable en conditions d'hydrolyse. Cependant, en présence d'oxygène, une oxydation des phosphines a été observée menant à la formation du complexe **II-F1**. Une réactivité similaire a été observée lors de l'utilisation de S₈ produisant le complexe **II-F2**. Du monoxyde de carbone a ensuite été employé montrant la coordination d'une molécule de CO en position axiale (**II-F3**). Enfin, le diazodiphénylméthane (Ph₂CN₂) a permis

⁹⁸ V. V. Sushev, A. N. Kornev, Y. A. Min'ko, N. V. Belina, Y. A. Kurskiy, O. V. Kuznetsova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 879-889.

d'obtenir le complexe **II-F4**, après insertion de celui-ci dans la liaison cobalt-phosphore. Pour chacune de ces réactions, le degré d'oxydation du cobalt reste inchangé à +II, montrant une certaine labilité du groupement phosphine.

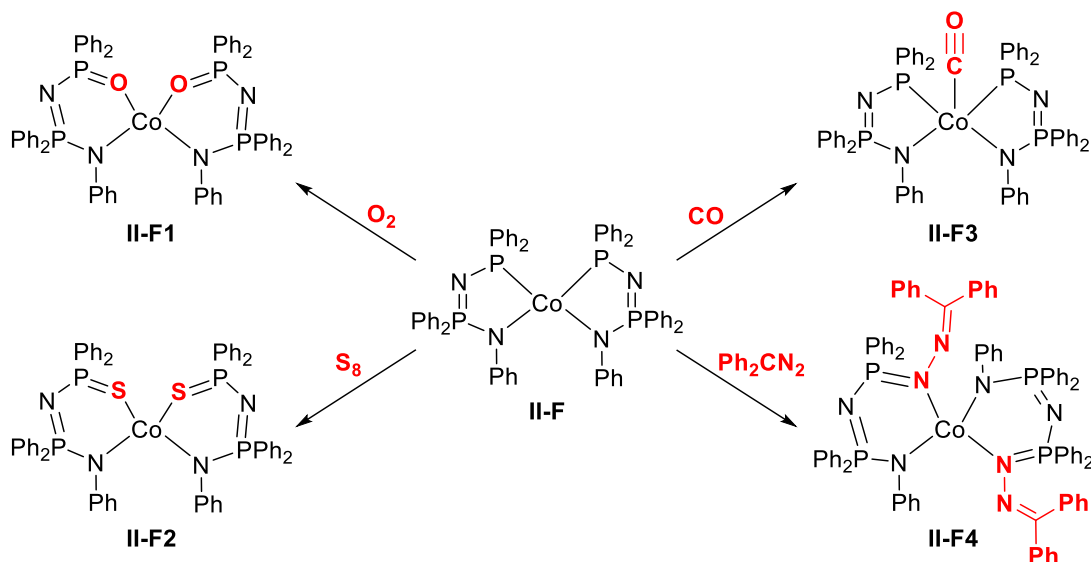


Schéma II-3 : Etude de la réactivité du complexes II-F avec diverses espèces moléculaires.

En conclusion, historiquement les premiers complexes de cobalt portaient deux ou trois ligands bidentes majoritairement composés de chaînes avec des fonctions amines ou amidures et phosphines. Leur réactivité n'a pas été étudiée et aucune application en catalyse n'a été développée. Ces complexes ont majoritairement été synthétisés puis caractérisés. Seule la réactivité du complexe **II-F4** décrit par Kornev a été étudiée. Pour la suite de cette étude, nous allons nous focaliser sur les complexes de cobalt possédant un ligand bidente P,N.

1.1.2. Complexes de cobalt possédant un ligand bidente

En 2013⁹⁹ et 2017,¹⁰⁰ le groupe de Turculet a développé une série de complexes de Co^{II} très similaires avec un ligand bidente N-phosphinoamidinate, dont le design se rapproche du ligand de Kornev (**II-F**) (Schéma II-4).¹⁰¹ Le complexe **II-G** a été obtenu par une réaction de

⁹⁹ A. J. Ruddy, C. M. Kelly, S. M. Crawford, C. A. Wheaton, O. L. Sydora, B. L. Small, M. Stradiotto, L. Turculet, *Organometallics* **2013**, 32, 5581-5588.

¹⁰⁰ T. Ogawa, A. J. Ruddy, O. L. Sydora, M. Stradiotto, L. Turculet, *Organometallics* **2017**, 36, 417-423.

¹⁰¹ a) A. J. Ruddy, O. L. Sydora, B. L. Small, M. Stradiotto, L. Turculet, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13918-13922 ; b) Corrections: A. J. Ruddy, O. L. Sydora, B. L. Small, M. Stradiotto, L. Turculet, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 12589-12589.

coordination entre le ligand *N*-phosphinoamidinate et le précurseur $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, alors que les complexes **II-H** et **II-I** ont été synthétisés grâce à la coordination d'un ligand *N*-phosphinoamidinate sur du CoCl_2 en présence de 2 équivalents de bis(triméthylsilyl)amidure de lithium ($\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$). Dans le cas du complexe **II-I**, une deuxième étape de substitution par l'amidure $\text{LiNH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ou le Grignard BnMgCl était nécessaire afin d'échanger l'amidure $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. Une série de ligands avec des substituants de tailles différentes a été synthétisée, dans le but d'étudier leur influence en catalyse. L'ensemble des complexes obtenus a été analysé par spectroscopie RMN ^1H et cristallographie. Le moment magnétique de ces complexes a également été mesuré par la méthode d'Evans et a montré que les complexes **II-G** et **II-H** sont haut spin alors que les complexes **II-I** sont bas spin. Cette différence pourrait s'expliquer par la nature de leur ligand : $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ pour les complexes **II-G** et **II-H**, ou $\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ ou $\eta^3\text{-benzyl}$ pour les complexes **II-I**.

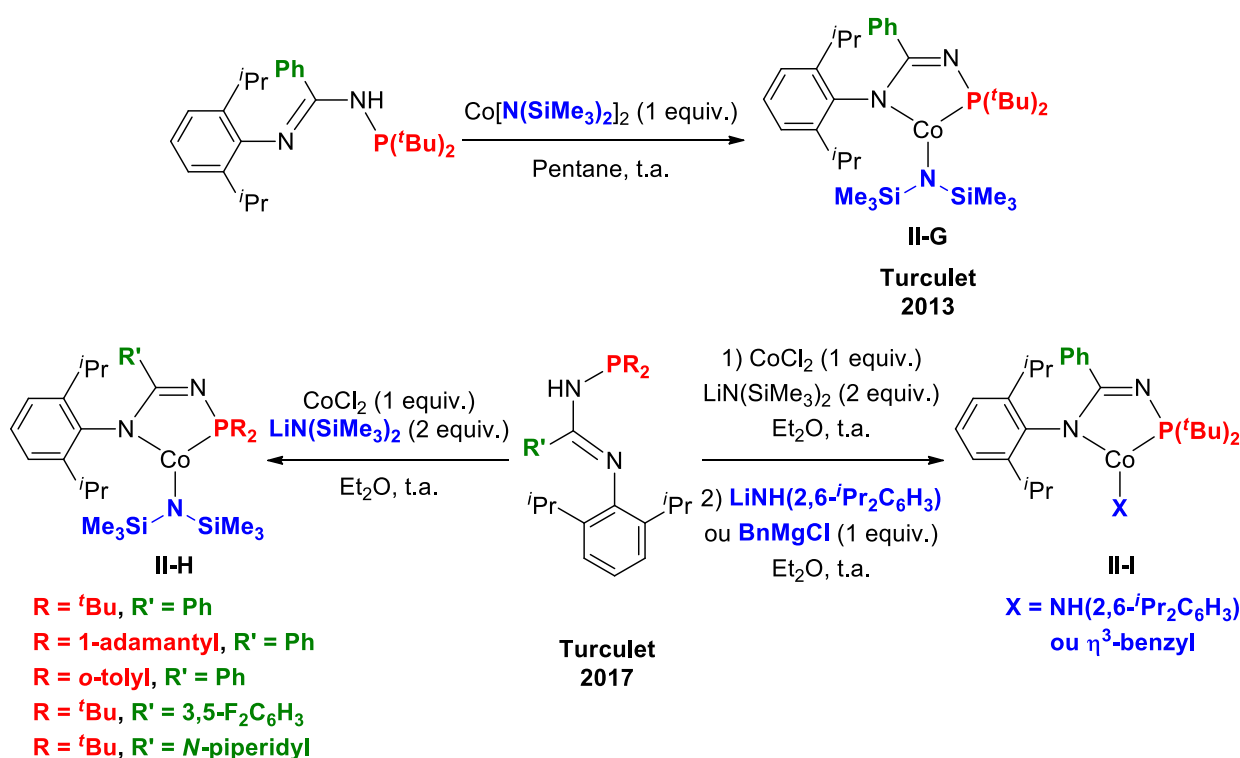


Schéma II-4 : Synthèses des complexes de cobalt possédant un ligand de type *N*-phosphinoamidinate.

Ces complexes ont ensuite été testés en catalyse, plus particulièrement en hydrofonctionnalisation. D'abord, le complexe **II-G** a été examiné dans l'hydrosilylation de carbonyles en tant que précatalyseur. Cette réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone employait un excès de phénylsilane en présence d'une très faible charge catalytique de 0,015 mol% du complexe **II-G** ou **II-G1**. Un très faible rendement de 5% en produit silylé a été

obtenu avec l'emploi de **II-G** alors qu'un excellent rendement de 99% a été atteint lorsque son analogue de fer **II-G1** a été utilisé (Schéma II-5). Une optimisation des conditions expérimentales de la catalyse au cobalt pourrait permettre d'obtenir de meilleurs rendements en produit silylé, comme par exemple augmenter de la charge catalytique ou augmenter la température de la réaction.

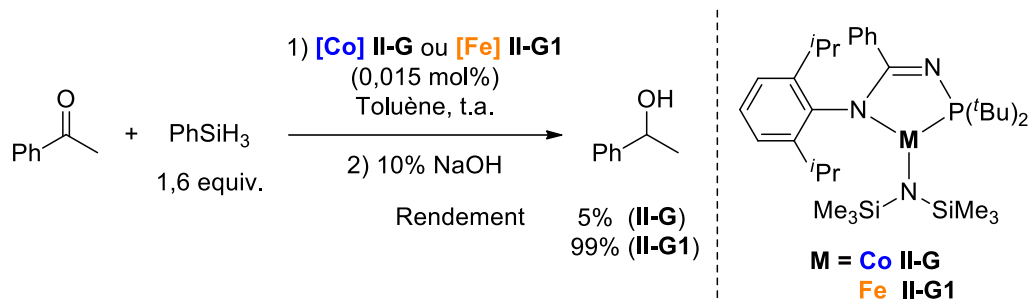


Schéma II-5 : Hydro-silylation de l'acétophénone catalysée par les complexes **II-G** et **II-G1**.

En ce qui concerne les autres complexes de cobalt **II-H** et **II-I**, leur activité catalytique a été testée dans l'hydroboration d'alcènes ramifiés (Schéma II-6). Cette réaction catalytique employait entre 1 et 3 mol% de catalyseur en présence d'un équivalent de pinacolborane sans solvant à température ambiante. La meilleure activité catalytique a été observée avec les complexes de cobalt possédant les substituant *tert*-butyle sur la fonction phosphine. Cette réaction d'hydroboration a démontré tolérer des alcènes terminaux, internes et génimaux. De plus, la réaction a également fonctionné lorsque le 1,3,2-diazaborolane était employé, cependant, elle nécessitait une température de 65 °C.

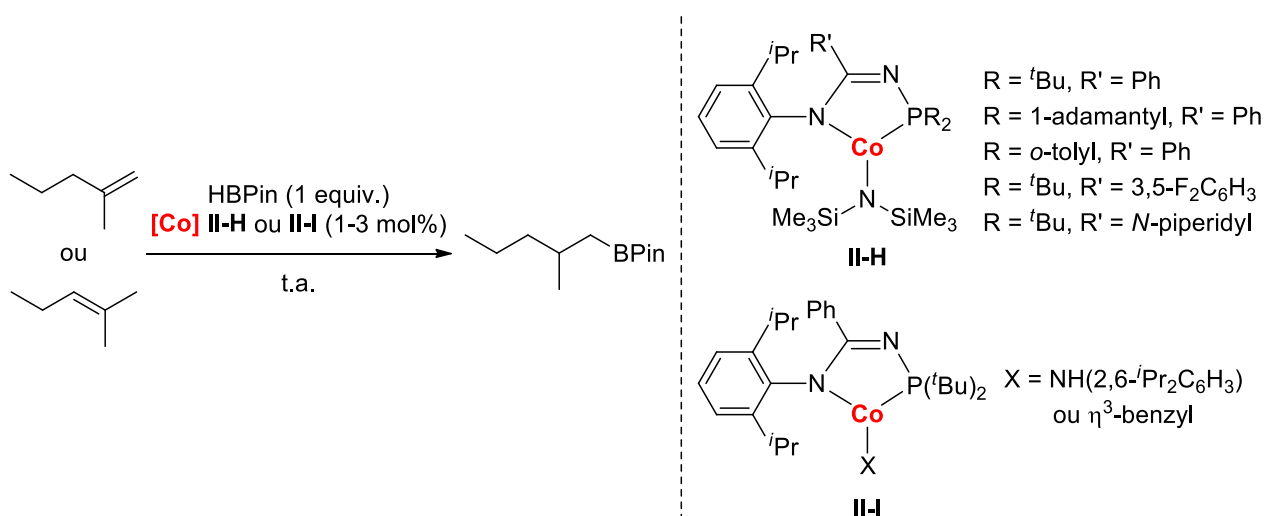


Schéma II-6 : Hydroboration d'alcènes ramifiés catalysée par les complexes **II-H** et **II-I**.

Un autre type de ligand *P* et *N* sp^3 , les phosphino-anilines, a été décrit dans la littérature. La coordination de ce ligand a été bien étudiée avec des métaux nobles pour leurs applications en catalyse.¹⁰² Le premier complexe de cobalt décrit avec ce type de ligand date de 1975 par le groupe de Roundhill (**II-J**) (Schéma II-7, gauche).¹⁰³ Ensuite, le groupe de Klein a synthétisé deux complexes de Co^I avec un ligand bidente phosphino-aniline et des ligands triméthylphosphines (**II-K**) (Schéma II-7, droite).¹⁰⁴ Ces complexes ont été obtenus après coordination du ligand 2-(diphénylphosphanyl)aniline sur le précurseur $Co^I Me(PMe_3)_4$. Après élimination d'une molécule de méthane et d'une molécule de PMe_3 , les complexes **II-K** ont été obtenus.

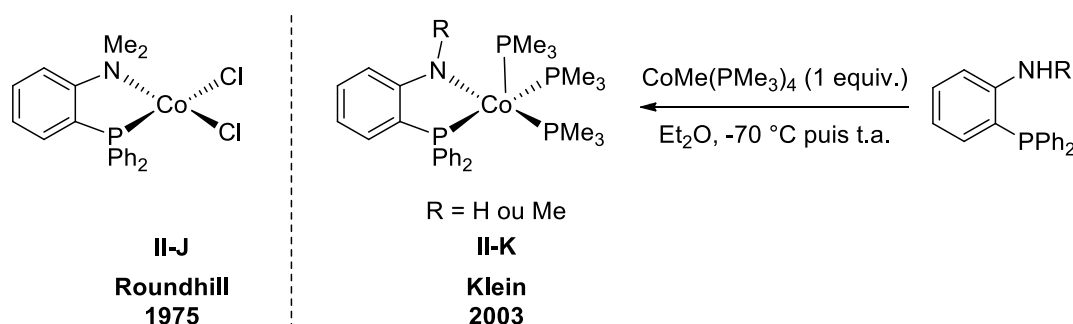


Schéma II-7 : Complexes de cobalt avec un ligand phosphino-aniline (gauche) ; Synthèse des complexes **II-K** (droite).

Après que les complexes **II-K** aient été caractérisés par spectroscopie RMN 1H et ^{31}P ainsi que par cristallographie, l'étude de leur réactivité a été menée (Schéma II-8). En milieu acide (HCl), une réaction a été observée menant à la formation du complexe **II-K1** après la décoordination de l'azote suite à sa protonation ainsi que l'addition d'un chlorure sur le centre métallique. Ensuite, en présence de monoxyde de carbone, la décoordination d'une molécule de PMe_3 laissant place à la coordination d'une molécule de CO a été observée produisant le complexe **II-K2**. Des réactivités similaires ont été remarquées lorsque de l'éthène et du propylène ont été employés formant les complexes **II-K3**. Cependant, aucune réactivité n'a été observée avec le cyclopentène. Enfin, en présence de deux équivalents d'iodométhane la formation du complexe **II-K4** de Co^{II} a été observé. Suite à cette étude de réactivité, aucune catalyse n'a été mise en place.

¹⁰² a) L. Crociani, G. Bandoli, A. Dolmella, M. Basato, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1811-1820 ; b) L. J. Hounjet, M. Bierenstiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4288-4300.

¹⁰³ T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 652-656.

¹⁰⁴ H. F. Klein, R. Beck, U. Flörke, H. J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 240-248.

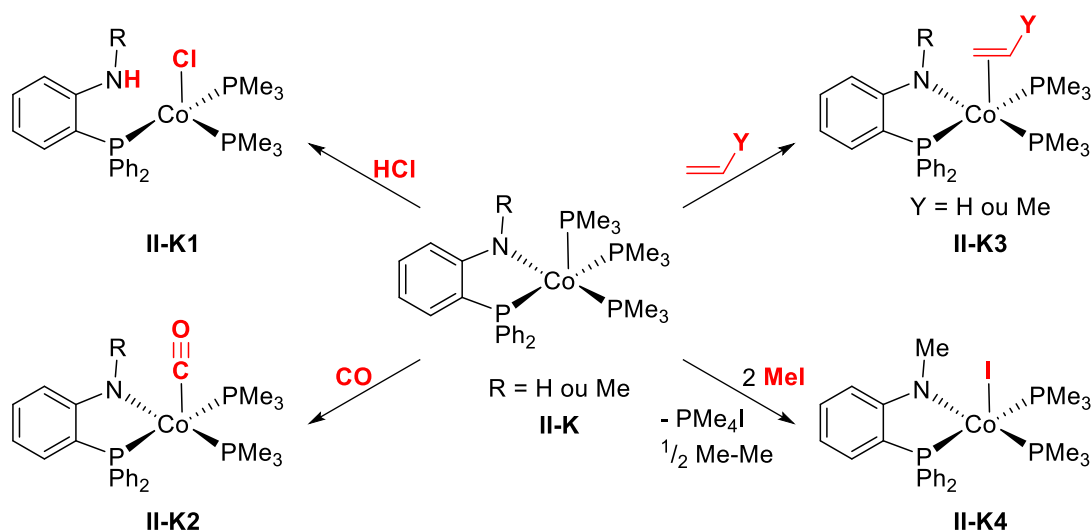


Schéma II-8 : Etude de la réactivité des complexes II-K avec diverses espèces moléculaires.

Quelques années plus tard, le groupe de Turculet a synthétisé le complexe **II-L1** de Co^{II} avec un ligand bidenté *N*-(2-dicyclohexylphosphinophényl)-2,6-diisopropylanilide associé à un ligand pyridine et un ligand (triméthylsilyl)méthyle (Schéma II-9, haut).¹⁰⁵ Ce complexe a été obtenu par coordination du ligand bidenté sur un mélange du précurseur $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$ avec deux équivalents de (triméthylsilyl)méthyllithium ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$). Un analogue de fer (**II-L2**) a également été préparé avec les mêmes ligands. Ces complexes ont été testés dans une réaction de réduction d'amides (Schéma II-9, bas). Les conditions réactionnelles employées étaient un équivalent de PhSiH_3 en présence de 5 mol% de catalyseur dans du benzène à 80 °C. Une bonne activité catalytique du complexe de cobalt **II-L1** a été observée. Cependant, comparé à son analogue de fer **II-L2**, une conversion égale ou inférieure des réactifs de départ a été observée. De plus, les rendements ont été diminués quand la charge catalytique a été abaissée à 1 mol%. L'analogue de fer **II-L2** semblait donc plus approprié pour cette catalyse. Le complexe de cobalt **II-L1** était tout de même efficace dans cette réaction de réduction d'amides.

¹⁰⁵ D. J. Hale, L. J. Murphy, R. McDonald, M. J. Ferguson, L. Turculet, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3818-3827.

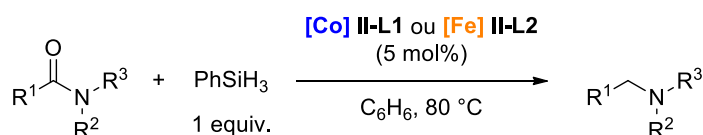
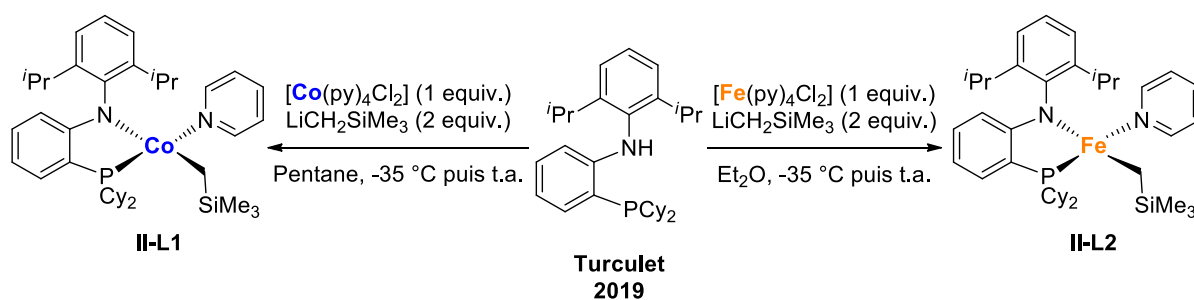


Schéma II-9 : Synthèse des complexes II-L avec un ligand *N*-(2-dicyclohexylphosphinophényl)-2,6-diisopropylanilide (haut) ; Réduction d'amides catalysée par les complexes II-L (bas).

En conclusion, quelques complexes de cobalt portant un ligand bidente *P,N* de type *N*-phosphinoamidinate ou phosphino-anilines ont été synthétisés. Comparés aux complexes précédemment décrits avec deux ou trois ligands bidentes, des études de réactivité ont été réalisées et des applications catalytiques ont été développées dans des réactions d'hydrosilylation de carbonyles, d'hydroboration d'alcènes et de réduction d'amides. Dans le cas des réactions d'hydrofonctionnalisations, des analogues de fer ont également été synthétisés montrant généralement une meilleure activité catalytique. Dans l'ensemble, peu de complexes ont été synthétisés et ont été testés dans des réactions catalytiques spécifiques. Il serait donc intéressant d'examiner l'activité catalytique de ces complexes ou d'analogues dans d'autres types de transformations organiques.

1.2. Ligands bidentes *P* et *N* sp^2

Dans cette deuxième partie, des ligands *P,N* avec des azotes hybridés sp^2 vont être étudiés. Deux catégories principales sont présentées, des ligands phosphino-imines et des ligands phosphino-pyridines.

1.2.1. Ligands de type phosphino-imine

Le groupe de Waymouth a décrit en 2011 la synthèse d'un complexe de Co^{II} (**II-M**) obtenu grâce à la coordination d'un équivalent du ligand *N,N*-bis[(2-diphénylphosphanyl)phényl]-formamidine sur du CoCl₂ (Schéma II-10).¹⁰⁶ Ce ligand est intéressant car la présence de plusieurs hétéroatomes lui permet de se coordiner de différentes manières autour du métal et ainsi de former différentes espèces métalliques. Le complexe **II-M** a été synthétisé dans le but de catalyser la polymérisation d'oléfines. Cependant, aucun test catalytique employant ce complexe n'a été présenté.

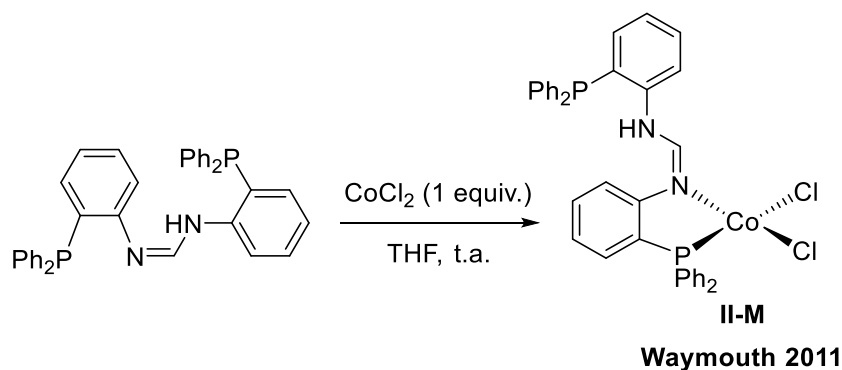


Schéma II-10 : Synthèse du complexe de **II-M** avec un ligand pnpn.

Il est également possible que la fonction imine soit dans un cycle, comme par exemple dans le cas des oxazoles. Les ligands *P,N* contenant un motif *N*-hétérocyclique de type oxazole ont fait l'objet de nombreuses études depuis ces dernières années.¹⁰⁷ L'avantage d'utiliser ce type de ligand est d'avoir différentes propriétés électroniques dépendantes de la nature des atomes et ainsi permettre une certaine sélectivité sur la réactivité du centre métallique.¹⁰⁸ De plus, ces ligands peuvent être utilisés en catalyse asymétrique de par la présence de centres chiraux.¹⁰⁹

L'ensemble des complexes présentés en haut du Schéma II-11 possède un ligand phosphino-oxazoline ainsi que deux ligands halogènes, correspondant à des complexes de Co^{II}. L'ensemble de ces complexes a été obtenu par une réaction de coordination du ligand

¹⁰⁶ K.-s. Son, D. M. Pearson, S.-J. Jeon, R. M. Waymouth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4256-4261.

¹⁰⁷ G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336-345.

¹⁰⁸ P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680-699.

¹⁰⁹ H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4151-4202.

phosphino-oxazoline avec le sel d'halogénure de cobalt correspondant (Schéma II-11, bas). En 2007, Braunstein a décrit le complexe de cobalt **II-N** qui possède un ligand 2-[(diphénylphosphanyl)-méthyl]-4,4-diméthyl-4,5-dihydro-oxazole.¹¹⁰ Une série de complexes avec des ligands analogues a été synthétisée puis caractérisée par spectroscopie RMN ¹H et infrarouge ainsi que par cristallographie. Les moments magnétiques de ces complexes ont également été mesurés *via* la méthode d'Evans montrant que se sont des complexes haut spin. Ces complexes ont ensuite été testés en tant que catalyseurs dans l'oligomérisation de l'éthylène. En présence d'AlEtCl₂ comme co-catalyseur au complexe **II-N**, une bonne sélectivité (> 90%) envers la fraction C₄, correspondant au 1-butène, a été obtenue associée à une faible productivité, alors que l'emploi de méthylaluminoxane (MAO) a permis de légèrement augmenter la productivité mais a eu comme conséquence de diminuer la sélectivité envers la fraction C₄ (< 35%) au profit des fractions C₆ (25-30%), C₈ (25-30%) et C₁₀/C₁₂ (10%).

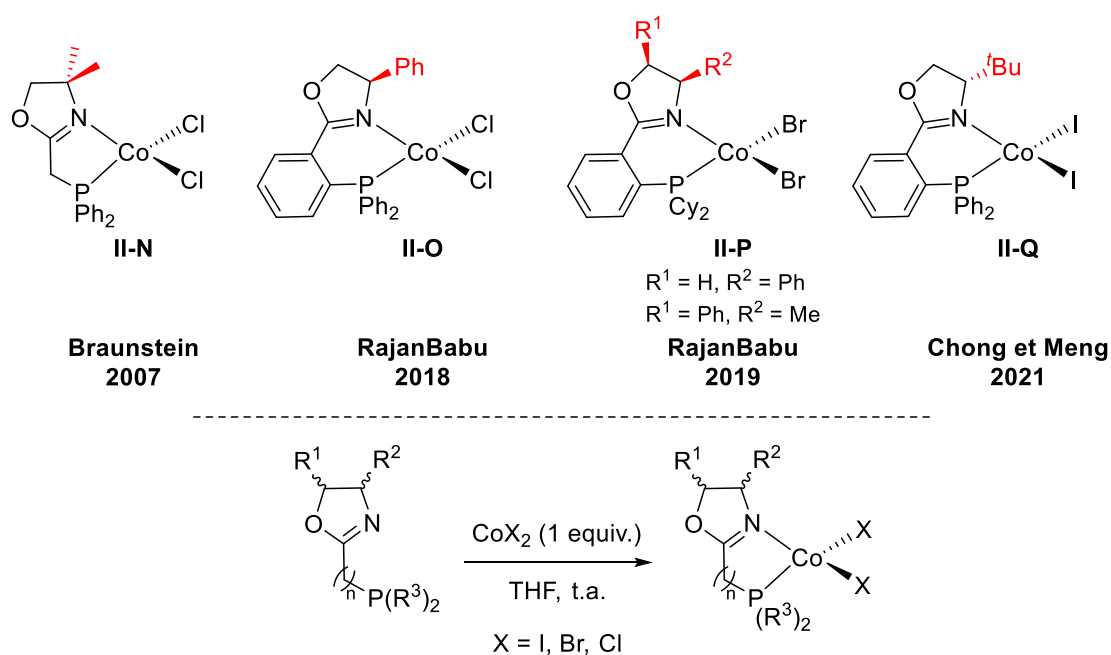


Schéma II-11 : Complexes de cobalt avec un ligand de type phosphino-oxazoline (haut), Synthèse de ces complexes de cobalt (bas).

¹¹⁰ S. Jie, M. Agostinho, A. Kermagoret, C. S. Cazin, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2007**, 4472-4482.

Des complexes similaires ont par la suite été développés par les groupes de RajanBabu¹¹¹ (**II-O** et **II-P**) ainsi que Chong et Meng¹¹² (**II-Q**) (Schéma II-11, haut). Ces complexes ont tous un ligand de type (phosphinophényl)oxazoline qui se différencie par la nature du substituant sur la fonction oxazole : phényle, méthyle ou *tert*-butyle. Ces complexes ont été appliqués en tant que catalyseur dans différentes transformations organiques. D'abord, en 2018 RajanBabu a montré que le complexe **II-O** pouvait catalyser des cycloadditions [2+2] entre des dérivés 1,3-énynes et l'éthylène, permettant d'obtenir des dérivés cyclobutènes (Schéma II-12).^{111a} Cette réaction peut également être directement suivie par une hydrovinylation énantiosélective permettant de former le cyclobutane vinylique correspondant. Cette procédure a permis d'obtenir des composés cycliques fonctionnalisés chiraux. Cette méthodologie a été appliquée à divers alcynes substitués par des alkyles primaires, secondaires et tertiaires montrant une bonne tolérance à l'encombrement stérique. Une étude mécanistique a également été réalisée.

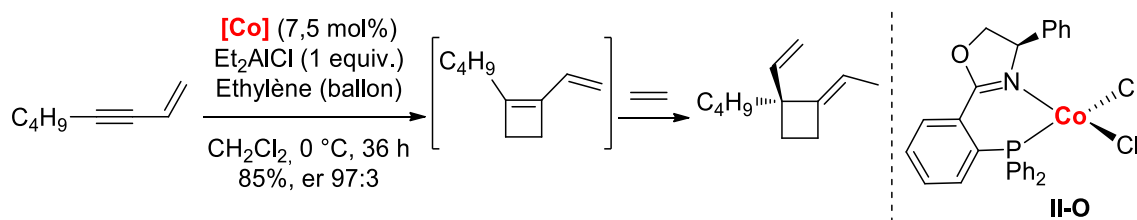


Schéma II-12 : Réaction de cycloaddition [2+2] puis hydrovinylation catalysée par le complexe II-O.

RajanBabu a développé une réaction de catalyse similaire en employant le complexe **II-P**. Dans ce cas, il a décrit une réaction de cycloaddition [2+2] énantiosélective entre des dérivés alcynes et des alcènes pour former des cyclobutènes (Schéma II-13).^{111b} L'optimisation du design du ligand en changeant ses substituants ainsi que l'ajout d'un agent activateur, le tétrakis-[3,5-(bistrifluorométhyl)phényl]borate de sodium (NaBarf) ont permis d'augmenter le rendement et la stéréosélectivité de la réaction. Cette réaction a montré tolérer également de nombreuses fonctionnalités et comparé aux conditions précédentes, la réaction tolère une grande variété d'alcènes tant E que Z. Finalement, de nombreux substrats ont pu être synthésés montrant la grande applicabilité des méthodologies développées par le groupe de RajanBabu. Cependant, les complexes **II-O** et **II-P** ont été très peu caractérisés, ne permettant

¹¹¹ a) V. V. Pagar, T. V. RajanBabu, *Science* **2018**, 361, 68-72 ; b) M. M. Parsutkar, V. V. Pagar, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 15367-15377.

¹¹² L. Wang, L. Wang, M. Li, Q. Chong, F. Meng, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12755-12765.

pas de vraiment savoir quelle est l'espèce catalytiquement active. Par ailleurs, de manière générale, seul un type de complexe a été synthétisé car la nature de leur ligand est extrêmement similaire. Il serait donc intéressant de synthétiser d'autres complexes possédant d'autres ligands phosphino-oxazolines afin d'en connaître leur réactivité.

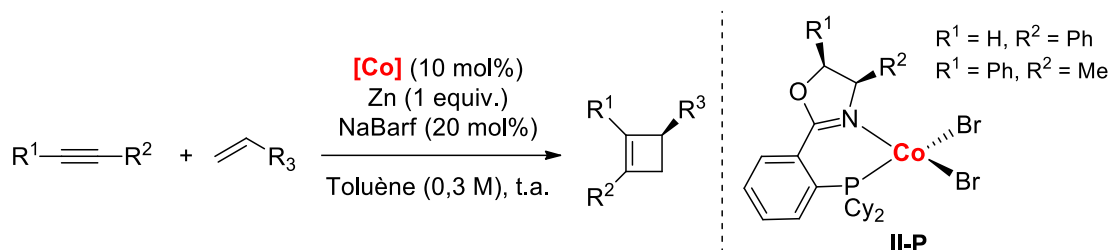


Schéma II-13 : Réaction de cycloaddition [2+2] catalysée par le complexe II-P.

Enfin, Chong et Meng ont subséquemment décrit une addition diastéréo- et énantiosélective de motifs allyle sur des aldéhydes catalysée par le complexe II-Q (Schéma II-14).¹¹² Cette réaction a permis la formation des produits alcools allyliques correspondants. Un très grand nombre de composés a été testé, montrant une très bonne tolérance envers les dérivés du benzaldéhyde, des aryles hétérocycliques mais aussi des aldéhydes aliphatiques. Des rendements modérés ont néanmoins été obtenus dans ce dernier cas. En ce qui concerne les dérivés allyliques, cette réaction a très bien toléré des composés linéaires et ramifiés fonctionnalisés. Une étude mécanistique complexe a également été réalisée montrant que plusieurs voies mécanistiques sont envisageables, soit une addition oxydante à deux électrons, soit une addition oxydante à un seul électron.

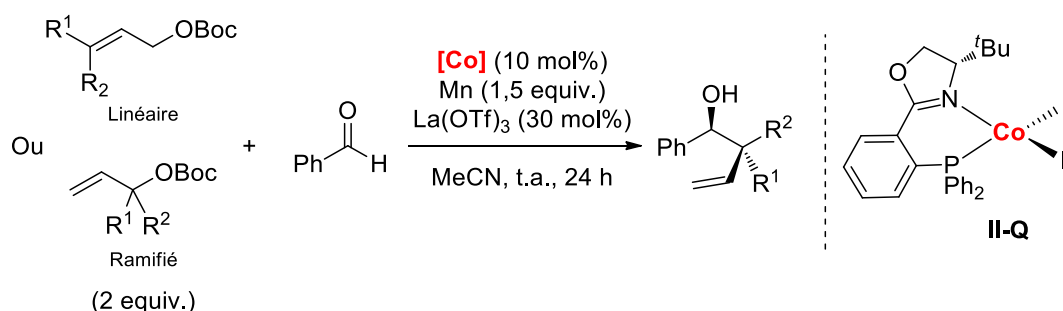


Schéma II-14 : Réaction d'addition d'allyles sur des aldéhydes catalysée par le complexe II-Q.

En conclusion, la synthèse de l'ensemble des complexes possédant des ligands phosphino-imines est relativement simple à mettre en œuvre. En ce qui concerne les complexes avec des ligands phosphino-oxazolines, la présence de centres asymétriques est un réel avantage en

catalyse. En effet, les groupes de RajanBabu ainsi que Chong et Meng ont développé des catalyses asymétriques de cycloaddition [2+2] et d'addition de motifs allyles sur des aldéhydes. Il est possible d'envisager que ces complexes soient catalytiquement actifs dans d'autres réactions comme des couplages croisés, des réactions de transfert d'hydrure ou encore des réactions d'activation de liaisons C-H. Il est également possible d'envisager de changer la nature du ligand comme par exemple en employant des ligands phosphino-pyridines.

1.2.2. Ligands de type phosphino-pyridine

Dans cette seconde partie, l'étude se focalise sur les ligands bidentes portant d'une part un motif phosphine et d'autre part un motif pyridine. Seulement trois complexes de cobalt possédant des ligands phosphino-pyridines ont été décrits dans la littérature. Plus spécifiquement, ces ligands sont des (phosphinométhyl)pyridines. D'abord, les groupes de Mague¹¹³ et Beweries¹¹⁴ ont développé des complexes très similaires (**II-R** et **II-S**) (Schéma II-15). Ces complexes diffèrent par la nature du groupement présent sur la phosphine, Ph₂ vs ⁱPr₂, et par la présence d'un méthyle sur la pyridine. Ces complexes ont été obtenus par coordination du ligand sur le précurseur CoCl₂, puis ils ont été caractérisés par cristallographie montrant une géométrie tétraédrique pour chacun de ces complexes. Ces complexes portent un ligand ayant comme particularité de pouvoir adopter plusieurs modes de coordination et donc plusieurs réactivités pourraient être envisagées. Cependant, aucune étude de réactivité ni application en catalyse n'a été réalisée avec ces deux complexes.

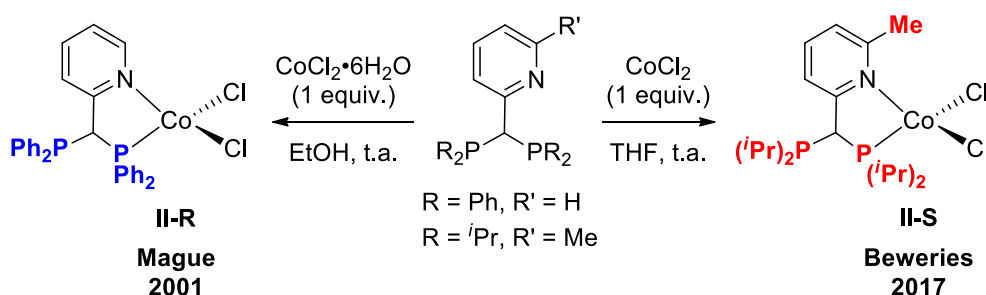


Schéma II-15 : Synthèse des complexes II-R et II-S avec un ligand de type (phosphinométhyl)pyridine.

¹¹³ J. T. Mague, J. L. Krinsky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1962-1971.

¹¹⁴ D. Han, B. Andres, A. Spannenberg, T. Beweries, *Acta Cryst. C* **2017**, *73*, 917-922.

Ensuite, Douthwaite et Perutz¹¹⁵ ont synthétisé le complexe de Co^I **II-T1**, grâce à une coordination de deux équivalents de ligands 2-(diisopropylphosphinométhyl)-pyridine sur le précurseur de cobalt [Co(MeCN)₆](BF₄)₂ (Schéma II-16). La réduction par un équivalent de NaBH₄ suivie d'une protonation par deux équivalents de NH₄PF₆, du complexe **II-T1** a permis de former un complexe d'hydrure de Co^{III}, le complexe **II-T2**. Le complexe de Co^I **II-T1** a été caractérisé par cristallographie montrant une géométrie bipyramide trigonale ainsi que l'organisation des phosphines en position *trans*. Le moment magnétique de ce complexe a également été mesuré en utilisant la méthode d'Evans, montrant que ce complexe est bas spin. Le complexe de Co^{III} **II-T2** a quant à lui pu être analysé par spectroscopie RMN ¹H, où l'hydrure a pu être observé à un déplacement chimique de -17,12 ppm, par RMN ³¹P et ¹³C, ainsi que par cristallographie, montrant une géométrie octaédrique et la même organisation en position *trans* des phosphines que pour le complexe **II-T1**. De plus, leur comportement rédox a été étudié par voltammétrie cyclique et spectroélectrochimie. Ces deux complexes ont montré être actifs dans l'électroréduction de protons pour former de l'hydrogène.

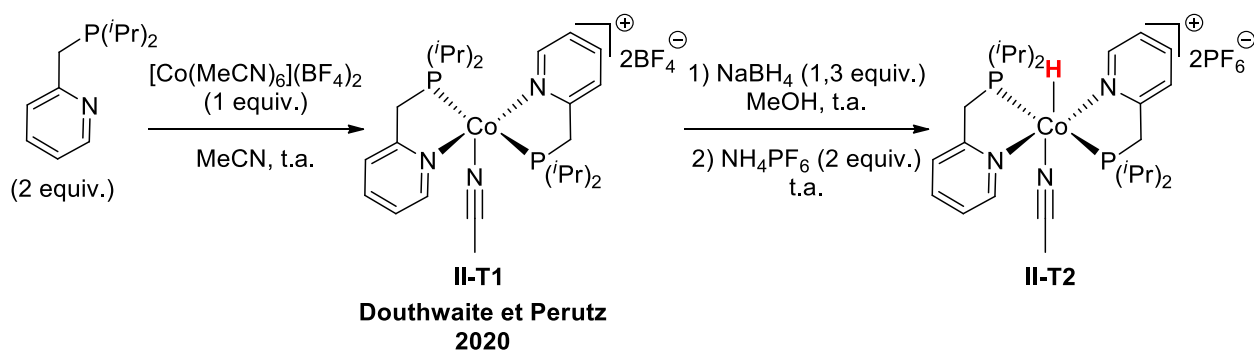


Schéma II-16 : Synthèses des complexes **II-T1** des **II-T2** avec deux ligands de type (phosphinométhyl)pyridine.

En conclusion, seulement trois complexes de cobalt portant des ligands bidentes phosphino-pyridines ont été décrits dans la littérature et seul l'étude de la réactivité du complexe **II-T1** a été réalisée. Aucune catalyse n'a été explorée, laissant un champ exploratoire très vaste afin de tester l'activité catalytique de ces complexes dans diverses transformations organiques. Il serait également possible d'élargir la gamme de ligands en employant d'autres ligands à base de phosphino-pyridines qui ne se limitent pas qu'aux (phosphinométhyl)pyridines.

¹¹⁵ K. Walajjai, S. A. Cavill, A. C. Whitwood, R. E. Douthwaite, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 18055-18067.

1.3. Enjeux et objectifs

Cette étude a montré qu'un nombre limité de complexes de cobalt portant des ligands bidentes P,N a été décrit dans la littérature. Les premiers complexes de cobalt présentés dans les années 80 étaient des complexes portant deux ou trois ligands bidentes de type aminoalkylphosphines. Ces complexes étaient très majoritairement synthétisés puis caractérisés sans qu'aucune étude de réactivité ni application catalytique ne soit réalisée. Par la suite, des complexes de cobalt possédant un seul ligand bidente P,N ont été développés. Les ligands décrits étaient des N-phosphinoamidates, des phosphino-anilines, des phosphino-oxazolines et des phosphino-pyridines. Ces ligands ont permis de synthétiser des complexes de cobalt variés. L'étude de la réactivité de certains complexes a été réalisée et ces complexes ont également pu être utilisés dans des réactions catalytiques d'hydrofonctionnalisation et d'addition énantiosélective. Il serait donc intéressant de tester ces complexes dans d'autres réactions catalytiques comme par exemple des réactions de couplages croisés, des réactions de transfert d'hydrure ou encore des réactions d'activation de liaisons peu réactives. Par ailleurs, généralement, des ligands relativement similaires ont été employés, se différenciant par la nature de leurs substituants, ce qui a mené à la formation de complexes très similaires. Par exemple, dans le cas des ligands phosphino-pyridines, les ligands se limitaient aux (méthylphosphino)pyridines. Il serait donc intéressant d'élargir la gamme de ligands en employant d'autres ligands à base phosphino-pyridines. C'est pourquoi notre étude vise dans un premier temps à synthétiser de nouveaux ligands bidentes avec un motif phosphine associé à un motif pyridine, notamment *via* les ligands phosphinoquinoline et phosphinophénylpyridine. Dans une seconde partie du projet, l'objectif est de synthétiser des complexes de cobalt grâce à ces ligands bidentes P,N. Puis, une troisième partie a comme objectif d'étudier l'activité catalytique de ces complexes de cobalt synthétisés.

2. Synthèse des ligands bidentes P,N

En 2010, notre groupe a démontré que la combinaison de CoBr_2 avec un ligand phosphine, $\text{PPh}(\text{iPr})_2$, dans un mélange de DMF et de pyridine était catalytiquement actif dans le couplage croisé réducteur d'un bromure d'aryle et d'un bromure d'alkyle (Schéma II-17).¹¹⁶ En utilisant cette réaction comme référence, l'objectif de ce projet était de synthétiser un complexe de cobalt possédant un ligand bidente associant un motif pyridine et un motif phosphine afin de remplacer la pyridine en tant que co-solvant. C'est pourquoi, le choix du ligand s'est porté sur la phosphinoquinoline et la phosphinophénylpyridine.

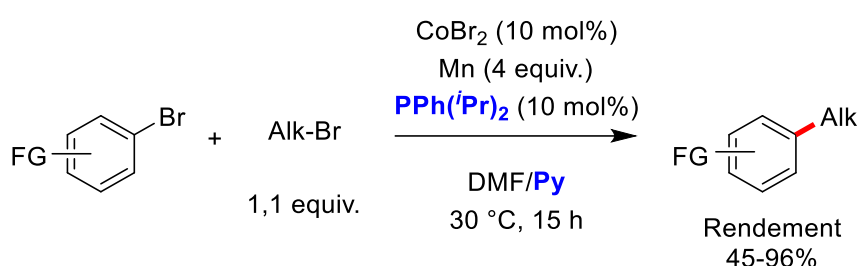


Schéma II-17 : Couplage croisé réducteur entre un bromure d'aryle et bromure d'alkyle catalysé au cobalt.

2.1. Synthèse des ligands phosphinoquinolines

Dans un premier temps, l'objectif était de synthétiser un ligand 8-phosphinoquinoline avec des groupements de différentes natures sur la phosphine ($\text{R} = \text{iPr}$ ou Ph). Ces ligands ont été synthétisés en deux étapes, utilisant de la 8-bromoquinoline comme réactif de départ. La synthèse du ligand 8-(diisopropylphosphino)quinoline (L^{iPr}) a été réalisée dans le THF, alors que celle du ligand 8-(diphénylphosphino)quinoline (L^{Ph}) employait de l'éther diéthylique. La première étape de cette synthèse consistait à réaliser un échange halogène-métal en ajoutant une solution de *n*-butyllithium sur une solution de 8-bromoquinoline à -78 °C. Puis, l'ajout d'un dérivé chlorophosphine, $\text{PCl}(\text{iPr})_2$ ou PClPh_2 , également à -78 °C, à la solution précédente a permis une attaque nucléophile du carbanion sur la chlorophosphine (Schéma II-18). Après avoir réalisé une précipitation du sel LiCl dans du pentane, suivie d'une filtration sur alumine, les ligands souhaités, L^{iPr} et L^{Ph} , ont été obtenus avec de bons rendements (98% L^{iPr} et 70% L^{Ph}).

¹¹⁶ M. Amatore, C. Gosmini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5848-5852.

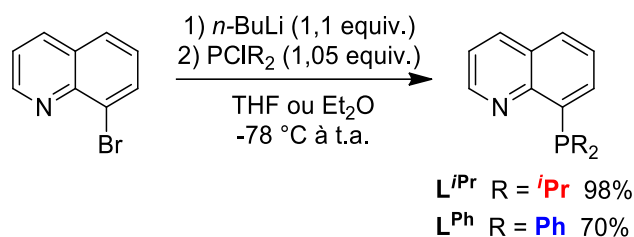
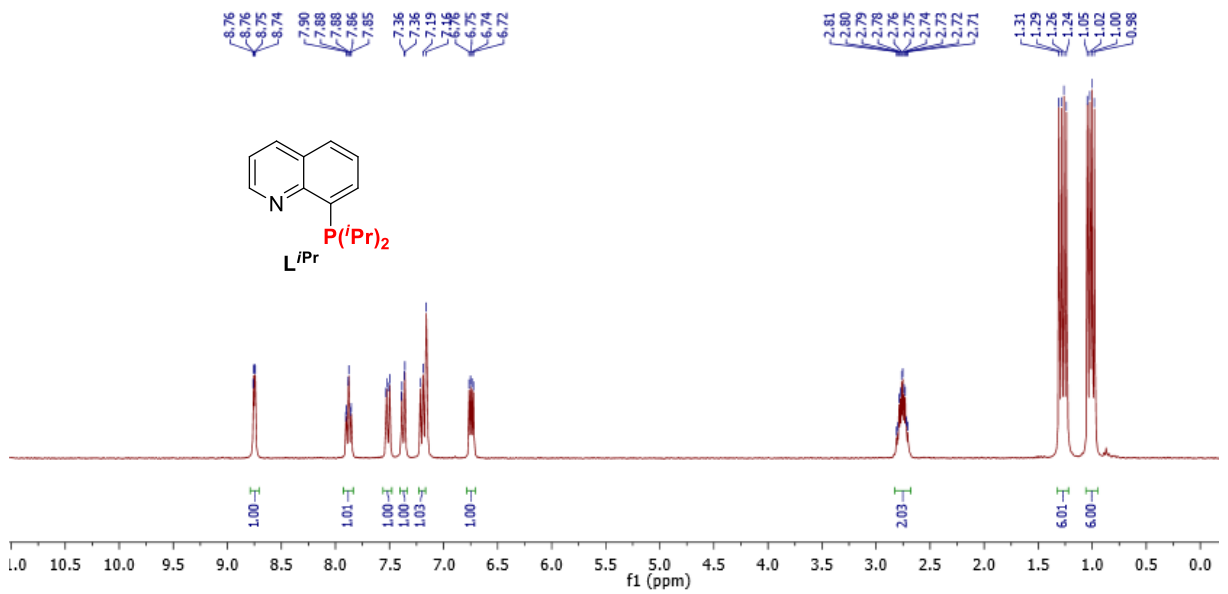
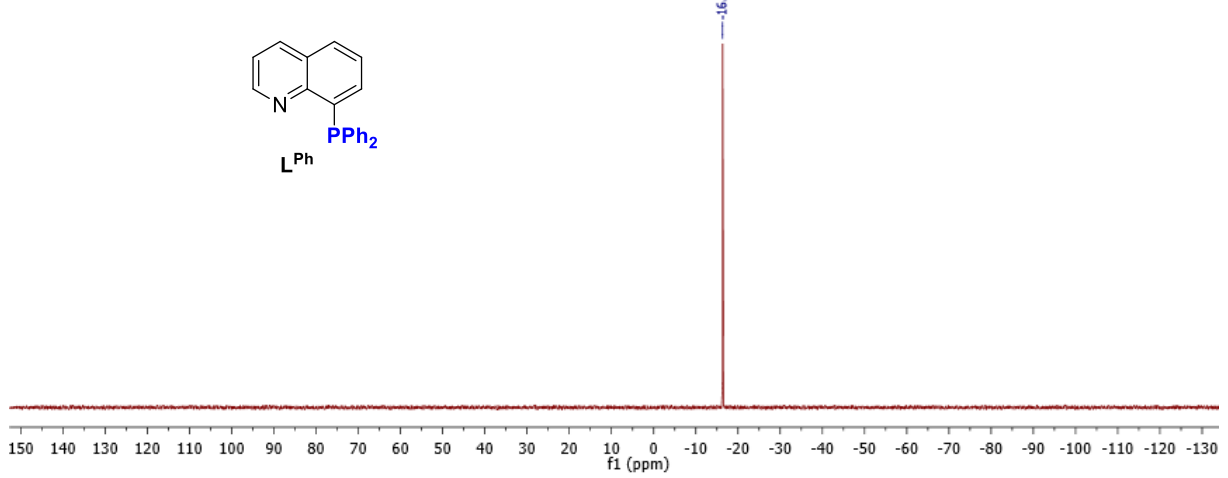
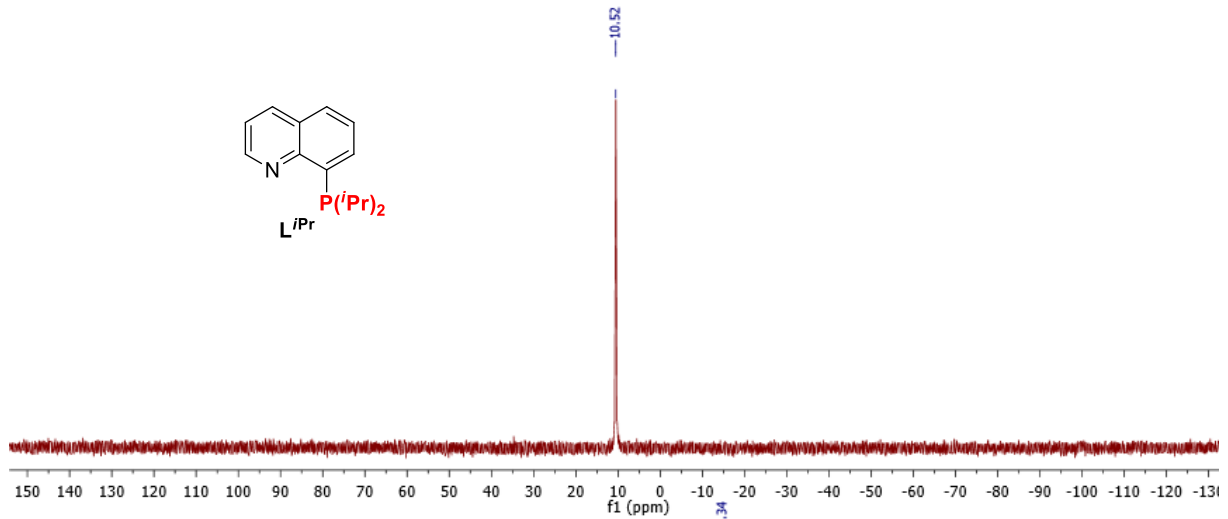


Schéma II-18 : Synthèse des ligands 8-phosphinoquinolines (L).

Ces ligands ont ensuite été caractérisés par RMN multi-noyaux (¹H, ³¹P et ¹³C). Les spectres RMN ³¹P montrent un seul signal sous forme d'un singulet pour chacun des ligands, respectivement à 10,52 ppm (**L^{iPr}**) (C₆D₆) et -16,34 ppm (**L^{Ph}**) (CDCl₃) (Figure II-5, haut). Ensuite, le nombre de proton attendu a été dénombré sur chacun des spectres RMN ¹H, 20H dans le cas de **L^{iPr}** et 16H pour **L^{Ph}**. Le proton en α de l'azote de la pyridine est le plus déblindé, il résonne à 8,76 ppm (**L^{iPr}**) et 8,97 ppm (**L^{Ph}**). Les autres protons aromatiques de la quinoline ont un déplacement chimique entre 7,7 et 7,1 ppm. Enfin, les groupements *iso*-propyles substitués sur la phosphine de **L^{iPr}** sont attribuables au septuplet dédoublé à 2,75 ppm (2H, ³J_{H,H} = 7,0 Hz et ²J_{P,H} = 3,5 Hz) pour le H en α des méthyles, ainsi qu'aux deux doublets de doublets résonnant à 1,27 et 1,01 ppm (6H, ³J_{P,H} = 13,0 Hz et ³J_{H-H} = 7 Hz) correspondants aux méthyles (Figure II-5, bas). Le spectre RMN ¹³C montre le nombre de signaux attendus pour les carbones présents sur ces ligands.



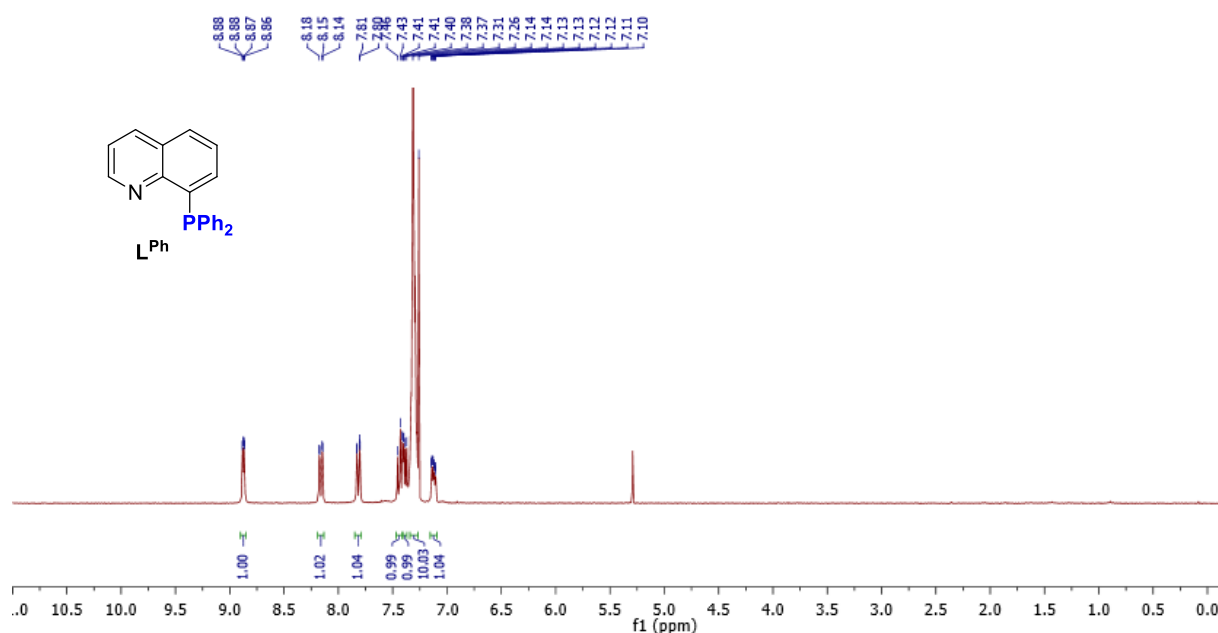


Figure II-5 : Spectres RMN ^{31}P {H} des ligands L^{iPr} (C_6D_6) et L^{Ph} ($CDCl_3$) (120 MHz, 25°C) (Haut) ; Spectres RMN 1H des ligands L^{iPr} (C_6D_6) et L^{Ph} ($CDCl_3$) (300 MHz, 25°C) (bas).

Ces ligands ont également été analysés par spectrométrie de masse à haute résolution (HR-MS) permettant d'identifier les compositions élémentaires des ions fragments caractéristiques de chaque ligand : respectivement $[C_{15}H_{21}NP]^+$ pour L^{iPr} correspondant à une masse expérimentale de 246,1406 uma (théorique 246,1412 uma) et $[C_{21}H_{17}NP]^+$ pour L^{Ph} correspondant à une masse expérimentale de 314,1084 uma (théorique 314,1099 uma).

Enfin, ces ligands ont été caractérisés par cristallographie utilisant la diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal (Figure II-6). Les longueurs des liaisons P1-N1 et C1-P1 des ligands L sont présentées ci-dessous. La liaison P1-N1 est plus longue dans le cas du ligand L^{iPr} comparé au ligand L^{Ph} , ce qui pourrait s'expliquer par un plus fort encombrement stérique engendré par les groupements *iso*-propyles comparés aux phényles. De plus, la liaison C1-P1 est également plus longue dans le cas du ligand L^{iPr} comparé au ligand L^{Ph} , ce qui pourrait également s'expliquer par une raison stérique ainsi que par leur caractère plus donneur. Enfin, la structure cristallographique de ces ligands montre que le motif quinoline est relativement plan. En effet, l'angle de torsion entre les deux cycles de la quinoline est de 2,09 ° pour L^{iPr} et 0,79 ° pour L^{Ph} .

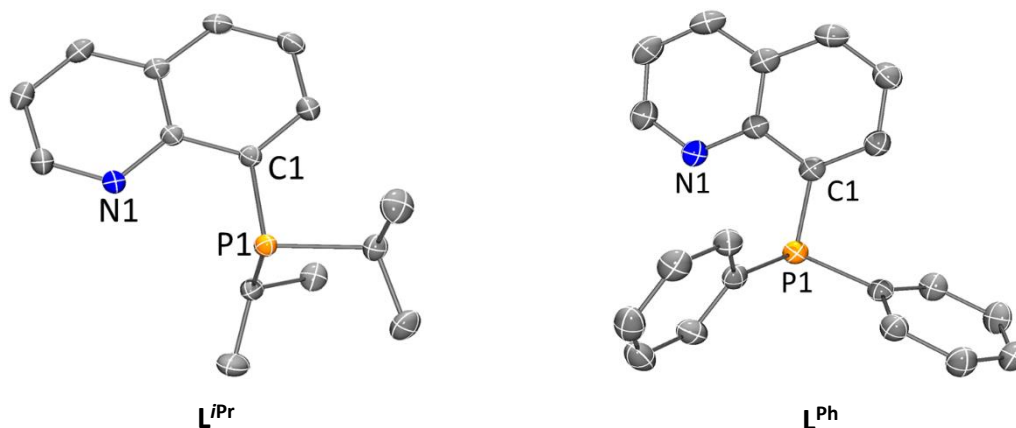


Figure II-6 : Représentation ORTEP des ligands L^{iPr} et L^{Ph} , avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Ligand	Longueurs des liaisons (Å)
L^{iPr}	P1-N1 = 2,932(1) ; C1-P1 = 1,837(1)
L^{Ph}	P1-N1 = 2,890(2) ; C1-P1 = 1,826(2)

2.2. Synthèse des ligands phosphinophénylpyridines

Dans un second temps, l'objectif était de synthétiser des ligands phosphinophénylpyridines. La première étape de synthèse consistait à réaliser la bromation de la phénylpyridine en utilisant le *N*-bromosuccinimide (NBS) en excès en présence de $Pd(OAc)_2$ (10 mol%) (Schéma II-19).¹¹⁷ Le produit bromé a été obtenu avec 51% de rendement puis analysé par spectroscopie RMN. Les spectres RMN 1H et ^{13}C correspondent à ce qui est décrit dans la littérature.¹¹⁷ La deuxième étape consistait à introduire le groupement phosphoré, diisopropylphosphine ou diphenylphosphine, en utilisant la même procédure que pour le ligand phosphinoquinoline. Dans ce cas, le diéthyléther a été utilisé en tant que solvant au lieu du THF, afin d'obtenir de meilleurs rendements. Après avoir réalisé une précipitation du sel LiCl dans du toluène, suivie d'une filtration, les ligands L^{iPr} et L^{Ph} , ont été obtenus avec de bons rendements (99% L^{iPr} et 82% L^{Ph}).

¹¹⁷ K. Niedermann, J. M. Welch, R. Koller, J. Cvengroš, N. Santschi, P. Battaglia, A. Togni, *Tetrahedron* **2010**, 66, 5753-5761.

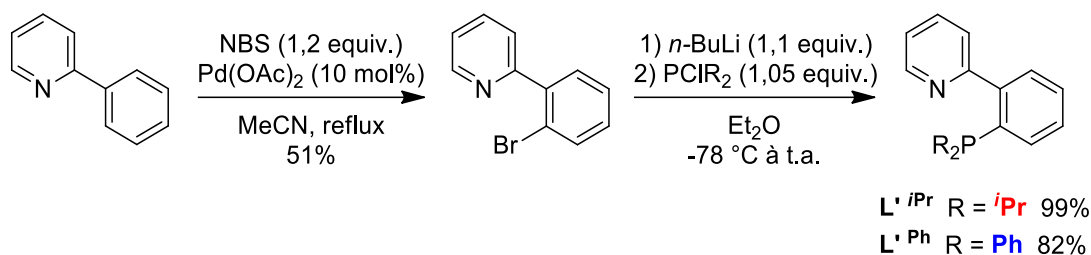
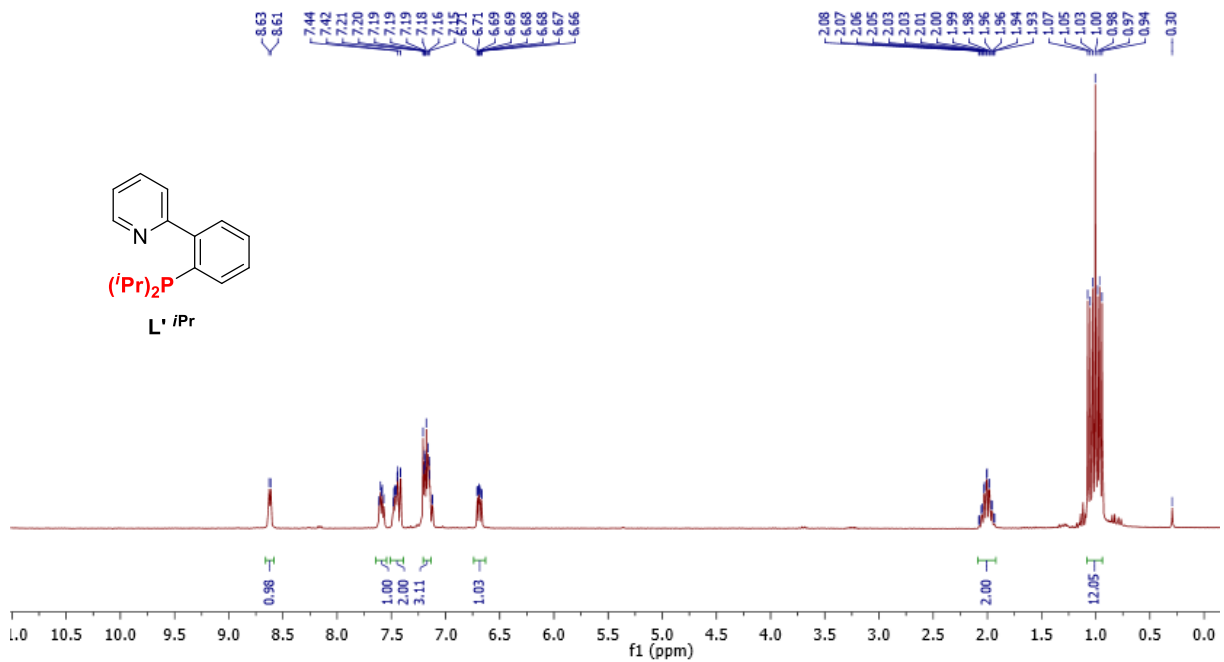
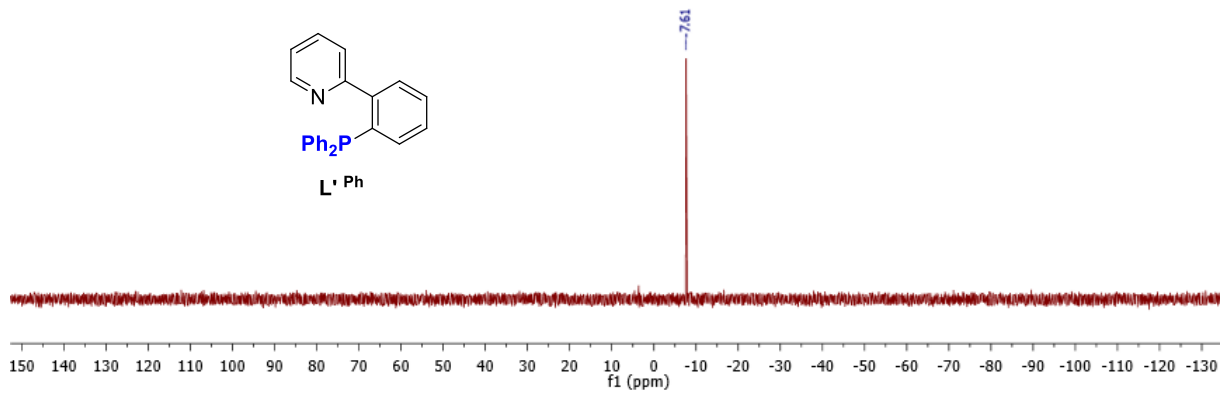
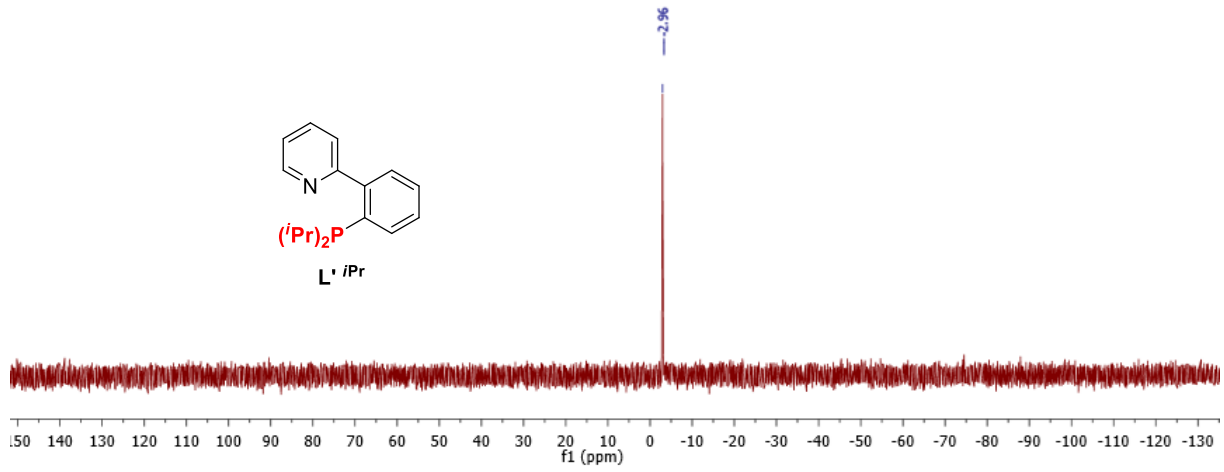


Schéma II-19 : Synthèse des ligands phosphinophénylpyridines (L').

Ces ligands ont ensuite été caractérisés par RMN multi-noyaux (^1H , ^{31}P et ^{13}C). Le spectre RMN ^{31}P de ces ligands montre un singulet à -2,96 ppm (C_6D_6) pour $\text{L}'^{i\text{Pr}}$ et à -7,61 ppm (CDCl_3) pour le ligand L'^{Ph} (Figure II-7, haut). L'analyse RMN ^1H de ces ligands est relativement similaire à celle réalisée pour les ligands $\text{L}^{i\text{Pr}}$ et L^{Ph} . En effet, le proton en α de l'azote de la pyridine est attribuable au proton le plus déblindé, respectivement à 8,62 ($\text{L}'^{i\text{Pr}}$) et 8,52 ppm (L'^{Ph}). Le reste des protons aromatiques correspond aux protons de la phénylpyridine et à ceux des phényles substitués sur la phosphine, dans le cas de L'^{Ph} . Pour $\text{L}'^{i\text{Pr}}$, il est également possible d'attribuer le quintuplet dédoublé à 2,00 ppm, intégrant pour 2 protons ($^3J_{\text{H,H}} = 7,0 \text{ Hz}$ et $^2J_{\text{P,H}} = 2,2 \text{ Hz}$), au H en α des méthyles du groupement *iso*-propyle, ainsi que les deux doublets de doublets résonnant à 1,00 ppm (12H, $^3J_{\text{P,H}} = 14,0 \text{ Hz}$ et $^3J_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$) aux méthyles de ce même groupement *iso*-propyle (Figure II-7, bas). Enfin, l'analyse RMN ^{13}C des ligands concorde avec le nombre de carbone attendu.



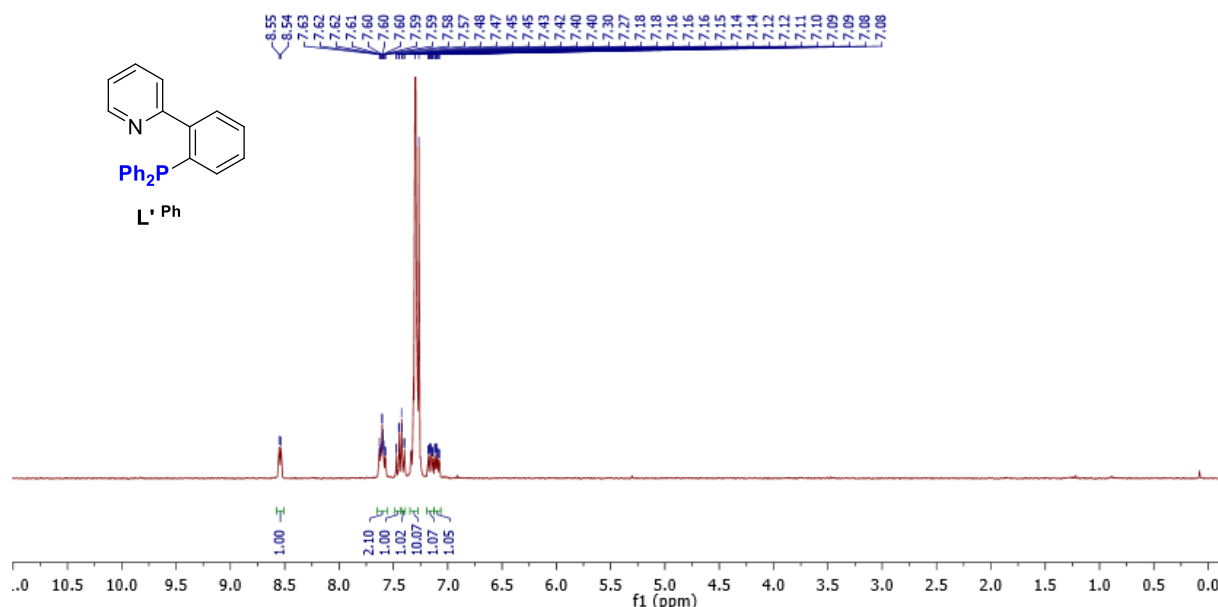


Figure II-7 : Spectres RMN ^{31}P {H} des ligands L'^{iPr} (C_6D_6) et L'^{Ph} (CDCl_3) (120 MHz, 25°C) (Haut) ; Spectres RMN ^1H des ligands L'^{iPr} (C_6D_6) et L'^{Ph} (CDCl_3) (300 MHz, 25°C) (bas).

Ces ligands ont également été caractérisés par HR-MS montrant les compositions élémentaires des ions fragments caractéristiques de chaque ligand. Pour le ligand L'^{iPr} l'ion fragment $[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NP}]^+$ a été identifié, correspondant à la masse expérimentale de 272,1568 uma (théorique 272,1563 uma). Concernant le ligand L'^{Ph} , l'ion fragment $[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NP}]^+$ a été observé ce qui correspond à une masse expérimentale de 340,1255 uma (théorique 340,1249 uma).

Enfin, ces ligands ont été analysés par cristallographie sur monocristal (Figure II-8). Les longueurs des liaisons P1-N1 et C1-P1 sont présentées ci-dessous. Tout comme dans le cas des ligands à base phosphinoquinoline (**L**), la liaison P1-N1 est plus longue pour le ligand L'^{iPr} que pour le ligand L'^{Ph} , probablement pour des raisons stériques. Cependant, dans ce cas, la longueur des liaisons C1-P1 est équivalente pour les deux ligands. Par ailleurs, comparé aux ligands à base quinoline, les ligands phénylpyridines sont plus flexibles. Un angle de torsion entre les atomes C_A , C_B , C_C et C_D est de 42,9(3) ° pour le ligand L'^{iPr} alors que pour le ligand L'^{Ph} cet angle est de seulement 22,8(2) °. La déviation est plus importante pour le ligand L'^{iPr} que pour L'^{Ph} , ce qui tient sans doute à un encombrement stérique supérieur.

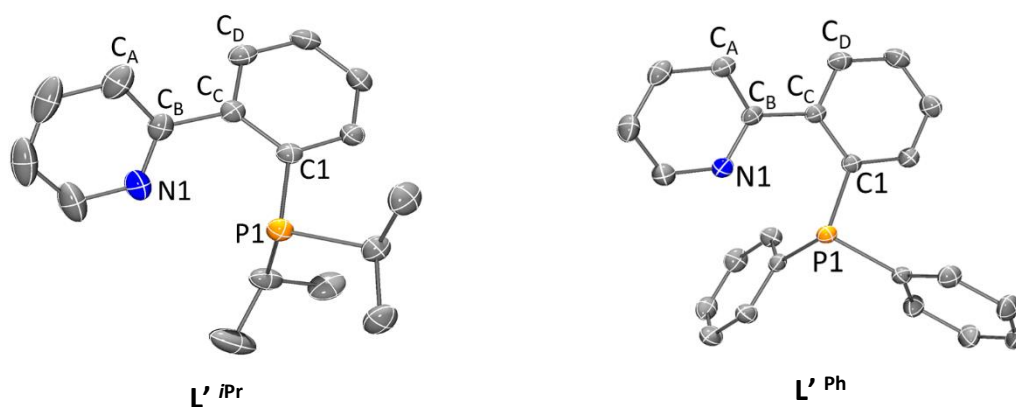


Figure II-8 : Représentation ORTEP des ligands $L' iPr$ et $L' Ph$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Ligand	Longueurs des liaisons (Å)	Torsion (C_A, C_B, C_C, C_D) (°)
$L' iPr$	P1-N1 = 2,927(2) ; C1-P1 = 1,846(2)	42,9(3)
$L' Ph$	P1-N1 = 2,664(1) ; C1-P1 = 1,849(2)	22,8(2)

3. Coordination des ligands synthétisés avec des sels de cobalt

Une fois ces différents ligands synthétisés, leur coordination à des sels de cobalt a été étudiée. L'utilisation de sels de cobalt au degré d'oxydation +II rend l'interprétation des résultats plus complexe. En effet, ces composés étant paramagnétiques, l'analyse par spectroscopie RMN ne permet pas de conclure sur la structure des complexes, c'est pourquoi des analyses complémentaires sont nécessaires comme par exemple une analyse par diffraction des rayons X, la mesure du moment magnétique, l'analyse par spectrométrie de masse, l'analyse élémentaire ou encore les spectroscopies infrarouge ou l'UV-visible.

3.1. Coordination des ligands phosphinoquinolines

L'étude de la complexation du ligand phosphinoquinoline a été réalisée en utilisant des sels de cobalt : bromure et chlorure de cobalt. D'abord, un équivalent de sel de cobalt a été mis en présence d'un équivalent de ligand L^{iPr} , puis avec deux équivalents de ce même ligand, ce qui a permis d'obtenir deux types de complexe de Co^{II} possédant un ou deux ligands (Schéma II-20).

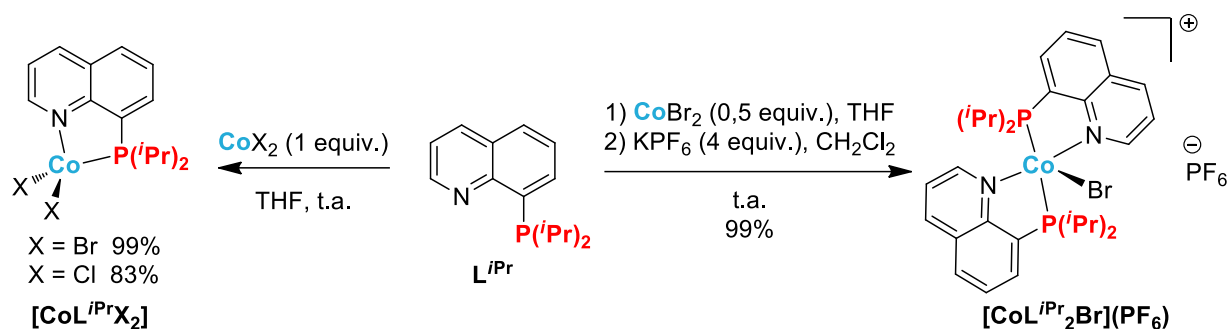


Schéma II-20 : Synthèse des complexes de cobalt avec le ligand 8-(diisopropylphosphino)quinoline (L^{iPr}).

Les complexes $[CoL^{iPr}X_2]$ (X = Br ou Cl) ont été isolés après évaporation du THF et lavages à l'éther diéthylique. L'utilisation d'un équivalent de ligand L^{iPr} a permis d'obtenir les complexes $[CoL^{iPr}Br_2]$ et $[CoL^{iPr}Cl_2]$, quand l'utilisation de deux équivalents de ce même ligand L^{iPr} a donné le complexe $[CoL^{iPr}_2Br]^+$. La réaction de coordination ayant donnée le même type de complexe avec les sels $CoBr_2$ et $CoCl_2$, seule la réaction employant deux équivalents de L^{iPr} avec un équivalent de $CoBr_2$ a été réalisée. Lors de cette réaction, un réarrangement de la sphère de coordination a entraîné le départ d'un bromure et la formation d'un contre ion, $CoBr_3$ ou $CoBr_4$. Afin qu'il n'y ait pas d'interférence en catalyse, une métathèse de sel utilisant le réactif KPF_6 en excès a permis d'obtenir le complexe $[CoL^{iPr}_2Br](PF_6)$. L'ensemble de ces complexes a été obtenu avec de très bon rendements ($[CoL^{iPr}Br_2]$ 99%, $[CoL^{iPr}Cl_2]$ 83% et $[CoL^{iPr}_2Br](PF_6)$ 99%). Ils ont ensuite été analysés par RMN ^{31}P , cependant aucun signal n'a été observé à cause du paramagnétisme des complexes formés. Ces complexes ont ensuite été caractérisés par RMN 1H en modifiant les paramètres d'acquisition : la fenêtre spectrale a été élargie à 1000 ppm, le temps de relaxation des protons des espèces paramagnétiques étant plus faible, le temps d'acquisition a été diminué ce qui a permis d'augmenter le nombre de scan dans un temps raisonnable (Figure II-9). Les spectres RMN 1H montrent la présence de signaux entre 200 et -12 ppm sous forme de singulets intégrant pour 1 proton ($[CoL^{iPr}Br_2]$) ou 2 protons ($[CoL^{iPr}_2Br](PF_6)$). Seuls les signaux à 9,5 et -7 ppm intègrent pour 6 ou 12 protons pouvant suggérer qu'ils correspondent aux protons des méthyles des groupements *iso*-propyles.

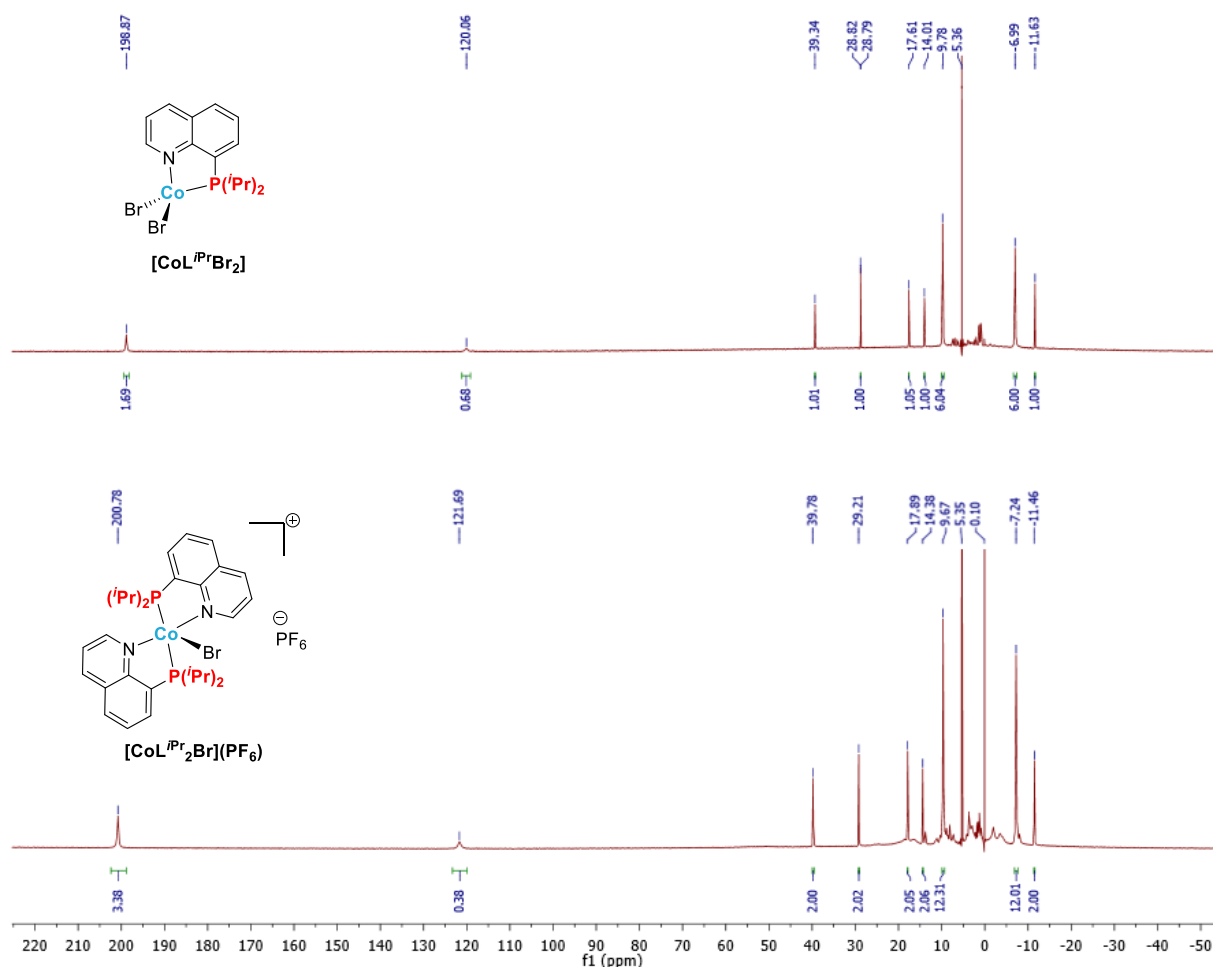


Figure II-9 : Spectres RMN ^1H des complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 25°C).

Ensuite, le moment magnétique de ces complexes a été mesuré en utilisant la méthode d'Evans.¹¹⁸ Cette méthode permet de mesurer le moment magnétique d'un complexe en solution en comparant le déplacement chimique du solvant en présence ou en l'absence du composé paramagnétique. Les valeurs suivantes ont été obtenues pour les différents complexes : 4,53 μ_{B} ($[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$), 4,31 μ_{B} ($[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Cl}_2]$) et 2,19 μ_{B} ($[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$). Les complexes neutres avec un ligand bidente $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Cl}_2]$ sont donc des complexes haut spin ($S = 3/2$) alors que le complexe cationique portant deux ligands bidentes $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ est un complexe bas spin ($S = 1/2$).

Enfin, ces complexes ont été caractérisés par cristallographie utilisant la DRX sur monocristal. Les structures cristallographiques de ces complexes sont présentées ci-dessous (Figure II-10). Les deux complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Cl}_2]$ possédant un seul ligand ont une géométrie

¹¹⁸ a) E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 62 ; b) C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 815.

tétraédrique ainsi qu'une sphère de coordination similaire avec deux ligands halogènes de type X et un ligand de type L correspondant au ligand 8-(diisopropylphosphino)quinoline L^{iPr} . Le complexe $[CoL^{iPr}_2Br](PF_6)$ quant à lui, possède deux ligands de type L (L^{iPr}) et un ligand de type X (Br), lui conférant une géométrie bipyramide trigonale. Une comparaison des longueurs de liaisons et des angles sera faite dans le paragraphe 3.3.

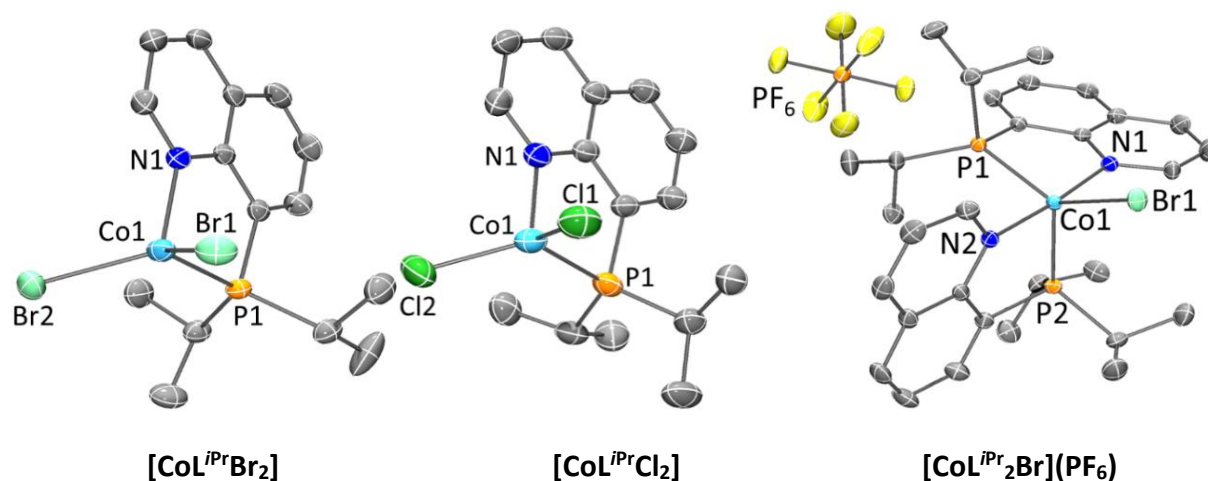


Figure II-10 : Représentation ORTEP des complexes $[CoL^{iPr}_2Br_2]$, $[CoL^{iPr}_2Cl_2]$ et $[CoL^{iPr}_2Br](PF_6)$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Une fois la coordination avec le ligand L^{iPr} étudiée, le second ligand diphenylphosphinoquinoline (L^{Ph}) a été mis en présence de $CoBr_2$. L'utilisation d'un ou deux équivalents du ligand L^{Ph} a mené au même composé, le complexe $[CoL^{Ph}_2Br](PF_6)$, qui possède deux ligands bidentes (Schéma II-21). En effet, le complexe portant un seul ligand L^{Ph} , attendu lors de l'utilisation d'un équivalent de ligand, n'a pas été observé. Le complexe $[CoL^{Ph}_2Br]^+$ a été obtenu après avoir réalisé une réaction de coordination dans le THF suivie par des lavages à l'éther diéthylique. Cette réaction a entraîné un réarrangement de la sphère de coordination avec le départ d'un bromure au profit de la formation d'un contre ion, $CoBr_3$ ou $CoBr_4$. Afin d'éviter des interférences en catalyse, une métathèse de sel utilisant le réactif NH_4PF_6 en excès a permis d'obtenir le complexe $[CoL^{Ph}_2Br](PF_6)$ avec 92% de rendement global.

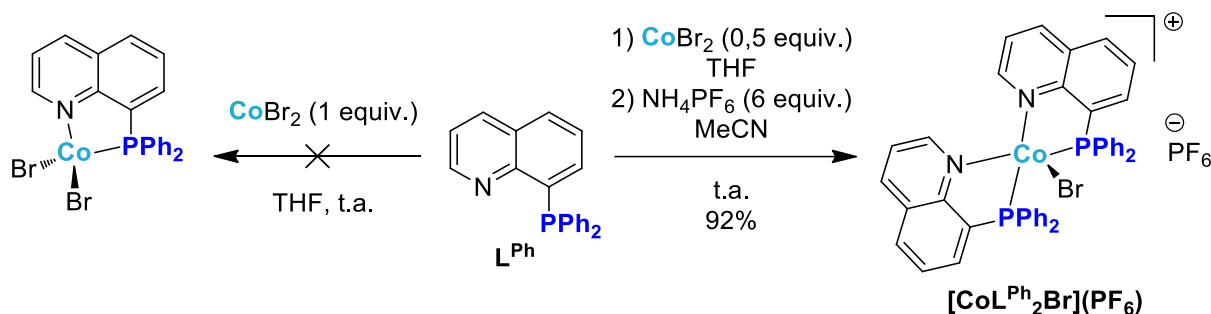


Schéma II-21 : Synthèse du complexe de cobalt $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ avec le ligand 8-(diphénylphosphino)quinoline (L^{Ph}).

Le complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ a ensuite été analysé par RMN ^{31}P et par RMN ^1H ne montrant malheureusement aucun signal, pouvant s'expliquer par le caractère paramagnétique du complexe. Cependant, le moment magnétique du complexe a pu être mesuré en utilisant la méthode d'Evans. Une valeur de $1,91 \mu_{\text{B}}$ a été obtenue indiquant un complexe bas spin ($S = 1/2$), comme pour le complexe $[\text{CoL}^{\text{Pr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$.

Afin de caractériser la structure de ce complexe, une analyse cristallographique sur monocristal a été réalisée donnant la structure présentée en Figure II-11. Ce complexe possède une géométrie bipyramide trigonale, similaire au complexe $[\text{CoL}^{\text{Pr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$, avec deux ligands de type L correspondant au ligand diphénylphosphinoquinoline (L^{Ph}) ainsi qu'un ligand de type X (Br). Une comparaison des structures cristallographiques sera effectuée dans le paragraphe 3.3.

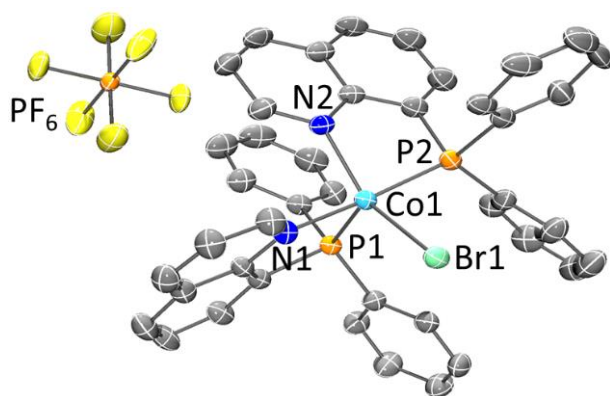


Figure II-11 : Représentation ORTEP du complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

L'analyse élémentaire de ces différents complexes a donné des résultats conformes à ce qui était attendu. De plus, l'analyse par HR-MS a montré la présence d'ions fragments caractéristiques des complexes obtenus permettant de compléter leur caractérisation (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Masses exactes des complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Cl}_2]$, $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$.

Entrée	Complexe	Composition élémentaire de l'ion fragment	Masse théorique (uma)	Masse expérimentale (uma)
1	$[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$	$[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BrCoNP}]^+$	382,9843	382,9850
2	$[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Cl}_2]$	$[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClCoNP}]^+$	339,0348	339,0338
3	$[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$	$[\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{CoN}_2\text{P}_2]^+$	549,1993	549,2002
4	$[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$	$[\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{BrCoN}_2\text{P}_2]^{2+}$	382,0273	382,0284

3.2. Coordination des ligands phosphinophénylpyridines

La coordination du ligand phosphinophénylpyridine avec des sels de cobalt a été étudiée. D'abord, un équivalent de ligand L' ($\text{L}'^{i\text{Pr}}$ ou L'^{Ph}) a été coordonné avec un équivalent de bromure ou chlorure de cobalt (Schéma II-22, gauche). Cette réaction a été réalisée dans le THF, puis après évaporation du solvant et lavages à l'éther diéthylique, les complexes correspondants ont été obtenus ($[\text{CoL}'\text{X}_2]$, X = Br ou Cl). De bons rendements ont été obtenus lorsque CoBr_2 a été employé alors que des rendements modérés ont été obtenus avec l'emploi de CoCl_2 . Cela peut s'expliquer par le fait que les réactions avec CoBr_2 ont été réalisées sur plus grosse échelle (2,2 mmol) comparées aux réactions avec CoCl_2 (0,5 mmol). Ensuite, deux équivalents de ligands L' ($\text{L}'^{i\text{Pr}}$ ou L'^{Ph}) ont été utilisés avec un équivalent de CoBr_2 dans le but d'obtenir des complexes avec deux ligands coordonnés similaires aux complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$. L'analyse RMN ^{31}P des milieux réactionnels a montré la présence de ligand libre. De plus, les spectres RMN ^1H des produits obtenus étaient similaires à ceux des complexes $[\text{CoL}'\text{Br}_2]$, et les complexes $[\text{CoL}'\text{Br}_2]$ ont été cristallisés. Ces analyses ont permis de conclure que seuls les complexes $[\text{CoL}'\text{Br}_2]$ mélangés à un excès de ligand L' ont été obtenus, même si la réaction a été chauffée à reflux pendant plusieurs jours (Schéma II-22, droite). Les mêmes résultats ont été observés avec l'utilisation des ligands $\text{L}'^{i\text{Pr}}$ et L'^{Ph} .

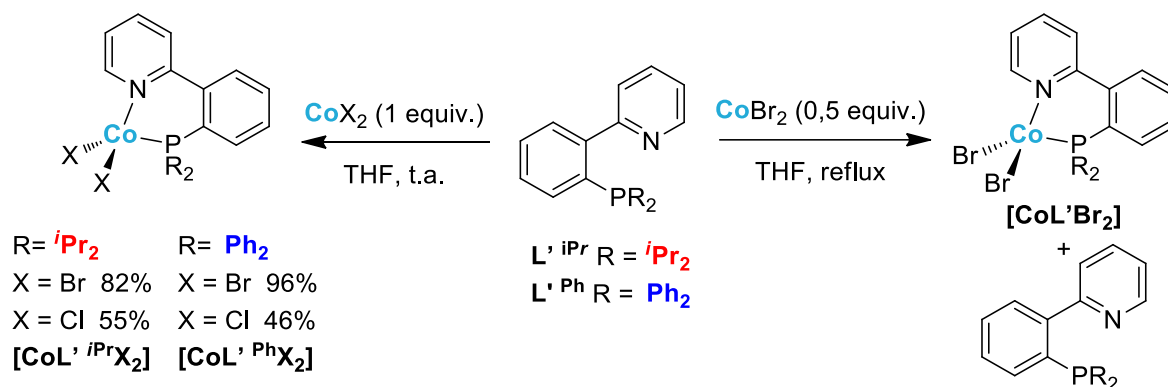


Schéma II-22 : Synthèse des complexes de cobalt avec le ligand phosphinophénylpyridine (L').

Les différents complexes obtenus ont été analysés par RMN multi-noyaux (³¹P et ¹H). Le caractère paramagnétique de ces composés a engendré l'absence de signal en RMN ³¹P. En ce qui concerne la RMN ¹H, des signaux entre 160 et -18 ppm ont été observés sous forme de singlets (Figure II-12). Des spectres RMN ¹H similaires ont été obtenus pour les composés **[CoL' iPrBr₂]** et **[CoL' iPrCl₂]** ainsi que pour **[CoL' PhBr₂]** et **[CoL' PhCl₂]**, ayant pour seule différence la nature des groupements halogènes. Il est possible d'attribuer les protons des groupements substitués sur les phosphines. Les méthyles des *iso*-propyles intègrent pour 6 protons et résonnent à 4,74 et 3,51 ppm, alors que les protons des phényles intègrent pour 5 protons et résonnent à 16, 11, -5,58 et -7,38 ppm.

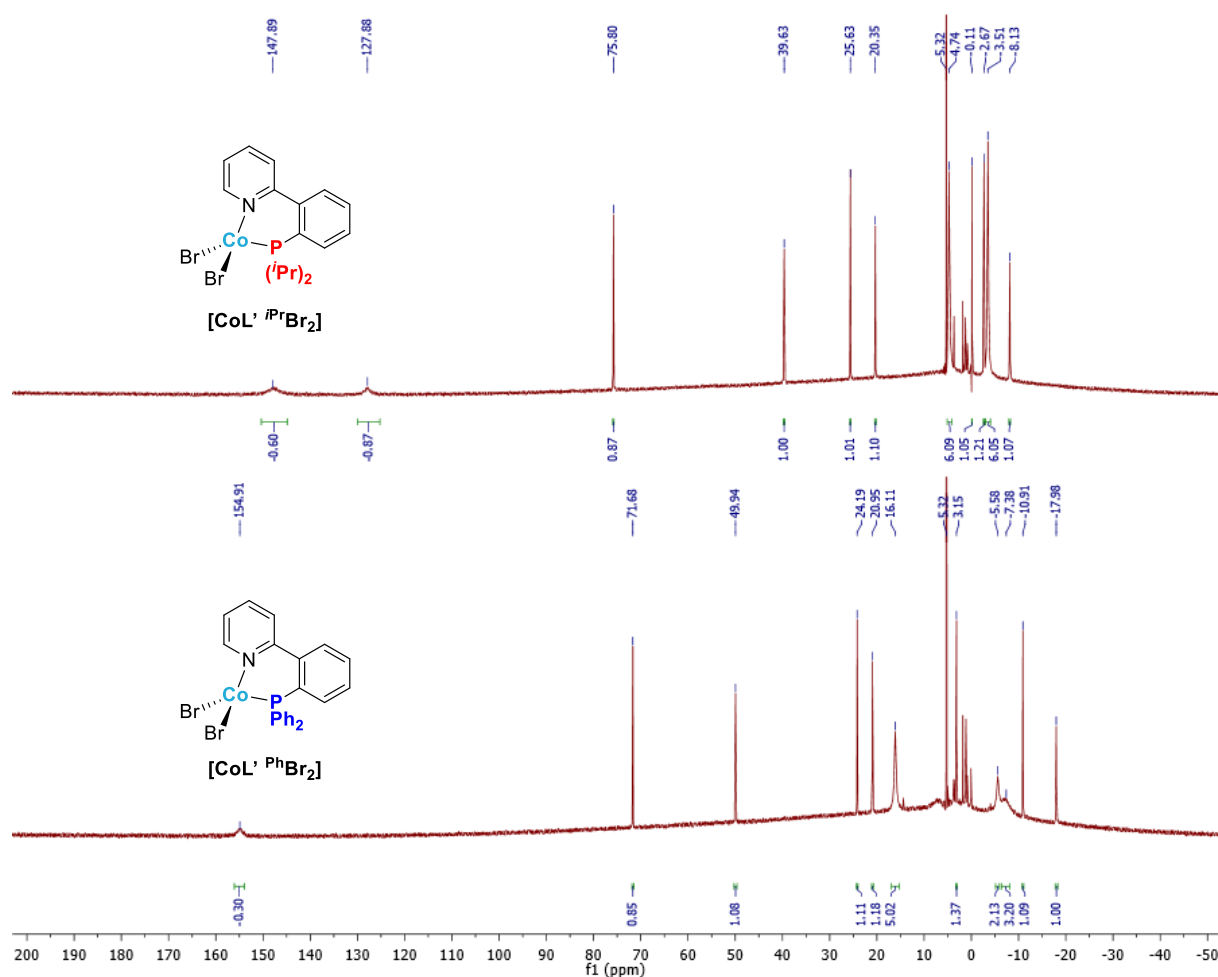


Figure II-12 : Spectres RMN ¹H des complexes [CoL' ⁱPrBr₂] et [CoL' PhBr₂] (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25°C).

Le moment magnétique de ces complexes a également été mesuré en utilisant la méthode d'Evans. Les résultats suivants ont été obtenus : complexe [CoL' ⁱPrBr₂] 4,55 μ_B, complexe [CoL' ⁱPrCl₂] 4,51 μ_B, complexe [CoL' PhBr₂] 4,49 μ_B, complexe [CoL' PhCl₂] 4,62 μ_B. Ces valeurs indiquent que se sont tous des complexes haut spin (S = 3/2), comme les complexes [CoL' ⁱPrBr₂] et [CoL' ⁱPrCl₂] obtenus précédemment avec le ligand phosphinoquinoline.

Ces complexes ont été caractérisés par cristallographie sur monocristal. L'ensemble de ces complexes possède la même géométrie, une géométrie tétraédrique, également similaire aux complexes [CoL' ⁱPrBr₂] et [CoL' ⁱPrCl₂] (Figure II-13). Une comparaison des longueurs de liaison et des angles sera faite dans le paragraphe suivant (3.3).

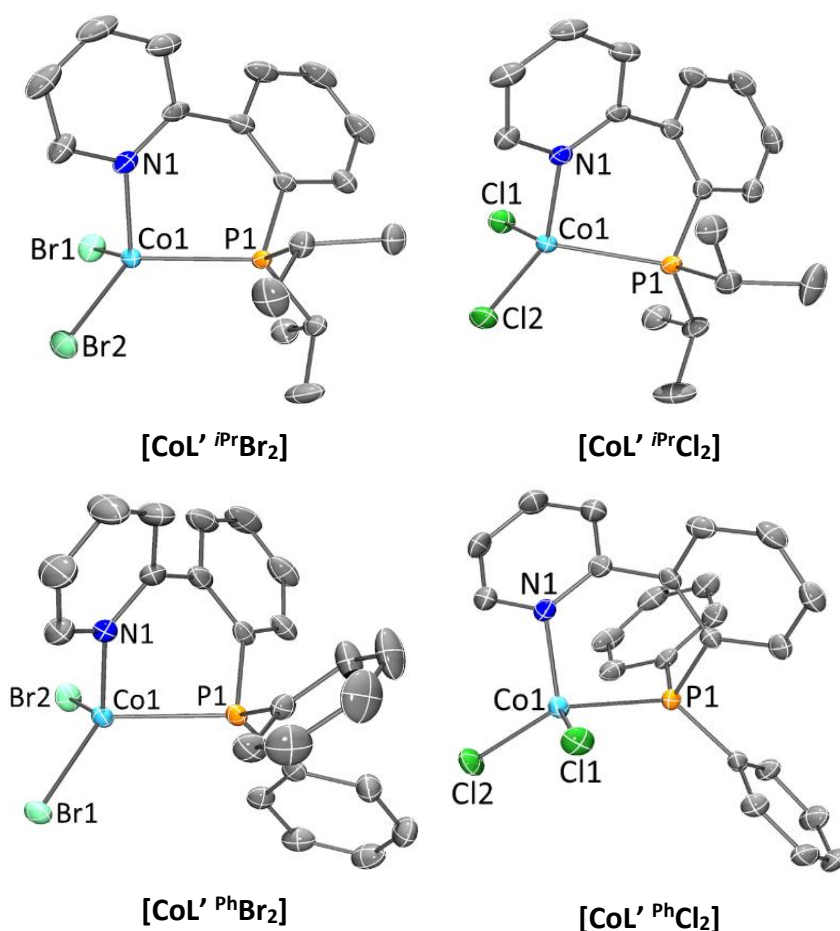


Figure II-13 : Représentation ORTEP des complexes [CoL' *i*PrBr₂], [CoL' *i*PrCl₂], [CoL' ^{Ph}Br₂] et [CoL' ^{Ph}Cl₂] avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Enfin, ces complexes ont été analysés par HR-MS qui a montré la présence d'ions fragments caractéristiques, ce qui a permis de compléter leur caractérisation (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Masses exactes des complexes [CoL' *i*PrBr₂], [CoL' *i*PrCl₂], [CoL' ^{Ph}Br₂] et [CoL' ^{Ph}Cl₂].

Entrée	Complexe	Composition élémentaire de l'ion fragment	Masse théorique (uma)	Masse expérimentale (uma)
1	[CoL' <i>i</i> PrBr ₂]	[C ₁₇ H ₂₂ BrCoNP] ⁺	409,0000	408,9989
2	[CoL' <i>i</i> PrCl ₂]	[C ₁₇ H ₂₂ ClCoNP] ⁺	365,0505	365,0492
3	[CoL' ^{Ph} Br ₂]	[C ₂₃ H ₁₈ BrCoNP] ⁺	476,9687	476,9683
4	[CoL' ^{Ph} Cl ₂]	[C ₂₃ H ₁₈ ClCoNP] ⁺	433,0192	433,0180

3.3. Comparaison des complexes de cobalt obtenus

Deux ligands bidentes P,N, la phosphinoquinoline (L) et la phosphinophénylpyridine (L'), ont été synthétisés puis coordonnés sur des sels de cobalt (CoBr₂ et CoCl₂) menant à la formation des complexes de cobalt présentés sur la Figure II-14.

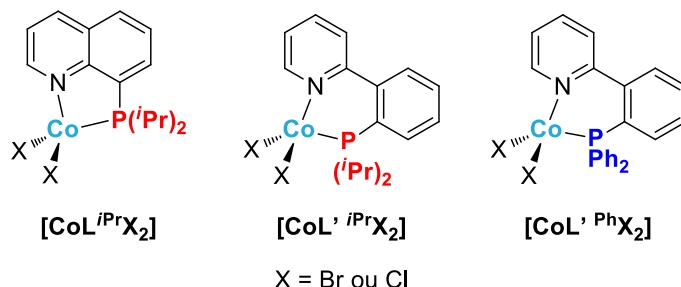


Figure II-14 : Complexes de cobalt synthétisés avec un ligand bidente P,N.

Ces complexes ont été caractérisés par diverses techniques telles que la spectroscopie RMN, la spectrométrie de masse à haute résolution (HR-MS), l'analyse élémentaire ou encore la mesure du moment magnétique *via* la méthode d'Evans, comme discuté dans les paragraphes précédents. La mesure du moment magnétique a permis de démontrer que tous ces complexes de cobalt sont haut spin ($S = 3/2$). Ces complexes ont également été caractérisés par cristallographie sur monocristal. Ces six complexes présentent tous la même géométrie tétraédrique. Il est donc possible de les comparer. Les longueurs de liaisons et les angles sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau II-3).

D'abord, les distances métal-halogène sont comparées. Pour un complexe possédant le même ligand ([CoL^{iPr}Br₂] et [CoL^{iPr}Cl₂], [CoL' ^{iPr}Br₂] et [CoL' ^{iPr}Cl₂], [CoL' ^{Ph}Br₂] et [CoL' ^{Ph}Cl₂]), les liaisons Co-Br sont plus grandes que les liaisons Co-Cl, ce qui peut s'expliquer par un rayon de van der Waals plus grand pour l'atome de brome que pour l'atome de chlore. Ensuite, les longueurs des liaisons des complexes ayant comme seule différence la nature du ligand (L^{iPr} ou L' ^{iPr}) sont comparées. La liaison Co-N est plus longue pour les complexes avec la phosphinoquinoline ([CoL^{iPr}Br₂] 2,036(2) Å et [CoL^{iPr}Cl₂] 2,041(3) Å) que pour les complexes avec la phosphinophénylpyridine ([CoL' ^{iPr}Br₂] 2,034(2) Å et [CoL' ^{iPr}Cl₂] 2,032(2) Å). De plus, la liaison Co-P est également plus longue dans le complexe [CoL^{iPr}Br₂] (2,3489(9) Å) que dans le complexe [CoL' ^{iPr}Br₂] (2,3182(6) Å), il en est de même pour les complexes [CoL^{iPr}Cl₂] (2,422(1) Å) et [CoL' ^{iPr}Cl₂] (2,3277(8) Å). Il est également possible de comparer la torsion des deux cycles aromatiques composant le ligand, soit la quinoline, soit la phénylpyridine,

représentés en bordeaux et vert sur la Figure II-15. Dans le cas des complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Cl}_2]$, un angle de torsion entre les deux cycles aromatiques respectivement de $0,46^\circ$ et $1,98^\circ$ est mesuré alors que pour les complexes $[\text{CoL}'^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}'^{i\text{Pr}}\text{Cl}_2]$ des angles supérieurs, respectivement de $33,46^\circ$ et $37,28^\circ$ sont mesurés. Ces informations suggèrent une meilleure flexibilité du ligand phénylpyridine comparé au ligand quinoline.

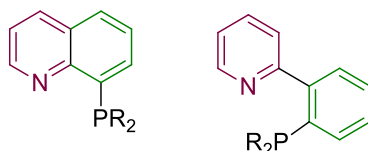
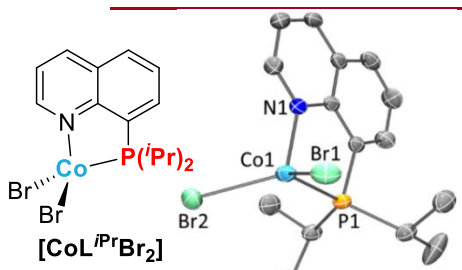
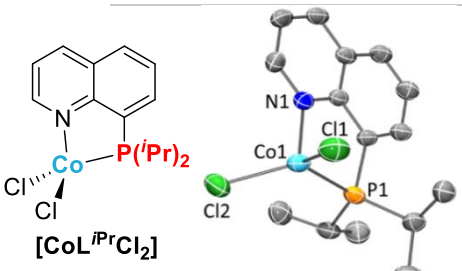
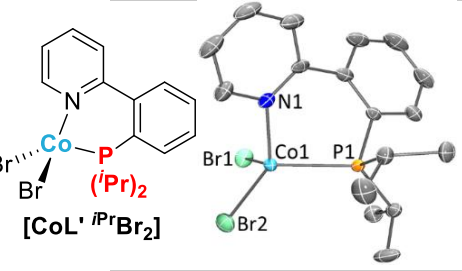
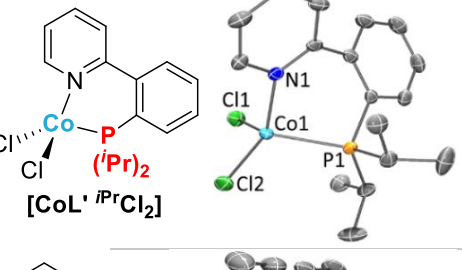
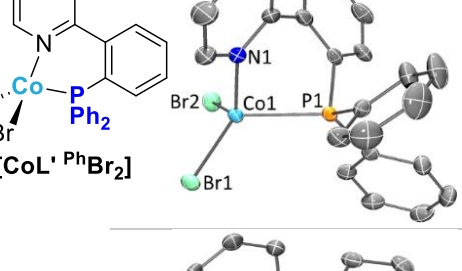
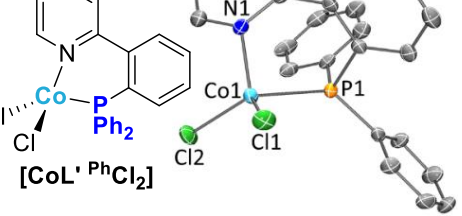


Figure II-15 : Comparaison des angles de torsion des ligands phosphinoquinoline et phosphinophénylpyridine via les deux cycles aromatiques les composant.

Également, les liaisons Co-halogène sont plus longues dans les complexes $[\text{CoL}'^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ (2,3555(4) et 2,3701(4) Å) et $[\text{CoL}'^{i\text{Pr}}\text{Cl}_2]$ (2,2383(9) et 2,233(1) Å) qui possèdent un groupement $\text{P}(i\text{Pr})_2$, comparés aux complexes $[\text{CoL}'^{\text{Ph}}\text{Br}_2]$ (2,3504(4) et 2,3659(4) Å) et $[\text{CoL}'^{\text{Ph}}\text{Cl}_2]$ (2,211(1) et 2,2195(9) Å) ayant un groupement PPh_2 . Cette observation indique une meilleure donation électronique du ligand $\text{L}'^{i\text{Pr}}$ que du ligand L'^{Ph} .

Tableau II-3 : Comparaison des longueurs de liaisons et des angles des complexes de cobalt avec un ligand bidente P,N.

Complexe	Spin	Longueurs des liaisons (Å)	Angles (°)
 <p>[CoL^{iPr}Br₂]</p>	3/2 HS	Co1-Br1 = 2,3813(6) Co1-Br2 = 2,3499(6) Co1-N1 = 2,036(2) Co1-P1 = 2,3489(9)	N1-Co1-Br2 = 111,63(7) N1-Co1-P1 = 85,72(7) N1-Co1-Br1 = 108,21(7) Br2-Co1-Br1 = 115,71(2) Br2-Co1-P1 = 114,30(3) Br1-Co1-P1 = 117,05(3)
 <p>[CoL^{iPr}Cl₂]</p>	3/2 HS	Co1-Cl1 = 2,229(1) Co1-Cl2 = 2,218(1) Co1-N1 = 2,041(3) Co1-P1 = 2,422(1)	N1-Co1-Cl2 = 106,82(9) N1-Co1-P1 = 84,06(9) N1-Co1-Cl1 = 110,05(9) Cl2-Co1-Cl1 = 114,28(5) Cl2-Co1-P1 = 121,82(4) Cl1-Co1-P1 = 114,48(4)
 <p>[CoL^{iPr}Br₂]</p>	3/2 HS	Co1-Br1 = 2,3555(4) Co1-Br2 = 2,3701(4) Co1-N1 = 2,034(2) Co1-P1 = 2,3182(6)	N1-Co1-Br2 = 113,57(5) N1-Co1-P1 = 89,61(5) N1-Co1-Br1 = 106,47(5) Br2-Co1-Br1 = 114,75(2) Br2-Co1-P1 = 111,99(2) Br1-Co1-P1 = 117,65(2)
 <p>[CoL^{iPr}Cl₂]</p>	3/2 HS	Co1-Cl1 = 2,2383(9) Co1-Cl2 = 2,233(1) Co1-N1 = 2,032(2) Co1-P1 = 2,3277(8)	N1-Co1-Cl2 = 111,11(8) N1-Co1-P1 = 92,28(7) N1-Co1-Cl1 = 106,91(8) Cl2-Co1-Cl1 = 117,57(3) Cl2-Co1-P1 = 110,74(3) Cl1-Co1-P1 = 115,20(3)
 <p>[CoL^{Ph}Br₂]</p>	3/2 HS	Co1-Br1 = 2,3504(4) Co1-Br2 = 2,3659(4) Co1-N1 = 2,028(2) Co1-P1 = 2,3100(7)	N1-Co1-Br2 = 111,84(6) N1-Co1-P1 = 91,87(6) N1-Co1-Br1 = 111,82(6) Br1-Co1-Br2 = 115,35(2) Br1-Co1-P1 = 111,10(2) Br2-Co1-P1 = 112,56(2)
 <p>[CoL^{Ph}Cl₂]</p>	3/2 HS	Co1-Cl1 = 2,211(1) Co1-Cl2 = 2,2195(9) Co1-N1 = 2,069(2) Co1-P1 = 2,3404(9)	N1-Co1-Cl2 = 121,52(8) N1-Co1-P1 = 86,38(8) N1-Co1-Cl1 = 107,44(8) Cl1-Co1-Cl2 = 112,60(4) Cl1-Co1-P1 = 112,55(3) Cl2-Co1-P1 = 118,40(3)

Par ailleurs, deux équivalents de ligand ont été mis en présence de CoBr_2 . Dans ce cas, seuls les ligands phosphinoquinolines L^{Pr} et L^{Ph} ont donné les complexes correspondants $[\text{CoL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (Figure II-16). Les espèces possédant deux ligands bidentes n'ont pas été observés lors de l'utilisation de 2 équivalents de ligand phosphinophénylpyridine L^{Pr} et L^{Ph} . Ces complexes ont également été analysés par de multiples techniques dont la cristallographie par DRX sur monocristal.

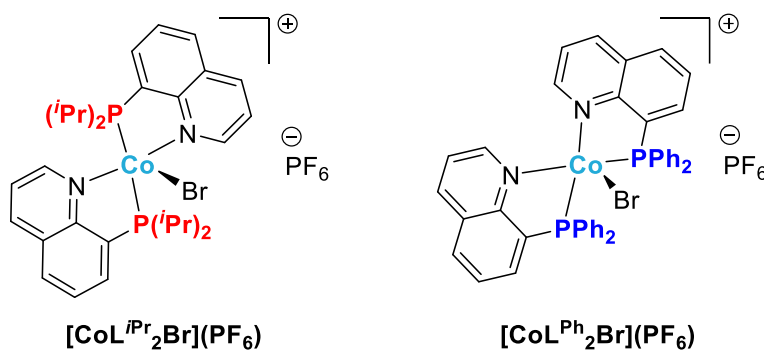
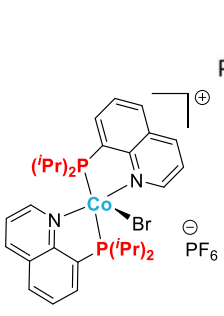
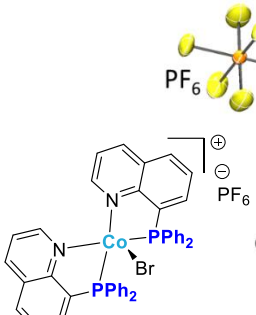


Figure II-16 : Complexes de cobalt synthétisés avec deux ligands bidentes.

Ces deux complexes ont une géométrie bipyramide trigonale. L'organisation des ligands au sein de la sphère de coordination diffère par la position relative des phosphines. Les phosphines $\text{RP}(\text{iPr})_2$ du complexe $[\text{CoL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ sont en position *trans* alors que les phosphines RPPh_2 du complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ sont positionnées en *cis*. La position *cis* des groupements RPPh_2 peut s'expliquer par des interactions intramoléculaires de type π entre différents groupements aromatiques. Une distance de 4,041 Å entre deux groupements phényles des phosphines est mesurée, ainsi qu'une distance de 3,717 et 3,791 Å entre un motif quinoline et un groupement phényle. Il est également possible qu'un effet stérique entre en compte. En effet, un encombrement stérique supérieur des groupements *iso*-propyles pourrait expliquer leur position *trans*. Cette configuration *trans* des phosphines $\text{RP}(\text{iPr})_2$ semble être moins décrite dans la littérature.¹¹⁵ Au sein d'un même complexe, les longueurs des liaisons Co-N et Co-P sont légèrement différentes. Il semble néanmoins qu'une de ces liaisons soit un peu plus courte dans le cas du complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ par rapport à $[\text{CoL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$, ce qui pourrait s'expliquer par les interactions de type π observées précédemment. Cependant, la longueur de la liaison Co-Br est significativement plus longue dans le complexe $[\text{CoL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (2,4385(4) Å) que dans $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (2,385(1) Å), confirmant une meilleure donation du ligand possédant les groupements $\text{P}(\text{iPr})_2$ (Tableau II-4).

Tableau II-4 : Comparaison des longueurs de liaisons et des angles des complexes de cobalt avec deux ligands bidentes P,N : $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$.

Complexe	Spin	Longueurs de liaisons (Å)	Angles (°)
 $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$	1/2 BS	Co1-Br1 = 2,4385(4) Co1-N1 = 1,983(2) Co1-N2 = 1,938(2) Co1-P1 = 2,2450(6) Co1-P2 = 2,2808(6)	P1-Co1-N1 = 84,32(5) P2-Co1-N1 = 95,85(5) P2-Co1-N2 = 85,40(5) P1-Co1-N2 = 90,56(5) N1-Co1-Br1 = 94,53(5) P1-Co1-Br1 = 135,53(2) N2-Co1-Br1 = 89,56(5) P2-Co1-Br1 = 112,91(2)
 $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$	1/2 BS	Co1-Br1 = 2,385(1) Co1-N1 = 1,971(4) Co1-N2 = 2,027(5) Co1-P1 = 2,281(2) Co1-P2 = 2,159(2)	N1-Co1-N2 = 93,6(2) P1-Co1-N1 = 85,6(1) P1-Co1-P2 = 99,67(7) N2-Co1-P2 = 84,2(2) N1-Co1-Br1 = 90,8(1) P1-Co1-Br1 = 115,90(5) N2-Co1-Br1 = 151,1(2) P2-Co1-Br1 = 88,75(5)

4. Etude de la réactivité de ces complexes en tant que catalyseur

Une fois ces divers complexes de cobalt synthétisés et caractérisés, l'objectif était d'étudier leur activité catalytique dans une réaction de couplage croisé réducteur.

4.1. Réactions de couplage croisé réducteur

Les réactions de couplages croisés réducteurs ont été très développées depuis ces dernières années.¹¹⁹ Cette réaction emploie deux électrophiles en tant que partenaires de couplages, en présence d'un réducteur métallique et d'un catalyseur (Schéma II-23). Les avantages de ce

¹¹⁹ a) P. Gomes, C. Gosmini, J. Périchon, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1043-1045 ; b) D. A. Everson, D. J. Weix, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4793-4798 ; c) C. E. Knappke, S. Grupe, D. Gärtner, M. Corpet, C. Gosmini, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 6828-6842 ; d) D. J. Weix, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1767-1775 ; e) X. Pang, P.-F. Su, X.-Z. Shu, *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 2491-2509.

type de réaction sont la grande versatilité des électrophiles utilisables, plus stables que des composés organométalliques, et la grande tolérance de groupements fonctionnels.

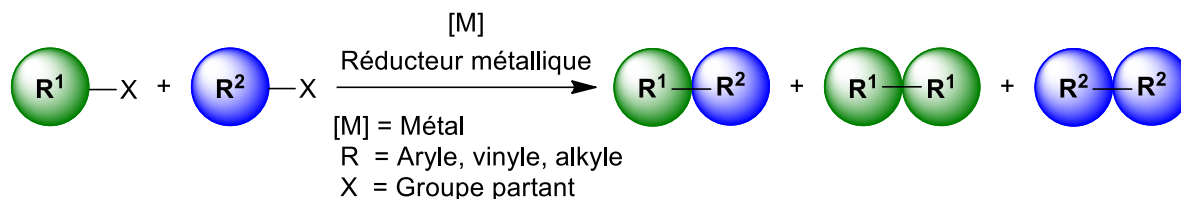


Schéma II-23 : Couplage croisé réducteur entre deux électrophiles catalysé par un métal.

En 2010, notre groupe a démontré que le CoBr_2 en présence de $\text{PPh}(\text{iPr})_2$ en tant que ligand, dans un mélange de DMF et de pyridine, catalysait le couplage réducteur entre un dérivé d'halogénure d'aryle et d'halogénure d'alkyle (Schéma II-24).¹¹⁶ Dans un objectif de limiter l'utilisation de pyridine, l'étude consistait à utiliser les complexes définis préalablement synthétisés possédant un motif phosphine et un motif pyridine dans une réaction de couplage croisé réducteur.

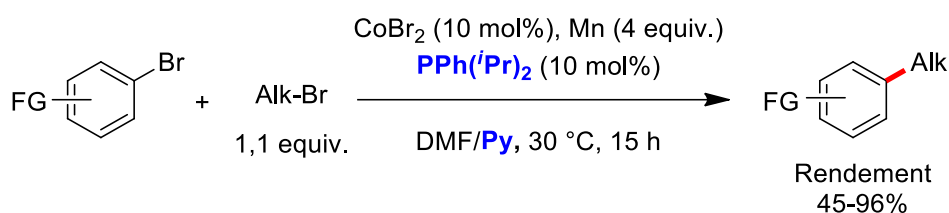


Schéma II-24 : Réaction de couplage croisé réducteur aryle-alkyle catalysée au cobalt.

4.1.1. Couplage croisé réducteur entre un bromure d'aryle et un bromure d'alkyle

L'étude de réactivité des complexes de cobalt synthétisés a commencé par l'évaluation de leur activité catalytique dans une réaction de couplage croisé réducteur entre un dérivé halogénure d'aryle et d'alkyle précédemment décrite. Cette réaction de couplage croisé utilisait l'éthyl-4-bromobenzoate **II-1** et l'éthyl-4-bromobutyrate **II-2** en tant que substrats modèles (Schéma II-25). L'objectif était d'obtenir le produit de couplage croisé **II-3**, mais il était également possible de former les sous-produits réduits des deux dérivés halogénés **II-4** et **II-5** ainsi que les sous-produits d'homocouplage de l'aryle (**II-6**) et de l'alkyle (**II-7**). Lors de cette étude méthodologique, différents paramètres expérimentaux tels que la nature et la quantité du système catalytique, le solvant ou encore la température ont été étudiés. Les résultats ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC).

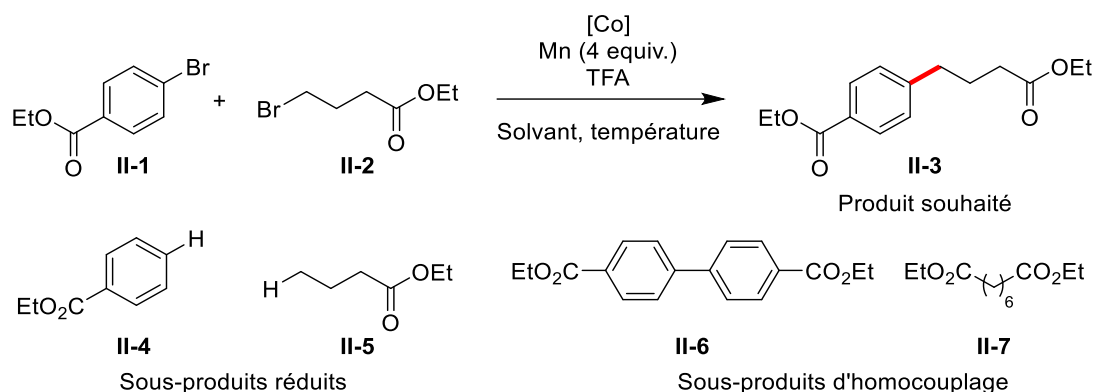
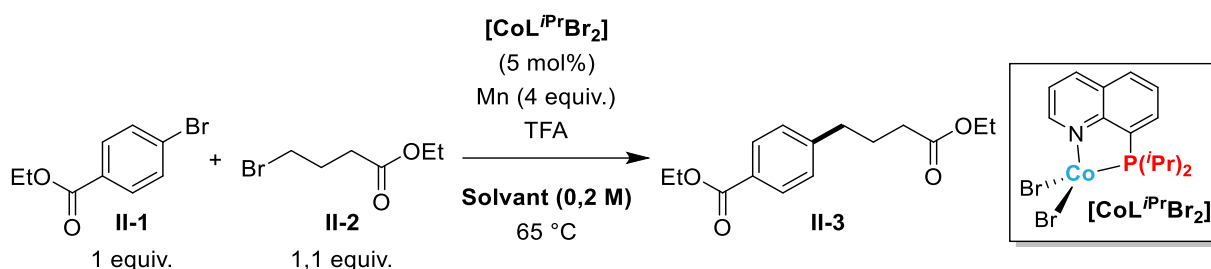


Schéma II-25 : Réaction de couplage croisé réducteur entre l'éthyle-4-bromobenzoate II-1 et l'éthyl-4-bromobutyrate II-2 catalysée au cobalt.

4.1.1.1. Influence du solvant

Dans un premier temps, les conditions expérimentales de la réaction de référence employant un mélange de DMF et pyridine ont été reproduites en utilisant les complexes de cobalt précédemment synthétisés (Tableau II-5). Malheureusement, une très faible quantité de produit de couplage II-3 a été observée par GC, seulement 2% (Entrée 1). Suite à ces résultats, d'autres solvants et mélange de solvants ont été testés. Le fait d'utiliser le DMF sans pyridine n'a pas permis d'augmenter la quantité de produit de couplage formée (Entrée 2). Les réactifs II-1 et II-2, n'ayant pas réagi, étaient les composés majoritaires présents dans le milieu réactionnel. Cette observation a également été faite pour l'ensemble conditions testées. Une faible solubilité du complexe $[\text{CoL}^{\text{Pr}}\text{Br}_2]$ dans le DMF pourrait expliquer la faible conversion des réactifs. C'est pourquoi un autre solvant, l'acétonitrile, dans lequel le complexe est bien soluble a été testé (Entrée 3). L'utilisation d'acétonitrile a donné des résultats similaires au DMF (Entrées 2 et 3). De la pyridine a ensuite été ajoutée comme co-solvant à l'acétonitrile, permettant la formation de 17% de produit de couplage II-3 (Entrée 4). Malgré la faible quantité de produit formé, le résultat était quatre fois supérieur à l'emploi d'acétonitrile seul. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de pyridine en tant que co-solvant a eu pour conséquence de diminuer la conversion car une très faible quantité de produit de couplage II-3 a été obtenue (Entrée 5). Dans les trois cas utilisant de l'acétonitrile, une quantité modérée entre 31% et 43% en produit d'homocouplage aryle-aryle II-6 a été observée (Entrées 3 à 5). Finalement, les meilleures conditions expérimentales correspondaient à l'utilisation d'un mélange d'acétonitrile et de pyridine avec un ratio 5:1.

Tableau II-5 : Optimisation du solvant.

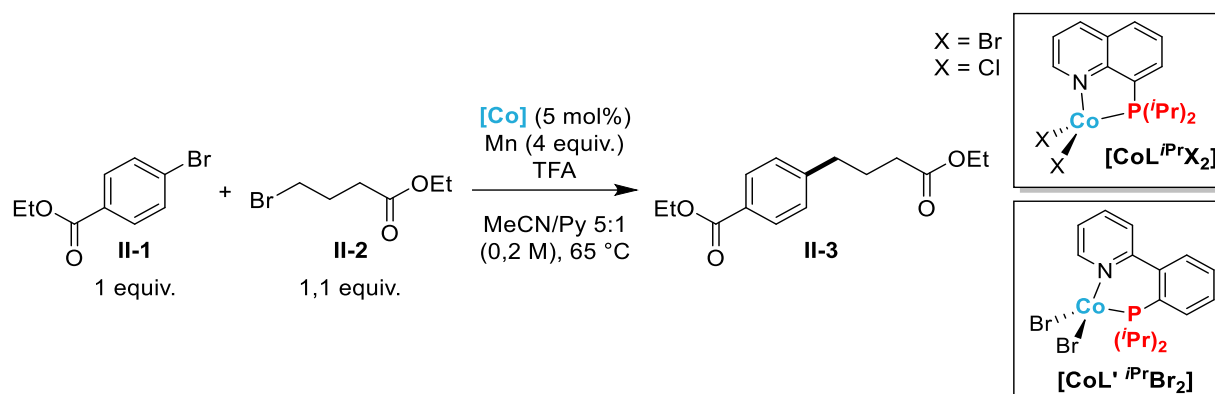


Entrée	Solvant	II-3 (% GC)	II-4 (% GC)	II-5 (% GC)	II-6 (% GC)
1	DMF/Py 5:1	2	50	0	1
2	DMF	3	18	9	0
3	MeCN	4	17	10	31
4	MeCN/Py 5:1	17	21	18	43
5	MeCN/Py 3:2	7	0	0	37

4.1.1.2. Influence du système catalytique

Dans un second temps, différents systèmes catalytiques ont été testés, utilisant les complexes préalablement synthétisés ou le sel de CoBr_2 (Tableau II-6). D'abord, les complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Cl}_2]$, portant le ligand $\text{L}^{i\text{Pr}}$ à base quinoline avec des groupements *iso*-propyles sur la phosphine, ont été expérimentés. Une faible quantité de produit de couplage **II-3** (17%) et beaucoup de sous-produits réduits (**II-4** et **II-5**) et de produit d'homocouplage aryle-aryle **II-6** ont été obtenus lors de l'utilisation du complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ (Entrée 1). Par comparaison, l'emploi du complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Cl}_2]$, ayant pour seule différence avec le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ la nature des halogènes, a donné une très faible quantité de produit de couplage **II-3** mais a favorisé la formation du sous-produit d'homocouplage aryle-aryle **II-6** (36%). Par ailleurs, l'emploi du complexe $[\text{CoL}'^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, portant le ligand $\text{L}'^{i\text{Pr}}$ à base phénylpyridine avec des groupements *iso*-propyles sur la phosphine, a donné des rendements similaires au complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ (Entrée 3). Par ailleurs, tant l'emploi du sel de CoBr_2 sans ligand (Entrée 4) ou avec 5 mol% de terpyridine (Entrée 5), n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs rendements en produit de couplage **II-3**. Les réactifs **II-1** et **II-2** n'ayant pas réagi et les sous-produits réduits **II-4** et **II-5** étaient les produits majoritaires de la réaction.

Tableau II-6 : Optimisation du système catalytique.



Entrée	[Co]	II-3 (% GC)	II-4 (% GC)	II-5 (% GC)	II-6 (% GC)
1	[CoL ^{iPr} Br ₂]	17	21	18	43
2	[CoL ^{iPr} Cl ₂]	2	0	0	36
3	[CoL ^{iPr} Br ₂]	14	31	17	38
4	CoBr ₂	2	53	10	3
5	CoBr ₂ + terpy	12	47	23	17

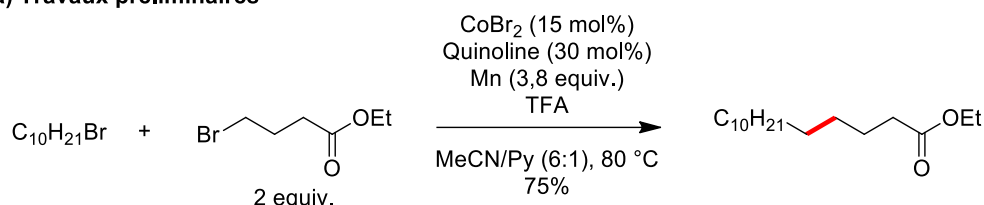
Par ailleurs, l'effet de la température a été étudié. La diminution de la température a eu comme conséquence de diminuer la conversion des bromures de départ (**II-1** et **II-2**), alors que la quantité de produit de couplage **II-3** formée est restée similaire.

En conclusion, plusieurs tentatives d'optimisation des paramètres expérimentaux de la réaction de couplage croisé réducteur entre un dérivé halogéné d'aryle et d'alkyle ont été réalisées. Il a été montré que la réaction donnait les meilleurs résultats lors de l'utilisation d'acétonitrile et de pyridine en tant que co-solvant. Le fait d'avoir un motif pyridine sur le ligand du complexe n'est donc pas suffisant pour remplacer la pyridine en tant que co-solvant. De plus, plusieurs complexes de cobalt synthétisés (**[CoL^{iPr}Br₂]**, **[CoL^{iPr}Cl₂]** et **[CoL^{iPr}Br₂]**) ont été testés dans ce couplage et n'ont malheureusement pas démontré une activité catalytique suffisante. Ces complexes ne semblent donc pas adaptés à ce type de transformation organique. Il est à noter que des tests préliminaires ont été réalisés en utilisant les complexes portant les groupements phényles sur les phosphines, cependant ces complexes n'ont pas montré de meilleurs résultats dans ce type de couplage.

4.1.2. Couplage croisé réducteur entre deux bromures d'alkyles

Des études préliminaires au sein du laboratoire ont été réalisées sur des couplages croisés réducteurs entre deux bromures d'alkyles catalysés au cobalt (Schéma II-26, a).¹²⁰ Suite à ces travaux, l'étude de l'activité catalytique des complexes de cobalt précédemment synthétisés a été menée dans ce type de couplage croisé réducteur. Cette étude a été réalisée en parallèle de celle sur la réaction de couplage croisé réducteur entre un bromure d'aryle et d'alkyle. La réaction de couplage croisé réducteur étudiée a pour but de former le produit de couplage **II-9** entre le bromodécane **II-8** et l'éthyl-4-bromobutyrate **II-2** (Schéma II-26, b). Comme dans la réaction précédente, il est possible de former différents sous-produits qui sont les produits réduits **II-10** et **II-5**, des produits d'éliminations **II-11** ainsi que les produits d'homocouplage **II-12** et **II-7**. Les réactions ont été suivies par chromatographie en phase gazeuse (GC).

a) Travaux préliminaires



b) Cette étude

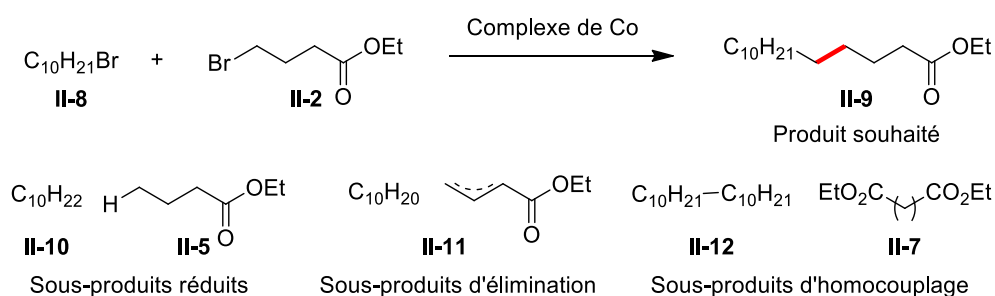


Schéma II-26 : Réactions de couplages croisés réducteurs entre le bromodécane **II-8** et l'éthyle-4-bromobutyrate **II-2** catalysées au cobalt.

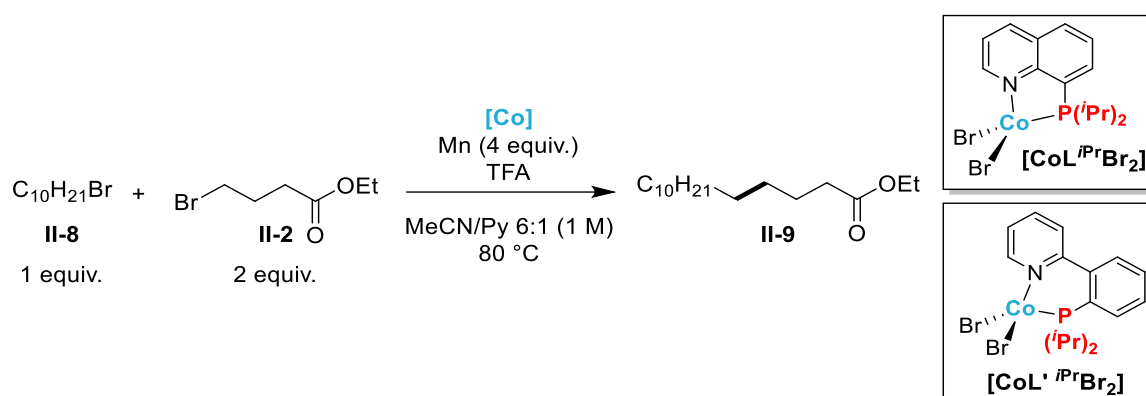
Les conditions expérimentales préalablement optimisées ont été appliquées en utilisant les complexes $[CoL^{iPr}Br_2]$ et $[CoL^{iPr}Cl_2]$ précédemment synthétisés ainsi que le sel de $CoBr_2$ seul ou en présence de ligands commerciaux (Tableau II-7). Lorsque les complexes synthétisés ont

¹²⁰ Y. Cai, Cobalt-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation by Activation of Carbon-Halogen or Carbon-Hydrogen Bonds, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, 2016.

été employés, une bonne conversion des réactifs **II-8** et **II-2** a été observée, ayant permis de former des sous-produits d'élimination **II-11** à défaut du produit de couplage **II-9** attendu (Entrées 1 et 2). L'augmentation de la charge catalytique à 15 mol% a donné des résultats similaires (Entrée 3). Des expériences complémentaires ont été réalisées dans le but de confirmer les paramètres expérimentaux déterminés lors des travaux préliminaires. Pour cela, différentes charges catalytiques en CoBr_2 ont été testées en l'absence de ligand (Entrées 4 à 6). Il a été observé que plus la charge catalytique augmente, plus la quantité de produit de couplage **II-9** était importante. Le meilleur résultat ayant été obtenu avec l'utilisation de 15 mol% de CoBr_2 (Entrée 6). Par ailleurs, une réaction a été réalisée en l'absence de pyridine, ayant pour conséquence une diminution drastique de la quantité de produit de couplage formée (7% au lieu de 28%) (Entrée 5). La pyridine est donc bien nécessaire à la réaction pour former le produit de couplage. Enfin, différents ligands ont été ajoutés à la réaction, la quinoline, comme dans les conditions décrites, la phénanthroline et la triphénylphosphine (Entrées 7 à 12). Aucune de ces conditions n'a permis d'obtenir une quantité supérieure de produit de couplage comparé à l'utilisation de 15 mol% de CoBr_2 sans ligand. L'utilisation d'un de ces ligands ne semble donc pas nécessaire à cette réaction.

Le système catalytique qui semble donc le plus efficace pour cette réaction de couplage croisé réducteur entre deux bromures d'alkyles est CoBr_2 sans ligand. Il est possible d'envisager de tester un plus grand nombre de ligands dans le but d'examiner leur influence sur l'efficacité de cette réaction. Il serait également possible de jouer sur d'autres paramètres expérimentaux. Cependant, l'objectif était de déterminer si les complexes de cobalt synthétisés pouvaient être de bons catalyseurs dans cette réaction. Les expériences réalisées ont malheureusement démontré que ces complexes ne sont pas performants dans ce type de couplage croisé.

Tableau II-7 : Optimisation du système catalytique.



Entrée	[Co]	(mol%)	Ligand	(mol%)	II-9 (% GC)	II-10 (% GC)	II-11 (% GC)	II-12 (% GC)
1	$[CoL^{iPr}Br_2]$	5	/	/	7	3	70	3
2	$[CoL' ^iPrBr_2]$	5	/	/	2	1	97	1
3	$[CoL^{iPr}Br_2]$	15	/	/	7	5	80	2
4	CoBr ₂	5	/	/	14	0	64	8
5	CoBr ₂	10	/	/	28 (7) ^a	23 (6) ^a	41 (66) ^a	32 (2) ^a
6	CoBr ₂	15	/	/	32	27	32	9
7	CoBr ₂	15	Quin	15	28	24	40	8
8	CoBr ₂	15	Quin	30	19	22	54	5
9	CoBr ₂	15	Phen	15	18	20	56	5
10	CoBr ₂	15	Phen	30	0	15	84	0
11	CoBr ₂	15	PPh ₃	15	20	27	48	4
12	CoBr ₂	15	PPh ₃	30	23	27	44	6

^aUtilisation d'acétonitrile au lieu d'un mélange d'acétonitrile/pyridine (6:1).

En conclusion, deux couplages croisés réducteurs ont été étudiés, entre un bromure d'aryle et d'alkyle ainsi qu'entre deux bromures d'alkyles. Malgré plusieurs tentatives d'optimisation des conditions expérimentales, les complexes de cobalt synthétisés ne sont pas efficaces dans ces couplages réducteurs. Le simple sel de CoBr₂ sans ligand semble le catalyseur le plus adapté pour ce type de réaction. Une étude plus approfondie sur l'ajout d'un ligand pourrait permettre d'augmenter le rendement en produit de couplage. Afin de trouver une application catalytique à ces complexes de cobalt définis, d'autres réactions ont été testées.

4.2. Réaction de transfert d'hydrogène

La réaction de transfert d'hydrogène permet la réduction d'une liaison multiple grâce à une source d'hydrogène provenant d'un des composants de la réaction catalytique (Schéma II-27). Cette réaction est une bonne alternative à la réaction d'hydrogénation « classique » employant de l'hydrogène moléculaire car elle évite d'utiliser des gaz sous pression. Elle a également comme autre avantage d'être facile à mettre en place car les donneurs d'hydrogène sont souvent des molécules organiques, les sous-produits formés peuvent être recyclés et les catalyseurs employés sont souvent peu sensibles et facilement accessibles.¹²¹

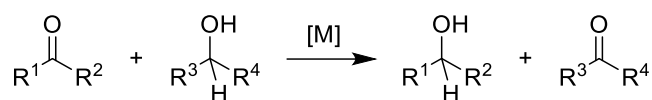


Schéma II-27 : Réaction de transfert d'hydrogène sur une cétone catalysée par un métal.

La première réaction de transfert d'hydrogène a été décrite en 1903 par Knoevenagel qui a observé la dismutation du diméthyl 1,4-dihydrotéréphthalate en diméthyl téréphthalate et *cis*-hexahydroterephthalate en présence de poudre de palladium, montrant le premier transfert d'hydrogène avec des donneurs et accepteurs identiques (Schéma II-28).¹²² Puis, de nombreuses réactions ont été développées en utilisant des métaux de transition nobles.

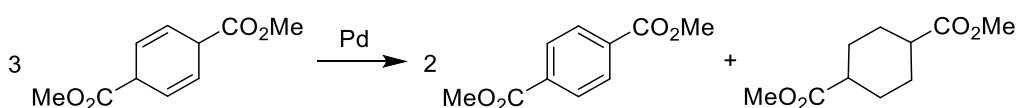


Schéma II-28 : Première réaction de transfert d'hydrogène catalysée au palladium.

En ce qui concerne la catalyse au cobalt, un nombre plus restreint de réaction a été développé comparé à l'emploi de métaux noble.¹²³ En 2013, le groupe de Hanson a décrit un complexe de cobalt défini comme catalysant le transfert d'hydrogène sur des cétones (Schéma II-29, haut).¹²⁴ Cette réaction employait le complexe II-U dans un mélange d'isopropanol et de THF. Cette réaction a montré tolérer des cétones aromatiques et aliphatiques ainsi que des aldéhydes aromatiques. Ce n'est que très récemment, dans les années 2020 que de nouveaux complexes de cobalt définis portant divers ligands de type azotés, phosphines et NHC, ont été

¹²¹ D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686.

¹²² E. Knoevenagel, B. Bergdolt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2857-2860.

¹²³ W. Ai, R. Zhong, X. Liu, Q. Liu, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2876-2953.

¹²⁴ G. Zhang, S. K. Hanson, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10151-10153.

décrits en tant que catalyseur dans des réactions de transfert d'hydrogène sur des cétones (Schéma II-29, bas).¹²⁵

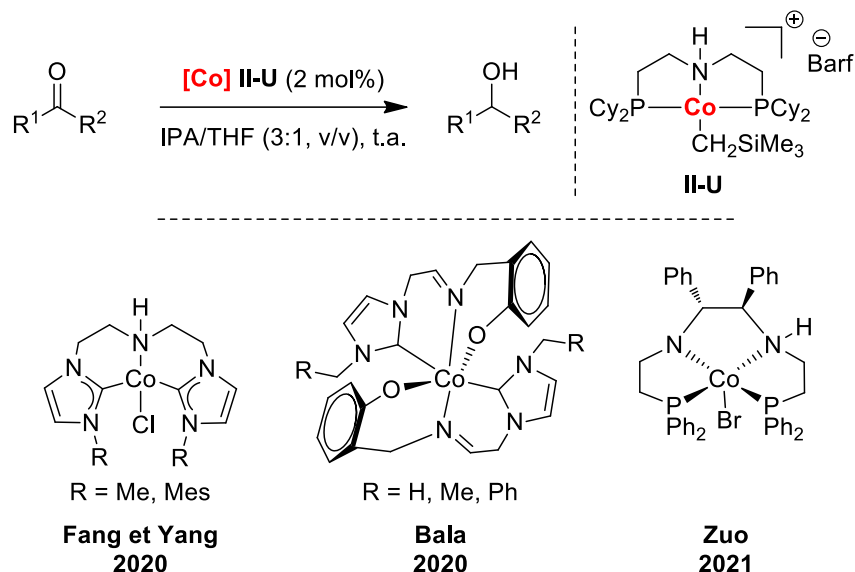


Schéma II-29 : Réaction de transfert d'hydrogène sur des cétones catalysée au cobalt (haut) ; Complexes de cobalt définis récemment décrits comme catalysant le transfert d'hydrogène sur des cétones (bas).

Les complexes de cobalt synthétisés [CoL^{iPr}Br₂], [CoL' ^{iPr}Br₂] et [CoL^{iPr}₂Br](PF₆) ont été testés dans une autre réaction : le transfert d'hydrogène sur des carbonyles. Pour cela, la 4-méthoxyacétophénone a été utilisée comme substrat modèle. Cette réaction a été réalisée avec 1 mol% du complexes [CoL^{iPr}Br₂], [CoL' ^{iPr}Br₂] ou [CoL^{iPr}₂Br](PF₆) en tant que catalyseur en présence d'isopropanolate dans l'isopropanol (Schéma II-30). La réaction a été suivie par RMN ¹H utilisant le 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne. Même si la réaction a été chauffée à reflux pendant 4 jours, aucun produit n'a pu être détecté par RMN ¹H. Seul le substrat de départ n'ayant pas réagi a été observé. En conclusion, ce type de complexe n'a pas permis de catalyser le transfert d'hydrogène sur la 4-méthoxyacétophénone. Ce manque de réactivité pourrait s'expliquer par un manque de solubilité du catalyseur. Dans ce cas l'ajout d'un co-solvant permettant de solubiliser le catalyseur pourrait être envisagé.

¹²⁵ a) J. J. Ibrahim, C. B. Reddy, X. Fang, Y. Yang, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4429-4432 ; b) S. Abubakar, M. D. Bala, *ACS Omega* **2020**, 5, 2670-2679 ; c) S. Huo, H. Chen, W. Zuo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 37-42.

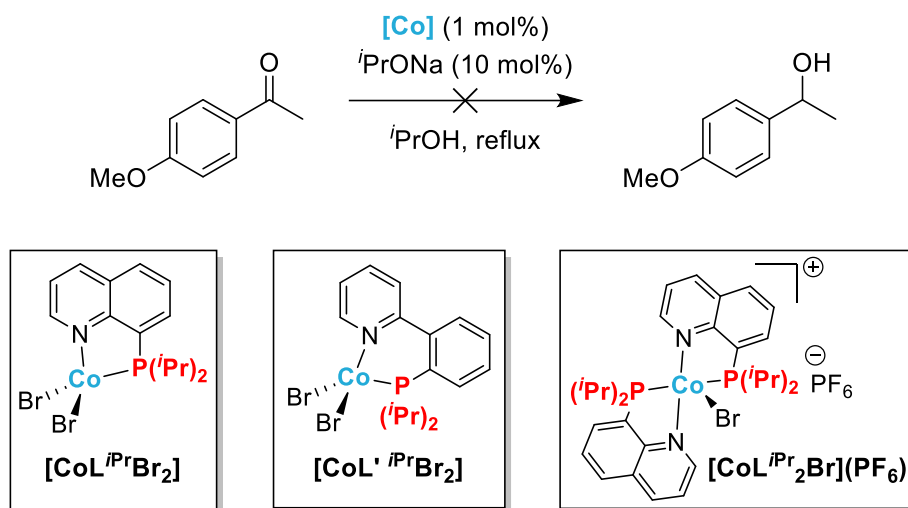


Schéma II-30 : Réaction de transfert d'hydrogène sur la 4-méthoxyacétophénone catalysée au cobalt.

4.3. Réactions d'hydrosilylation

La réaction d'hydrosilylation permet de simultanément former une liaison C-H et Si-Y (Y = C, O, N, ...) dans des conditions expérimentales douces. Comme beaucoup d'autres réactions, la réaction d'hydrosilylation a d'abord été amplement développée avec des métaux de transition nobles.¹²⁶ Cependant depuis plusieurs années, la catalyse avec des métaux de transition non nobles tel que du fer,¹²⁷ du nickel¹²⁸ ou encore du cobalt¹²⁹ connaît un essor notable. Une étude bibliographique plus détaillée sur la réaction d'hydrosilylation est présentée dans le chapitre 3.

¹²⁶ B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds in synthesis of molecular organosilicon compounds in *Hydrosilylation a Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed.: E. Marciniak B), Springer, Berlin, **2009**, 3-51.

¹²⁷ a) J. V. Obligation, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 15-34 ; b) A. Raya-Baron, P. Ona-Burgos, I. Fernandez, *ACS Catal.* **2019**, 9, 5400-5417.

¹²⁸ X. Du, Z. Huang, *ACS Catal.* **2017**, 7, 1227-1243.

¹²⁹ J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.* **2016**, 6, 290-300.

4.3.1. Hydrosilylation d'alcènes

Dans un premier temps, l'activité catalytique des complexes de cobalt synthétisés a été examinée pour une réaction d'hydrosilylation d'alcènes. D'abord, une réaction entre le styrène et le diphenylsilane en présence d'un catalyseur de cobalt (1 mol%) et d'un agent activant a été testée (Schéma II-31). L'acétonitrile a été utilisé comme solvant pour des raisons de solubilité. L'efficacité de la réaction a été déterminée par RMN ^1H .

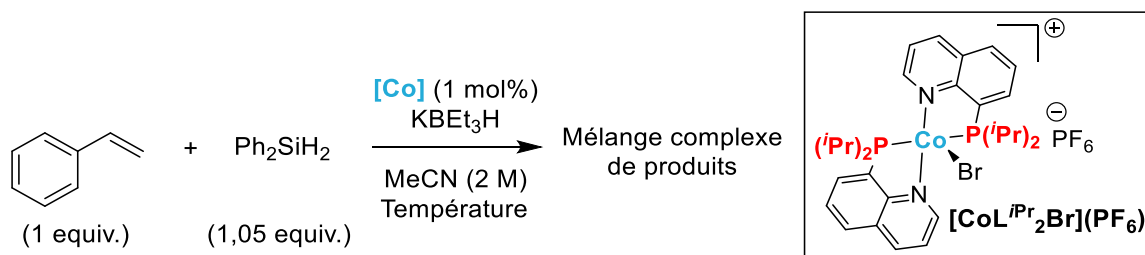


Schéma II-31 : Réaction d'hydrosilylation du styrène catalysée cobalt.

La réaction a d'abord été réalisée avec 1 mol% de complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et 1 mol% de KBEt_3H à une température de $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau II-8, Entrée 1). Dans ces conditions, une conversion totale du styrène et partielle du silane ont été observées sur le spectre RMN ^1H , après deux jours d'agitation. De nouveaux signaux ont également été observés, cependant leurs déplacements chimiques ne correspondent pas à ceux attendus pour le produit silylé (Figure II-17). Une réaction s'est bien produite, néanmoins, il est compliqué d'en interpréter les résultats. Par comparaison, la même réaction a été effectuée avec CoBr_2 sans ligand en tant que catalyseur (Tableau II-8, Entrée 2). Dans ce cas également, le spectre RMN ^1H montre la conversion totale du styrène et partielle du silane. En revanche, une multitude de nouveaux signaux a été observée, la réaction n'est pas sélective. Il est également compliqué de conclure sur la nature des produits formés. Ensuite, une autre réaction a été réalisée sans ajouter de KBEt_3H (Tableau II-8, Entrée 3). Des résultats similaires à l'expérience avec KBEt_3H ont été obtenus. Il semblerait donc que ce réactif ne soit pas nécessaire à la réaction. Enfin, une réaction employant 1 mol% de complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et 1 mol% de KBEt_3H à température ambiante a été réalisée (Tableau II-8, Entrée 4). Le spectre RMN ^1H montre cette fois une conversion partielle du styrène et du silane. La réaction était plus lente lorsque la température était diminuée. La présence de nouveaux signaux a également été notée. En conclusion, l'analyse seule par RMN ^1H n'a pas permis de conclure quant à la nature du ou des produits formés. Le fait que le styrène soit consommé complètement alors que le silane ne l'est pas

peut suggérer une réaction de polymérisation. Le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ possède bien une activité catalytique néanmoins, celle-ci ne semble pas permettre la formation du produit silylé souhaité.

Tableau II-8 : Différentes conditions expérimentales testées pour la réaction d'hydrosilylation du styrène.

Entrée	Cobalt (1 mol%)	KBET ₃ H (mol%)	Température (°C)
1	$[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$	1	80
2	CoBr ₂	1	80
3	$[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$	0	80
4	$[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$	1	25

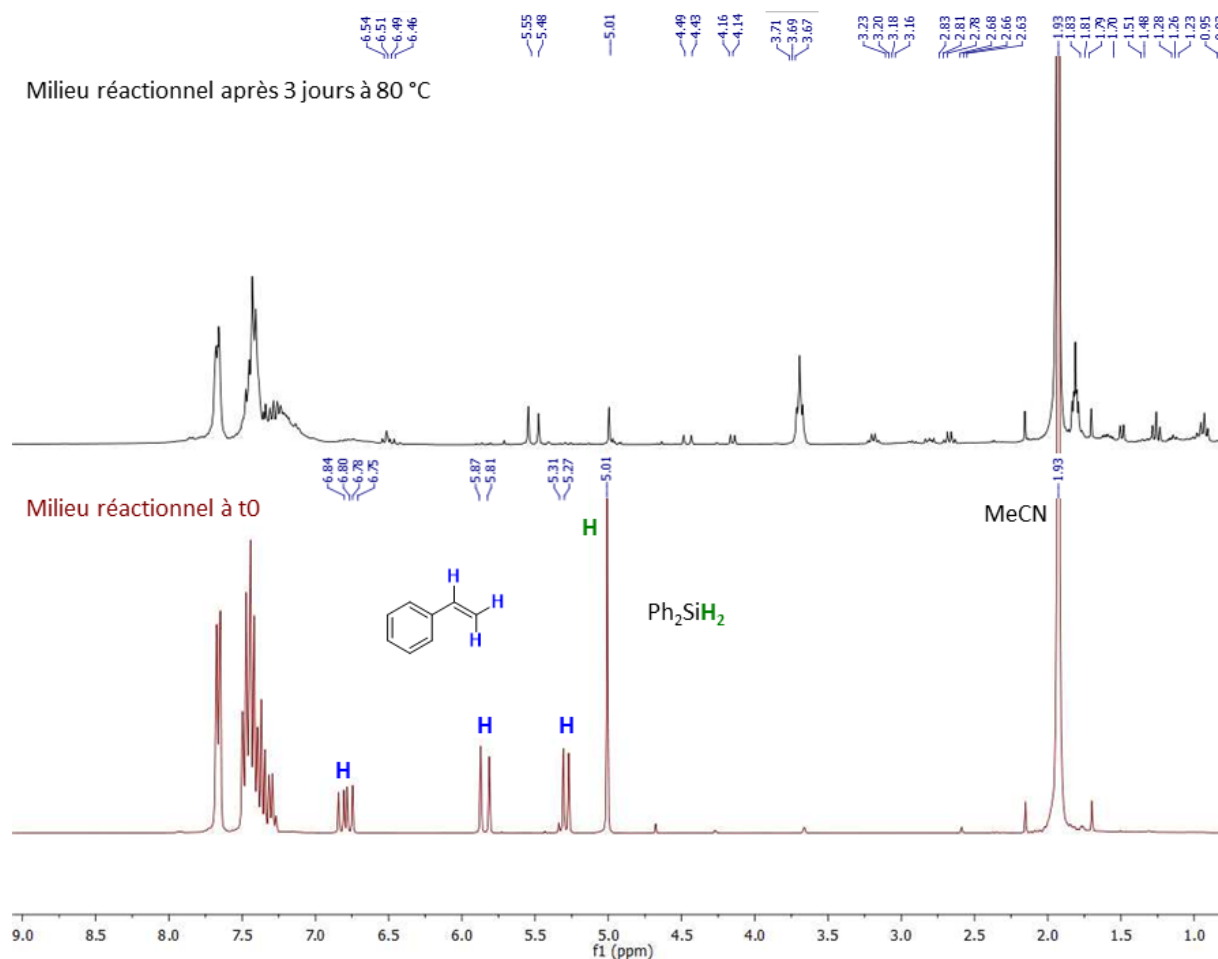


Figure II-17 : Comparaison des spectres RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz, 25°C) du mélange réactionnel correspondant à l'hydrosilylation du styrène avec Ph₂SiH₂ catalysée par le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ à t0 (bas) et après trois jours de réaction (haut).

La réaction avec le styrène produisant probablement une réaction de polymérisation, un autre alcène moins sensible à la polymérisation a été testé dans la réaction d'hydrosilylation. Cette réaction a été réalisée avec le 1-octène et le diphénylsilane en présence d'1 mol% du complexe **[CoL^{iPr}₂Br](PF₆)** et 1 mol% de KBEt₃H (Schéma II-32). Dans ce cas également, le solvant utilisé était l'acétonitrile pour des raisons de solubilité. La réaction a été agitée à 80 °C pendant 3 jours, puis analysée par RMN ¹H. Le spectre RMN ¹H obtenu montre une conversion totale de l'alcène et du silane de départ. Cependant, de nombreux nouveaux signaux ont été observés ne permettant pas de conclure quant à la nature des produits formés. En conclusion, le complexe **[CoL^{iPr}₂Br](PF₆)** ne permet pas d'obtenir le produit silylé attendu et n'est donc pas un catalyseur adapté pour cette réaction d'hydrosilylation d'alcènes.

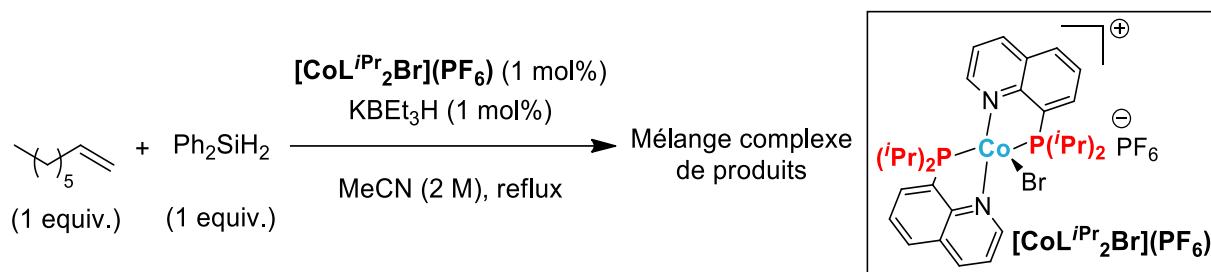


Schéma II-32 : Réaction d'hydrosilylation de l'octène catalysée cobalt.

En conclusion, deux réactions d'hydrosilylation d'alcènes ont été expérimentées, une avec le styrène et l'autre avec le 1-octène. Dans ces deux cas, une bonne conversion de l'alcène a été observée. Cependant, ces réactions ne semblent pas se limiter à la formation d'un seul produit. Une polymérisation du styrène semble se dérouler et de nombreux produits ont été observés dans le cas de la réaction engageant l'octène. Le complexe **[CoL^{iPr}₂Br](PF₆)** ne semble donc pas un catalyseur approprié pour une réaction d'hydrosilylation d'alcènes. Il serait envisageable de tester d'autres complexes de cobalt afin de comparer leur activité catalytique dans cette réaction.

4.3.2. Hydrosilylation de cétones

L'hydrosilylation d'alcènes n'ayant pas donné de résultats concluants, une réaction d'hydrosilylation de carbonyles a été testée. Cette réaction a été réalisée avec l'acétophénone et le diphenylsilane en présence d'1 mol% de complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et 1 mol% de KBET_3H (Schéma II-33). La réaction s'est déroulée dans l'acétonitrile pour des raisons de solubilité.

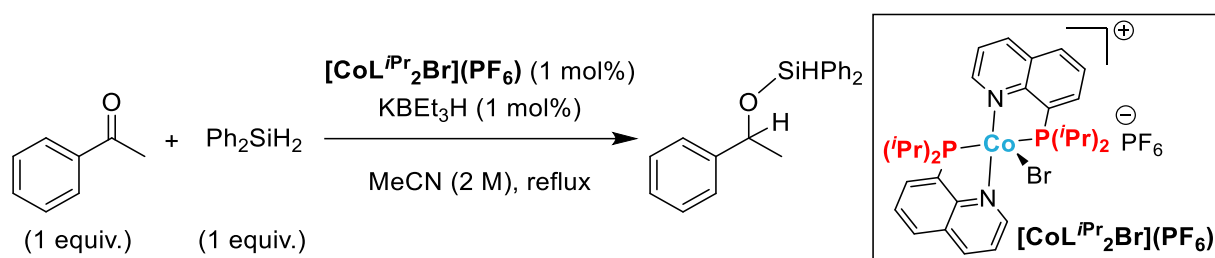


Schéma II-33 : Réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone catalysée cobalt.

Après un jour de réaction, une analyse RMN ^1H du milieu réactionnel, après filtration sur silice, a été réalisée en utilisant le 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne. Le spectre RMN ^1H a montré une bonne conversion de la cétone de départ de 60% (Figure II-18). La réaction est également très sélective car un seul produit a été obtenu, correspondant au produit silylé attendu. Aucun autre sous-produit n'a été observé. Sans optimisation des paramètres expérimentaux, la réaction semble déjà efficace avec seulement 1 mol% de catalyseur $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$. La même réaction a ensuite été réalisée sans KBET_3H , donnant des résultats similaires, ce réactif n'est donc pas nécessaire à la réaction. En conclusion, le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ est catalytiquement actif dans la réaction de l'hydrosilylation de l'acétophénone. Cette réaction semble donc prometteuse et intéressante à optimiser. Il serait également intéressant d'étudier les activités catalytiques des autres complexes de cobalt synthétisés afin de les comparer.

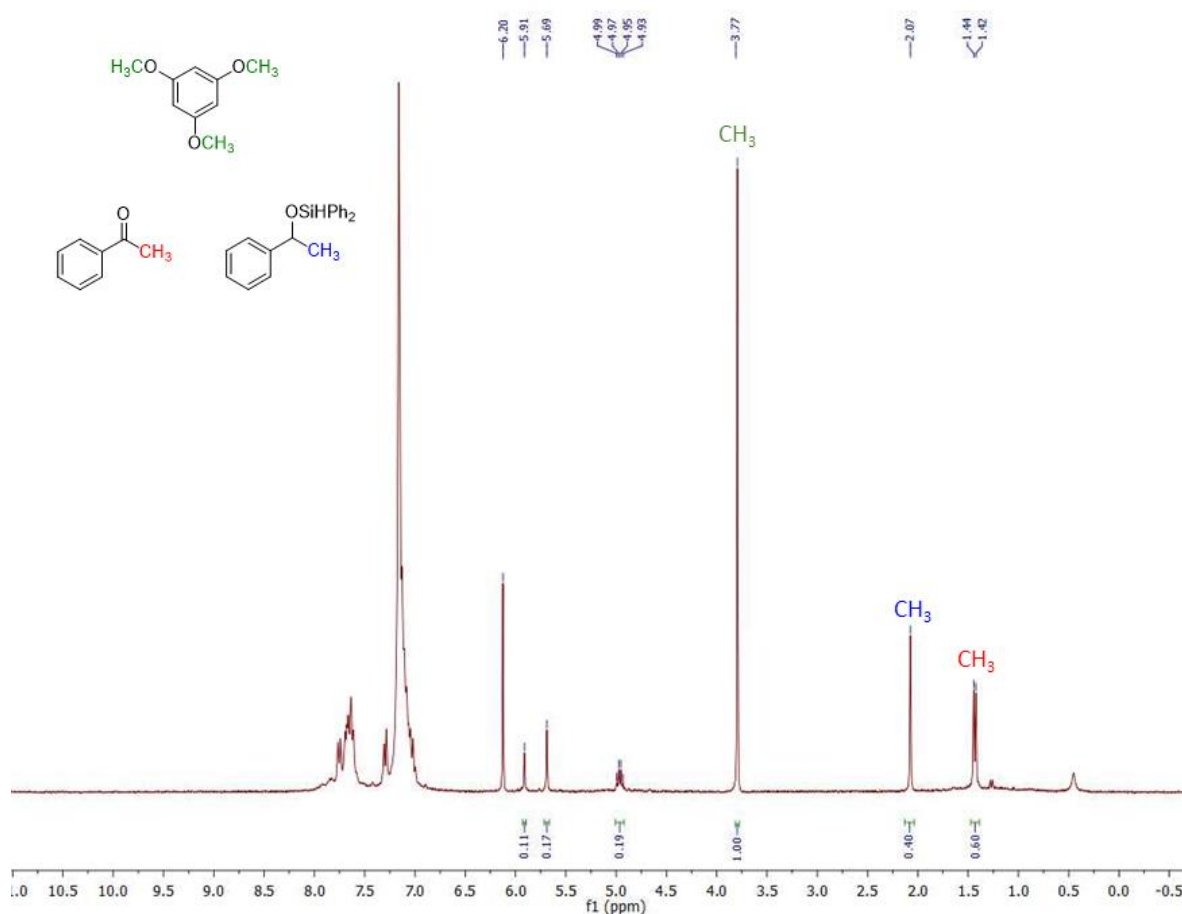


Figure II-18 : Spectre RMN ^1H du mélange réactionnel correspondant à l'hydrosilylation de l'acétophénone avec Ph_2SiH_2 catalysée par le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (C_6D_6 , 300 MHz, 25°C).

5. Conclusions et perspectives

En conclusion, ce chapitre décrit la synthèse de ligands bidentes *P,N*, leur coordination avec des sels de cobalt, la caractérisation des complexes de cobalt synthétisés ainsi que l'étude de la réactivité de ces complexes dans plusieurs transformations organiques.

Dans un premier temps, quatre ligands bidentes *P,N* possédant un motif quinoline ou phénylpyridine combiné à une phosphine ($\text{R} = \text{iPr}_2$ ou Ph_2) ont été synthétisés avec de bons rendements. Ces ligands ont été caractérisés par RMN multi-noyaux, par spectrométrie de masse ainsi que par cristallographie.

Dans un deuxième temps, chacun de ces ligands a été coordonné avec des sels de cobalt employant un, puis deux équivalents de ligand. Une série de 6 complexes portant un ligand

bidente et 2 complexes avec deux ligands bidentes a été obtenue avec de bons rendements. Ces complexes ont été caractérisés par RMN multi-noyaux, par spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Leur moment magnétique a également été mesuré en utilisant la méthode d'Evans, montrant que les complexes avec un ligand bidente sont haut spin alors que les complexes portant deux ligands bidentes sont bas spin. Enfin, une analyse cristallographique a été réalisée. La comparaison structurale de ces complexes montre que tous les complexes avec un ligand bidente possèdent une géométrie tétraédrique alors que les complexes avec deux ligands bidentes sont des bipyramides trigonales. De plus, la comparaison des liaisons métal-halogène a permis de mettre en évidence que les ligands avec les diisopropylphosphines sont de meilleurs donneurs d'électrons que les ligands avec les diphénylphosphines.

Dans un troisième temps, ces complexes ont été testés dans plusieurs transformations organiques dans le but d'étudier leur activité catalytique. D'abord, deux réactions de couplage croisé réducteur impliquant un dérivé de bromure d'aryle et d'alkyle, puis deux bromures d'alkyles ont été testées. Malgré plusieurs optimisations, de très faibles quantités de produits couplés ont été observées. Les complexes de cobalt synthétisés ne sont donc pas adaptés pour catalyser une réaction de couplage croisé réducteur. Les ligands désignés ne sont donc pas aptes à substituer la pyridine en tant que co-solvant dans le cas de ce couplage.

Dans le but de trouver une application catalytique à ces complexes d'autres réactions ont été testées. Les complexes de cobalt synthétisés ont été engagés dans des réactions de transfert d'hydrogène, d'hydrosilylation d'alcènes et de cétones. Dans les conditions réactionnelles testées, les complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, $[\text{CoL}'^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ n'ont montré aucune activité dans la réaction de transfert d'hydrogène sur la 4-méthoxyacétophénone. Par ailleurs, une réactivité du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ a été observée lors de l'hydrosilylation d'alcènes. Malheureusement, il semblerait que la réaction impliquant le styrène engendre de la polymérisation. En ce qui concerne la réaction avec l'octène, un mélange de produits complexes a été obtenu. Enfin, le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ a été employé dans une réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone. Des conditions expérimentales non optimisées ont démontré une bonne activité catalytique. Cette réaction semble donc prometteuse comme application catalytique aux complexes de cobalt synthétisés. Une étude plus approfondie de cette réaction est décrite dans le chapitre 3.

Chapitre 3 :
Application en catalyse des complexes de cobalt
précédemment synthétisés : hydrosilylation de
carbonyles

1. Etude bibliographique

1.1. Réaction d'hydrofonctionnalisation

La réaction d'hydrofonctionnalisation consiste à simultanément réduire une liaison multiple C=Y (Y = C, O, N, P, S,...) et former une liaison C-H et Y-FG (FG = B, Si, N, Se,...) (Schéma III-1). Cette réaction possède plusieurs avantages tels que le fait d'être économe en atome car tous les atomes présents dans les réactifs de départ sont retrouvés dans le produit. De plus, il n'y a pas de production de déchet lorsque la réaction est réalisée de façon stœchiométrique (ratio 1:1). Cette réaction répond donc aux enjeux actuels d'une chimie plus éco-compatible. De plus, l'emploi d'un catalyseur peut également être un avantage afin de contrôler la régio-, stéréo- et énantiosélectivité.¹³⁰

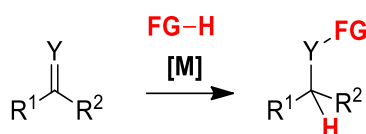


Schéma III-1 : Réaction d'hydrofonctionnalisation catalysée par un métal.

Ces intérêts ont donc poussé les chimistes de synthèse à développer de nombreuses réactions d'hydrofonctionnalisation telles que l'hydroboration, l'hydrosilylation, l'hydroamination, l'hydrophosphination, l'hydroalkoxylation, l'hydroacyloxylation, l'hydrothiolation, l'hydroseleation, etc... Pendant ces dernières années, comme beaucoup d'autres transformations organiques, la majorité des réactions d'hydrofonctionnalisation a été développée en utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles comme par exemple du palladium, du rhodium ou encore de l'iridium.¹³¹ Cependant, aujourd'hui, de par la raréfaction de ces derniers, un intérêt grandissant s'est porté sur le développement de réactions employant des métaux de transition non nobles tels que le fer et le cobalt.¹³²

Les réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation sont les deux réactions d'hydrofonctionnalisation les plus communément développées. Les produits contenant du

¹³⁰ V. Ananikov, M. Tanaka, Hydrofunctionalization In *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 43, Springer, **2013**.

¹³¹ a) A.-M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 609-631 ; b) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1192-1207 ; c) L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596-2697.

¹³² a) J. Chen, Z. Lu, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 260-272 ; b) S. R. Tamang, M. Findlater, *Molecules* **2019**, *24*, 3194 ; c) H. Wen, G. Liu, Z. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 138-153 ; d) S. Biswas, M. M. Parsutkar, S. M. Jing, V. V. Pagar, J. H. Herbort, T. RajanBabu, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4545-4564 ; e) J. Guo, Z. Cheng, J. Chen, X. Chen, Z. Lu, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2701-2716.

silicium correspondent généralement aux molécules finales alors que les composés contenant du bore sont plutôt des molécules intermédiaires pouvant ensuite être engagées dans d'autres transformations organiques. Le bore est généralement utilisé comme point d'ancrage pour la création de nouvelles liaisons.¹³³

Il est possible de réaliser ces réactions d'hydrofonctionnalisation sur de nombreux composés insaturés comme par exemple des alcènes, des alcynes, des carbonyles ou encore des imines. Dans la suite de cette étude, nous allons nous focaliser sur l'hydrosilylation de carbonyles (cétones et aldéhydes).

1.2. Réaction d'hydrosilylation de carbonyles

La réaction d'hydrosilylation de carbonyles est présentée sur le Schéma III-2. Cette réaction met en jeu un dérivé carbonylé et un silane en présence d'un métal afin de catalyser la formation d'une liaison C-H et O-Si.¹³⁴ Cette réaction permet en une seule étape de réaliser à la fois la réduction du carbonyle et de protéger l'alcool formé sous forme de silyl éther. L'obtention de cet alcool protégé est un avantage synthétique majeur, puisqu'il combine deux étapes couramment utilisées dans des synthèses organiques multi-étapes, la réduction de carbonyles en alcools suivie de leurs protections. Cette méthodologie d'hydrosilylation est donc une bonne alternative permettant ainsi d'éviter l'utilisation d'hydrures métalliques en excès, mais également une étape de traitement et de purification intermédiaire qui génère de grandes quantités de déchets. Cette réaction se déroule généralement dans des conditions douces, ce qui lui permet de tolérer une grande variété de groupements fonctionnels.

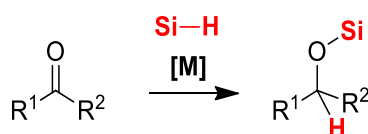


Schéma III-2 : Réaction d'hydrosilylation catalysée par un métal.

Les silanes ont pour avantages d'être stables à température ambiante, stables à l'air, faciles à manipuler, non toxiques et relativement accessibles ce qui les rend particulièrement attractifs. Ils sont utilisés en tant qu'agents réducteurs de molécules organiques. La différence

¹³³ J. V. Obligation, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 15-34.

¹³⁴ B. Marciniec, Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds in organic synthesis in *Hydrosilylation*, Springer, Dordrecht, **2009**, 87-123.

d'électronégativité entre le Si (1,9) et le H (2,2) a pour conséquence de légèrement polariser la liaison Si-H et donc de pouvoir produire un hydrure.¹³⁵ Cette réactivité associée à la formation de la liaison Si-O très forte, force motrice de la réaction, permet de favoriser de manière thermodynamique la réduction de la liaison double C=O et de former le produit silylé. En ce qui concerne les produits silylés, contenant une fonction organosilane, ils ont des applications directes en tant que polymères ou matériaux, ils peuvent également servir de molécules intermédiaires en synthèse organique.¹³³

Historiquement, la réaction d'hydrosilylation de carbonyles a été décrite pour la première fois en 1972 par le groupe d'Ojima.¹³⁶ Cette réaction d'hydrosilylation de la cyclohexanone et de l'acétophénone utilisait le catalyseur de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, et le silane Et_3SiH en tant que source d'hydrure (Schéma III-3). Depuis, la réaction d'hydrosilylation de carbonyles a été largement explorée en utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles.¹³⁷ Cependant, ces dernières années l'exploration de réactions employant des métaux de transition non nobles à des fins catalytiques ouvre la voie à une chimie plus durable.¹³⁸ Notamment, l'hydrosilylation de carbonyles catalysée au fer^{135,139} ou au manganèse¹⁴⁰ a été particulièrement développée contrairement à des systèmes impliquant du nickel¹⁴¹ ou du cobalt¹⁴² qui ont été moins approfondis. La catalyse au cobalt a majoritairement été étudiée pour des réactions d'hydrosilylation d'alcènes et d'alcynes,¹⁴³ tandis que l'hydrosilylation de carbonyles a été moins développée. Dans le cas de cette étude bibliographique, nous allons nous focaliser sur l'hydrosilylation de carbonyles catalysée au cobalt.

¹³⁵ A. Raya-Baron, P. Ona-Burgos, I. Fernandez, *ACS Catal.* **2019**, 9, 5400-5417.

¹³⁶ I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 938a-938a.

¹³⁷ a). Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11515-11529 ; b) R. Malacea, R. Poli, E. Manoury, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 729-752 ; c) K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler, F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2012**, 2, 613-621 ; d) S. Shamna, J. Fairroosa, C. M. A. Afsina, G. Anilkumar, *J. Organomet. Chem.* **2022**, 960, 122236.

¹³⁸ a) B. Royo, Recent advances in catalytic hydrosilylation of carbonyl groups mediated by well-defined first-row late transition metals in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 72 (Ed.: P. J. Pérez), Academic Press, **2019**, 59-102 ; b) M. Bhunia, P. Sreejyothi, S. K. Mandal, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 405, 213110.

¹³⁹ M. Zhang, A. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24, 751-757.

¹⁴⁰ a) R. J. Trovitch, *Synlett* **2014**, 25, 1638-1642 ; b) R. J. Trovitch, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2842-2852.

¹⁴¹ S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1995-2003.

¹⁴² W. Ai, R. Zhong, X. Liu, Q. Liu, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 2876-2953.

¹⁴³ J. Sun, L. Deng, *ACS Catal.* **2016**, 6, 290-300.

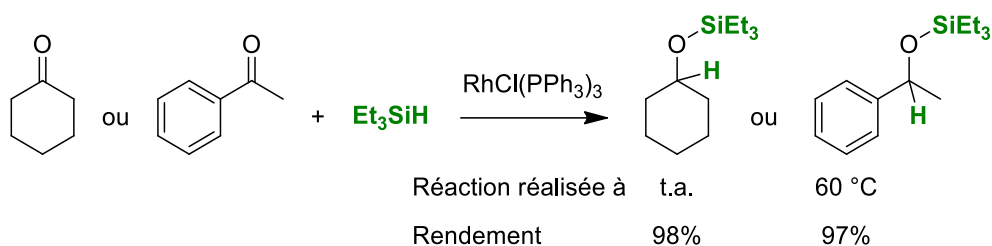


Schéma III-3 : Première réaction d'hydrosilylation catalysée par le catalyseur de Wilkinson.

1.2.1. Complexes de cobalt non définis

Dans un premier temps, des complexes de cobalt non définis ont été décrits pour catalyser l'hydrosilylation de carbonyles. Les complexes non définis désignent des sels de cobalt associés à des ligands commerciaux ou synthétisés, dont les complexes ne sont pas préalablement préparés avant d'être utilisés en catalyse. La première réaction catalytique d'hydrosilylation de carbonyles catalysée au cobalt a été décrite par Brunner en 1991.¹⁴⁴ Il a montré qu'un système catalytique composé du complexe $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{py})_6](\text{BPh}_4)$ (0,5 mol%) associé à un ligand pyridinyloxazoline (1,65 mol%), pouvait réaliser l'hydrosilylation de l'acétophénone grâce au diphenylsilane de manière énantiosélective (Schéma III-4). En fonction de la substitution du ligand, des rendements et excès énantiomériques différents ont été obtenus. L'emploi du ligand pyridinyloxazoline substitué par un *iso*-propyle en position R² a donné le meilleur excès énantiomérique (56%) avec un rendement modéré (36%), alors que lorsque la même position était substituée par un *tert*-butyle, un excellent rendement de 90% avec un faible excès énantiomérique (13%) a été obtenu.

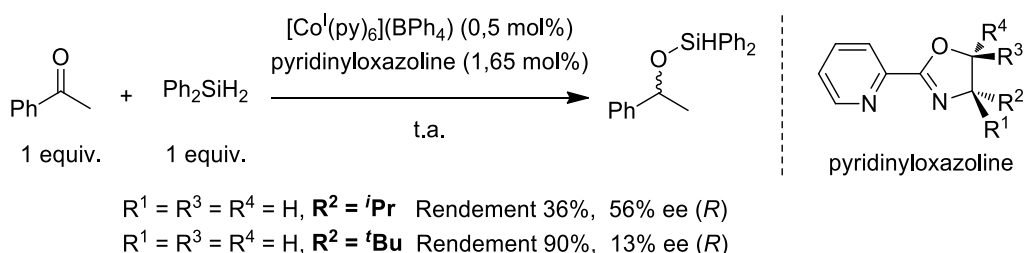


Schéma III-4 : Hydrosilylation de l'acétophénone catalysée par un système catalytique composé de $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{py})_6](\text{BPh}_4)$ et de pyridinyloxazoline.

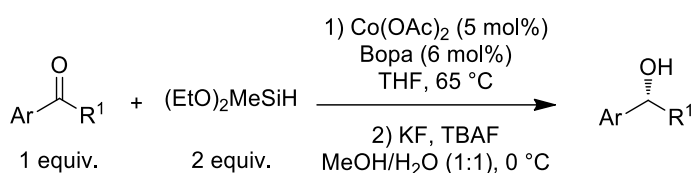
¹⁴⁴ H. Brunner, K. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C63-C65.

Par la suite, d'autres ligands azotés ou phosphorés ont été employés avec d'autres sels de cobalt. L'emploi de ligands azotés *N,N,N*-bis(oxazolinylphényl)amine (Bopa) ou (iminophényl)oxazolinylphénylamine (IPOPAPA) ayant une structure relativement proche, a permis aux groupes de Nishiyama¹⁴⁵ et de Lu¹⁴⁶ de développer des catalyses énantiosélectives (Schéma III-5). En 2010, le groupe de Nishiyama a décrit une procédure permettant l'hydrosilylation asymétrique de cétones en utilisant un ligand azoté tridente Bopa (R = Ph, 6 mol%) associé au Co(OAc)₂ (5 mol%), avec deux équivalents de SiHMe(OEt)₂ dans du THF chauffé à 65 °C. Quelques années plus tard, le groupe de Lu a présenté des travaux similaires employant le ligand IPOPAPA (4 mol%) associé au CoCl₂ (2,5 mol%), ainsi que deux équivalents de SiH(OEt)₃ dans du CH₂Cl₂ à température ambiante. Une différence majeure est la nécessité d'utiliser un agent d'activation, le NaBHET₃ (2,5 mol%), dans le but d'activer le catalyseur développé par Lu. Dans le cas des conditions de Nishiyama, une très bonne tolérance envers des dérivés substitués de l'acétophénone et du naphthalène a été démontrée et de bons rendements ainsi que de bons excès énantiomériques supérieurs à 90% ont été obtenus. L'étendu du champ applicatif est néanmoins relativement limité, de plus, aucune étude mécanistique n'a été réalisée. En ce qui concerne les conditions de Lu, plusieurs ligands possédant différents substituants ont été testés et ont tous montré une bonne énantiosélectivité (ee > 80%), les meilleurs résultats ayant été obtenus avec le ligand substitué par un groupement phényle. Cette réaction d'hydrosilylation asymétrique a montré tolérer une variété de groupes fonctionnels tant électrodonneurs qu'électroattracteurs, ainsi que des dérivés bicycliques et hétérocycliques. Cependant, cette réaction semble sensible à l'encombrement stérique. L'excès énantiomérique est quant à lui resté très bon. Enfin, une étude mécanistique a été réalisée par le groupe de Lu, qui a proposé un cycle catalytique passant par un intermédiaire hydrure de cobalt.

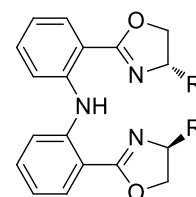
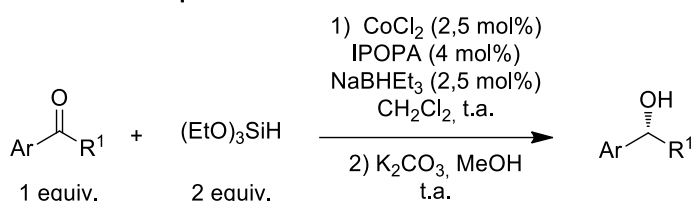
¹⁴⁵ T. Inagaki, L. T. Phong, A. Furuta, J. i. Ito, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3090-3096.

¹⁴⁶ X. Chen, Z. Lu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4658-4661.

Méthode décrite par Nishiyama

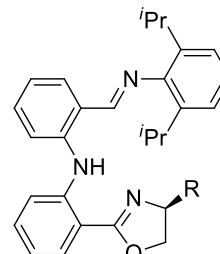


Méthode décrite par Lu



R = *i*Pr, *t*Bu, CHPh₂ ou Ph

Bopa



R = Ph, Bn, indene, *i*Pr ou *t*Bu

IPOPA

Schéma III-5 : Hydrosilylation de carbonyles employant des ligands azotés.

Par ailleurs, en 2011, le groupe de Chan¹⁴⁷ a montré que l'utilisation de ligands phosphorés pouvait également permettre l'hydrosilylation de cétones par catalyse au cobalt. Le système catalytique employait un ligand bipyridyldiphosphine et du Co(OAc)₂•4H₂O. Ce système catalytique a comme avantage d'être stable à l'air, ce qui rend facile sa manipulation. Les conditions expérimentales optimales utilisaient 10 mol% de catalyseur et de ligand (S)-Xyl-P-Phos, 1,2 équivalents de PhSiH₃ en présence de tamis moléculaire (4 Å) dans du toluène sous air à 40-55 °C (Schéma III-6). L'utilisation d'un précurseur de cobalt hydraté a été choisi pour des raisons pratiques. Cependant, il était nécessaire de rajouter du tamis moléculaire dans la réaction afin de capter les molécules d'eau libérées par la coordination du ligand, de plus une charge catalytique relativement grande était employée (10 mol%). L'applicabilité de la réaction a été testée sur des acétophénonnes substituées montrant une bonne tolérance envers des groupements électrodonneurs et électroattracteurs. Cependant, la réaction est sensible à l'encombrement stérique et d'autres types de substrats, par exemple aliphatiques, n'ont pas été testés.

¹⁴⁷ F. Yu, X.-C. Zhang, F.-F. Wu, J.-N. Zhou, W. Fang, J. Wu, A. S. Chan, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5652-5654.

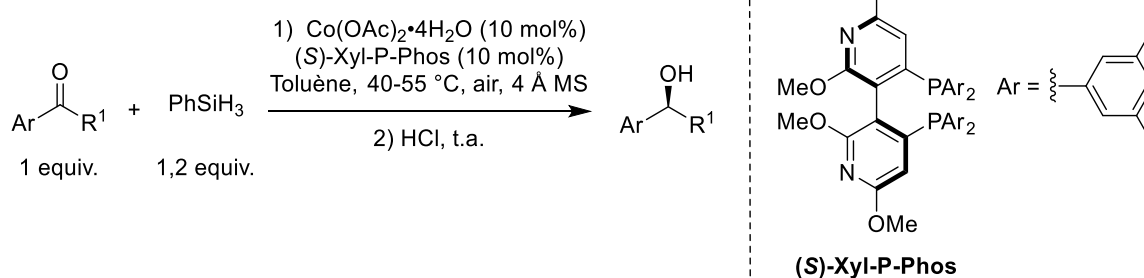


Schéma III-6 : Hydrosilylation de carbonyles employant un ligand phosphoré.

Enfin, une dernière catégorie correspond à des systèmes catalytiques employant un complexe de cobalt sans ajout de ligand. Dans ce contexte, le groupe de Konno¹⁴⁸ a développé une procédure permettant l'hydrosilylation de cétones fluorées, des α,α,α -trifluoroacétophénones, utilisant 1 mol% de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence d'1,2 équivalents de SiHEt_3 dans du toluène à reflux (Schéma III-7). Cette réaction a montré bien tolérer des substituants électrodonneurs, cependant, le rendement a diminué en présence de groupements électroattracteurs. De plus, des calculs théoriques (DFT) ont montré que la présence d'atomes de fluor en α du carbonyle avait comme effet de diminuer l'énergie d'activation nécessaire à la réalisation de l'hydrosilylation et était donc nécessaire à la réaction. Cette réaction a comme avantage d'utiliser une faible charge catalytique (1 mol%), néanmoins ce catalyseur est sensible à l'air et à l'humidité.

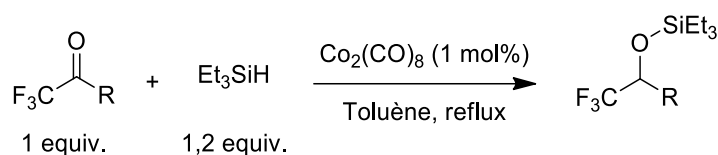


Schéma III-7 : Hydrosilylation de carbonyles catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

En conclusion, l'avantage d'utiliser des sels de cobalt avec des ligands libres est leur simplicité de manipulation. De plus, la majorité des systèmes catalytiques présentés est stable à l'air, excepté le complexe $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. En ce qui concerne les limitations de ces études, d'abord, une charge catalytique relativement élevée est employée dans le cas des sels de cobalt associés

¹⁴⁸ T. Kumon, S. A. B. M. Sari, S. Yamada, T. Konno, *J. Fluor. Chem.* **2018**, 206, 8-18.

au ligands azotés et phosphorés (2,5 à 10 mol%). De plus, les gammes de substrats se limitent généralement aux dérivés aromatiques, il n'y a que peu d'exemples concernant les dérivés aliphatiques. Ensuite, toutes ces réactions sont sensibles à l'encombrement stérique. De plus, seuls les groupes de Lu et Konno proposent des études mécanistiques avec leur système catalytique. Des études plus approfondies seraient nécessaires afin de mieux comprendre les cycles catalytiques. Une des limitations de l'utilisation de précurseurs de cobalt et de ligands libres est que la nature de l'espèce catalytique active reste inconnue. C'est pourquoi certains groupes préfèrent d'abord synthétiser un complexe défini, puis l'utiliser en catalyse.

1.2.2. Complexes de cobalt possédant des ligands phosphorés

Dans un deuxième temps, des complexes définis possédant des ligands phosphorés ont été synthétisés, caractérisés puis utilisés en tant que catalyseur dans l'hydrosilylation de carbonyles. D'abord, le groupe de Li a successivement décrit en 2013¹⁴⁹ puis en 2015¹⁵⁰ la synthèse de deux complexes d'hydrure de cobalt possédant des ligands triméthylphosphines (**III-A** et **III-B**), associés à un ligand carboné (Schéma III-8). Ces complexes de Co^{III} ont été synthétisés par une réaction d'addition oxydante et de C-H activation du thiosalicylaldéhyde ou de la *N*-benzylidène-1-naphthylamine sur le précurseur Co^IMe(PMe₃)₄. Après libération d'une molécule de méthane et d'une ou deux molécules de PMe₃, les complexes correspondants ont été obtenus avec de bons rendements. Ces complexes ont ensuite été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (RMN ¹H, ³¹P, ¹³C et infrarouge) et par cristallographie, montrant une géométrie octaédrique. Malgré la présence d'un hydrure, le complexe **III-A** reste stable à l'air pendant une semaine tandis que la stabilité à l'air du complexe **III-B** n'a pas été mentionnée.

¹⁴⁹ Q. Niu, H. Sun, X. Li, H.-F. Klein, U. Flörke, *Organometallics* **2013**, 32, 5235-5238.

¹⁵⁰ H. Zhou, H. Sun, S. Zhang, X. Li, *Organometallics* **2015**, 34, 1479-1486.

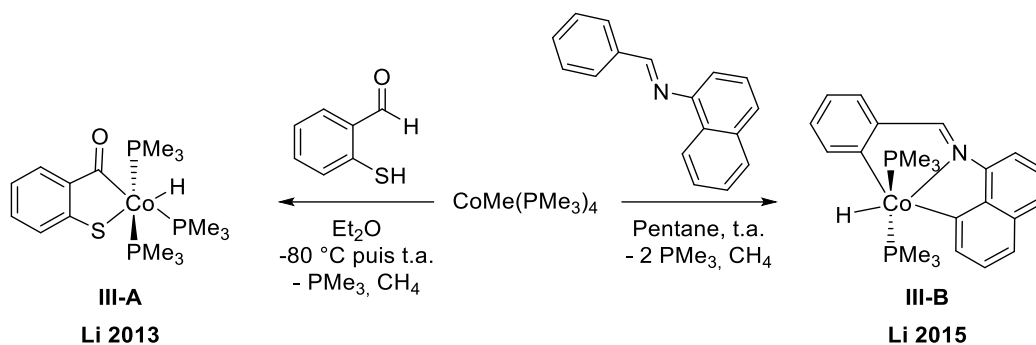


Schéma III-8 : Synthèse des complexes de Co^{III} définis III-A et III-B.

Ces complexes définis et caractérisés ont ensuite été utilisés en tant que catalyseur dans la réaction d'hydrosilylation de carbonyles (Schéma III-9). Après optimisation des conditions expérimentales, le groupe de Li a utilisé un léger excès de $\text{SiH}(\text{OEt})_3$ (1,1 à 1,2 équivalents) en tant que source de silane, dans une réaction chauffée entre 40 et 60 °C dans du THF. Les complexes III-A et III-B ont été employés avec une charge catalytique de 1 mol%, ce qui est relativement bas. Cette réaction a montré tolérer une grande gamme de substrats aldéhydes, cependant des rendements inférieurs ont été obtenus lors de l'application à des cétones, qui ont également nécessité une charge catalytique supérieure (5 mol%), lors de l'emploi du complexe III-B.

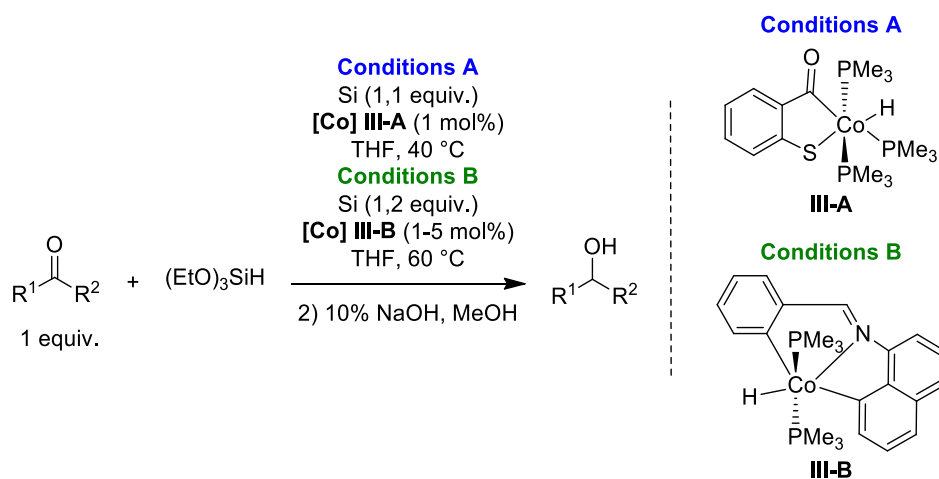


Schéma III-9 : Hydrosilylation de carbonyles catalysée par les complexes de Co^{III} III-A et III-B.

Li a proposé le cycle catalytique présenté sur le Schéma III-10. Après libération d'un site de coordination, la cétone peut se coordonner au centre métallique menant au complexe III-A1. Puis après insertion de la cétone dans la liaison cobalt-hydrure (III-A2), une métathèse de liaisons σ se produit permettant de libérer le produit silylé et de régénérer le catalyseur de départ III-A. Dans ce cycle catalytique, le cobalt conserve un degré d'oxydation de +III. Dans

son étude, aucune expérience n'indique avec certitude que le mécanisme ne peut pas être une combinaison d'étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice. Cette étude mécanistique ne semble donc pas très complète.

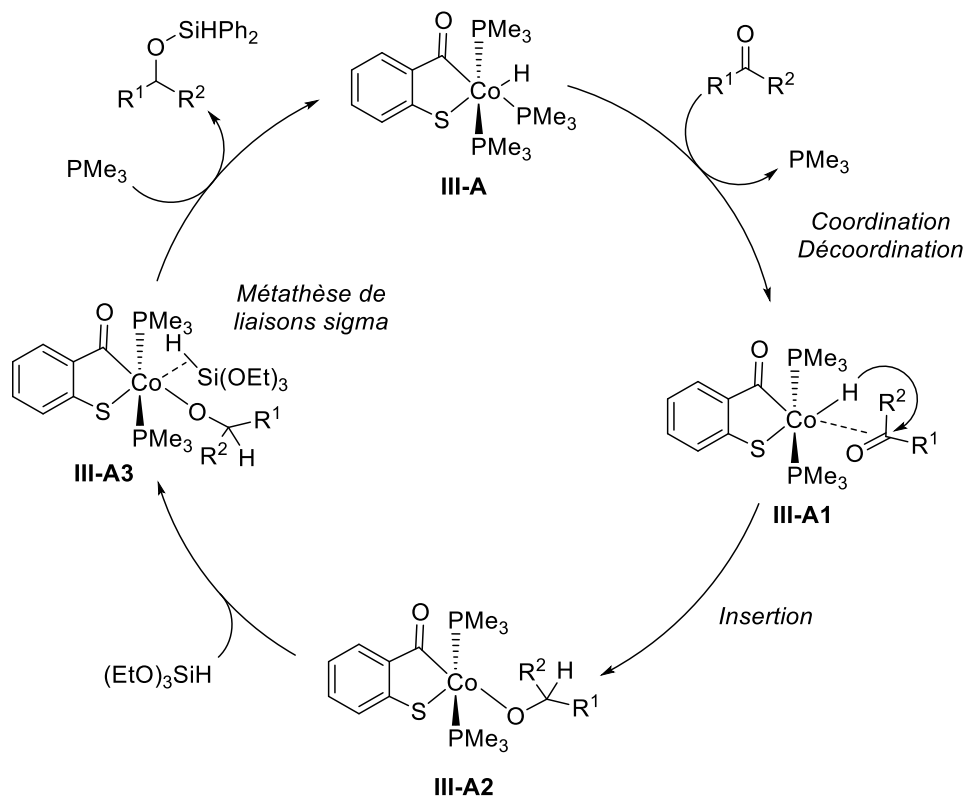


Schéma III-10 : Cycle catalytique proposé par Li pour l'hydrosilylation de carbonyles catalysée par le complexe III-A.

Par ailleurs, divers complexes de cobalt définis possédant des ligands phosphorés de type pinceur PRP ont également été décrits comme catalytiquement actifs dans l'hydrosilylation de carbonyles (Figure III-1).

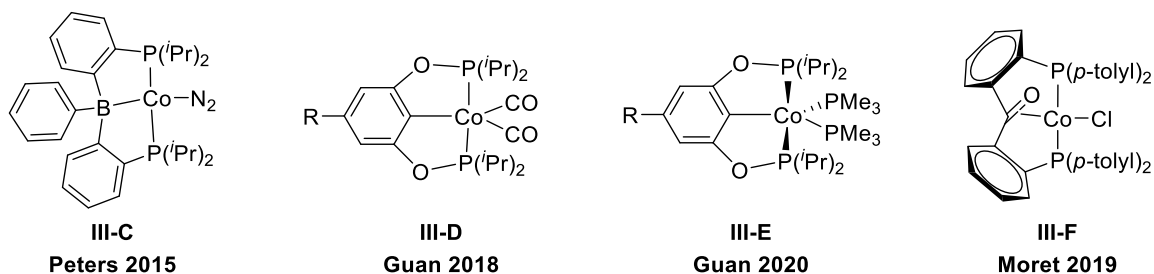


Figure III-1 : Complexes de cobalt définis possédant des ligands phosphorés de type pinceur catalytiquement actifs dans l'hydrosilylation de carbonyles.

Le groupe de Peters¹⁵¹ a synthétisé un complexe de Co⁰ (**III-C**) possédant un ligand bis(*o*-diisopropylphosphinophényl)phénylborane (DPB) (Schéma III-11, haut). Le complexe **III-C** a été obtenu avec un bon rendement après coordination du ligand DPB sur le précurseur CoCl₂, suivie d'une réduction par un amalgame de Na/Hg sous atmosphère contrôlée (N₂). Puis, le groupe de Moret¹⁵² a décrit la synthèse d'un complexe de Co^I (**III-F**) possédant un ligand pinceur PCP qui implique une voie de synthèse similaire (Schéma III-11, bas). Après coordination du ligand 2,2'-bis(*p*-méthyldiphénylphosphino)benzophénone (*p*^{Tol}dppb) sur le sel de CoCl₂, une réduction par une solution de sodium naphthalène a été réalisée afin d'obtenir le complexe **III-F**.

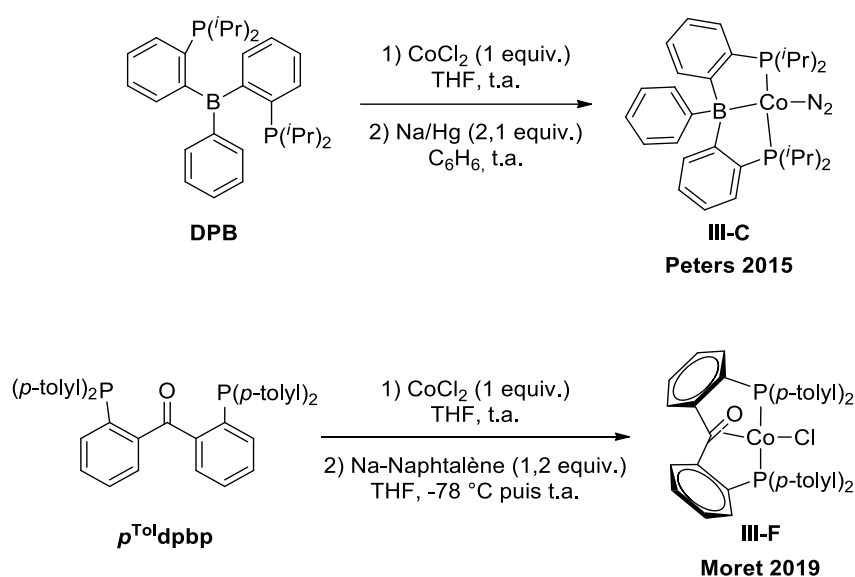


Schéma III-11 : Synthèse du complexe de Co⁰ **III-C** de Peters (haut) ; Synthèse du complexe de Co^I **III-F** de Moret (bas).

Les complexes de cobalt possédant un ligand pinceur POCOP (**III-D** et **III-E**), présentés par le groupe de Guan,¹⁵³ ont été obtenus par une réaction d'activation de liaison C-H (Schéma III-12). Le ligand pinceur POCOP a été mis en présence de Co₂(CO)₈ ou HCo(PMe₃)₄ permettant de former les complexes de Co^I **III-D** ou **III-E** avec de bons rendements. Des analogues ont également été synthétisés avec les substituants suivant R = NMe₂, OMe ou CO₂Me pour le complexe **III-D** et R = NMe₂ pour le complexe **III-E**. Il est important de souligner que ces

¹⁵¹ M. A. Nesbit, D. L. Suess, J. C. Peters, *Organometallics* **2015**, *34*, 4741-4752.

¹⁵² a) D. G. Verhoeven, M. A. Van Wiggen, J. Kwakernaak, M. Lutz, R. J. Klein Gebbink, M. E. Moret, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5163-5172 ; b) D. G. Verhoeven, J. Kwakernaak, M. A. Van Wiggen, M. Lutz, M. E. Moret, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 660-667.

¹⁵³ a) Y. Li, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2018**, *37*, 2147-2158 ; b) Y. Li, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2020**, *39*, 3721-3730.

complexes sont très sensibles à l'air, à l'humidité et à la température car ils nécessitent d'être stockés à -30 °C.

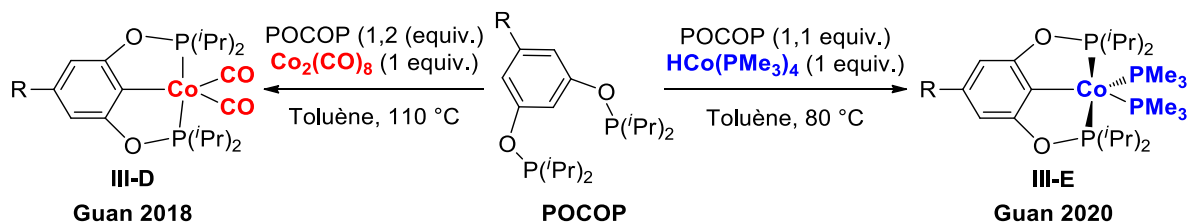
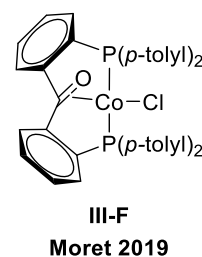
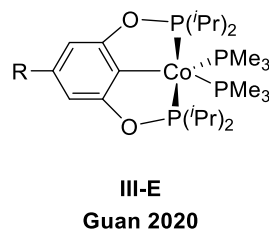
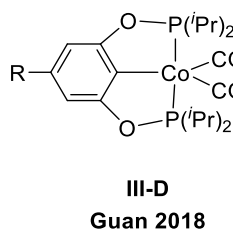
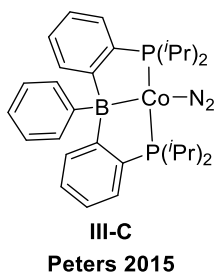
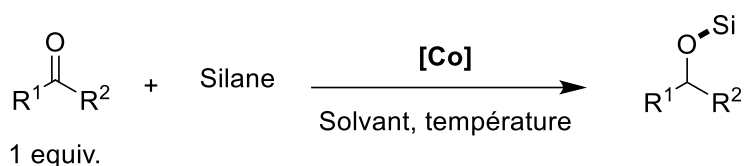


Schéma III-12 : Synthèse des complexes de Co' III-D et III-E.

Une fois ces divers complexes de cobalt synthétisés, leur activité catalytique a été étudiée dans la réaction d'hydrosilylation de carbonyles. D'abord, cette réaction d'hydrosilylation a été appliquée à des aldéhydes. Après optimisation des conditions expérimentales employant chacun des complexes (Tableau III-1), il a été déterminé que seulement 1 mol% de catalyseur était nécessaire. Dans le cas du complexe III-E, il a même été possible de diminuer la charge catalytique à 0,5 mol%. Ces conditions optimales n'ont pu être appliquées qu'à des dérivés du benzaldéhydes possédant divers substituants ainsi que des aldéhydes aliphatiques. Dans le cas du complexe III-C, décrit par Peters, la réaction d'hydrosilylation a bien été tolérée sur ces dérivés et a également fonctionné avec la benzophénone, la 3,3-diméthyl-2-butanone et l'acétophénone. La réaction semble néanmoins sensible à l'encombrement stérique. En ce qui concerne les complexes III-D et III-E décrits par Guan, il est important que lors de la catalyse le complexe III-D soit dans un Schlenk ouvert sous argon, autrement les ligands CO ne peuvent pas être libérés ayant pour conséquence d'inhiber la réaction. Par ailleurs, cette réaction n'a montré tolérer que des dérivés du benzaldéhyde. En effet, l'hydrosilylation du cyclohexanecarboxaldéhyde a été très lente alors que la réaction avec le pyrrole-2-carboxaldéhyde, l'heptanal ou encore l'acétophénone a été inexistante. Par comparaison, l'emploi du complexe III-E n'a pas nécessité d'avoir un système ouvert et la réaction a toléré une plus grande gamme de dérivés aldéhydes aliphatiques et hétérocycliques. En revanche, un faible rendement de 10% a été obtenu lors de l'hydrosilylation de l'acétophénone. Enfin, le complexe III-F décrit par Moret, n'a démontré son efficacité que dans l'hydrosilylation de l'acétophénone.

Tableau III-1 : Conditions expérimentales optimales dans la réaction d'hydrosilylation de carbonyles catalysée par les complexes de cobalt définis possédant des ligands phosphorés.



Complexe	(mol%)	Carbonyle	Silane (Equiv.)	Solvant	T (°C)
III-C Peters 2015 ^a	1	Aldéhydes/Cétones	Ph ₂ SiH ₂ (1)	C ₆ D ₆	25
III-D Guan 2018 ^b	1	Aldéhydes	SiH(OEt) ₃ (1,1)	THF	50
III-E Guan 2020 ^b	0,5	Aldéhydes	SiH(OEt) ₃ (1,2)	C ₆ D ₆	50
III-F Moret 2019 ^a	1	Acétophénone	PhSiH ₃ (1,1)	THF	25

^aStabilité non précisée mais très probablement sensible à l'air et à l'humidité. ^bComplexes très sensibles à l'air, à l'humidité et à la température.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de cette réaction d'hydrosilylation, les groupes de Peters et de Guan ont fait des études mécanistiques. Les deux complexes **III-C** et **III-E** sont à bas degré d'oxydation et peuvent donc réaliser un cycle catalytique impliquant des étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice. Dans les deux cas, les auteurs ont proposé ce type de mécanisme.

Peters a proposé le cycle catalytique présenté sur le Schéma III-13. La première étape consiste à introduire le silane par une addition oxydante menant à la formation du complexe **III-C1**. Le carbonyle est ensuite coordonné sur le Co^{II}, puis une insertion de celui-ci dans la liaison cobalt-silane se produit formant l'intermédiaire borohydridosiloxy-alkyle **III-C2**, observé par spectroscopie, ce qui a permis de suggérer ce chemin réactionnel. Enfin le produit silylé est

obtenu après une élimination réductrice, permettant également de régénérer le complexe initial **III-C**, après coordination d'une molécule d'azote sur celui-ci.

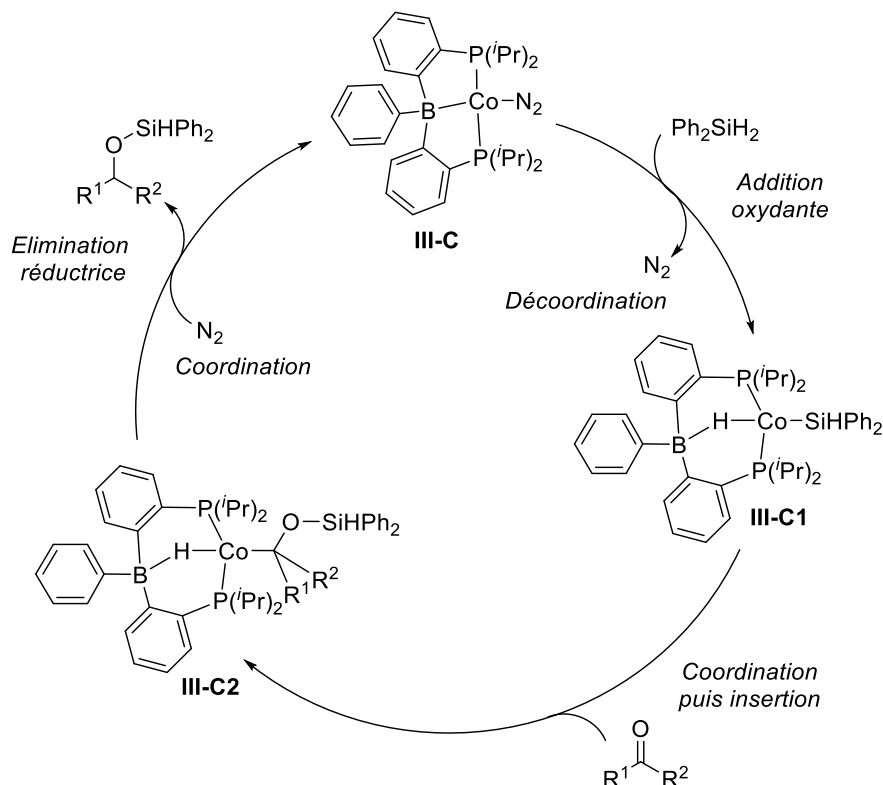


Schéma III-13 : Cycle catalytique proposé par Peters pour l'hydrosilylation de carbonyles catalysée par le complexe de Co⁰ III-C.

Guan, quant à lui, a proposé un mécanisme relativement similaire. Lors de son étude mécanistique, il a réalisé une réaction stœchiométrique entre le silane et le complexe **III-E** permettant d'isoler le produit d'addition oxydante **III-E1**. Ce produit est un complexe de cobalt au degré d'oxydation +III (Figure III-2). Cet intermédiaire suggère très probablement un mécanisme impliquant des intermédiaires de Co^I/Co^{III}.

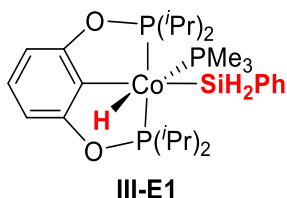


Figure III-2 : Produit de l'addition oxydante de PhSiH₃ sur le complexe III-E.

Le cycle catalytique proposé est présenté sur le Schéma III-14 ci-dessous. D'abord, le complexe **III-E** libère un ligand PMe₃, suivi d'une addition oxydante du silane pour former le complexe de Co^{III} **III-E1'** précédemment décrit. Après décoordination d'un ligand PMe₃, le carbonyle peut

se coordiner au centre métallique formant l'intermédiaire **III-E3**. Puis, après insertion, un intermédiaire alcoxy **III-E4** est obtenu. Enfin, une élimination réductrice permet d'obtenir le produit silylé et après coordination d'un ligand PMe_3 , le complexe de départ **III-E** est régénéré.

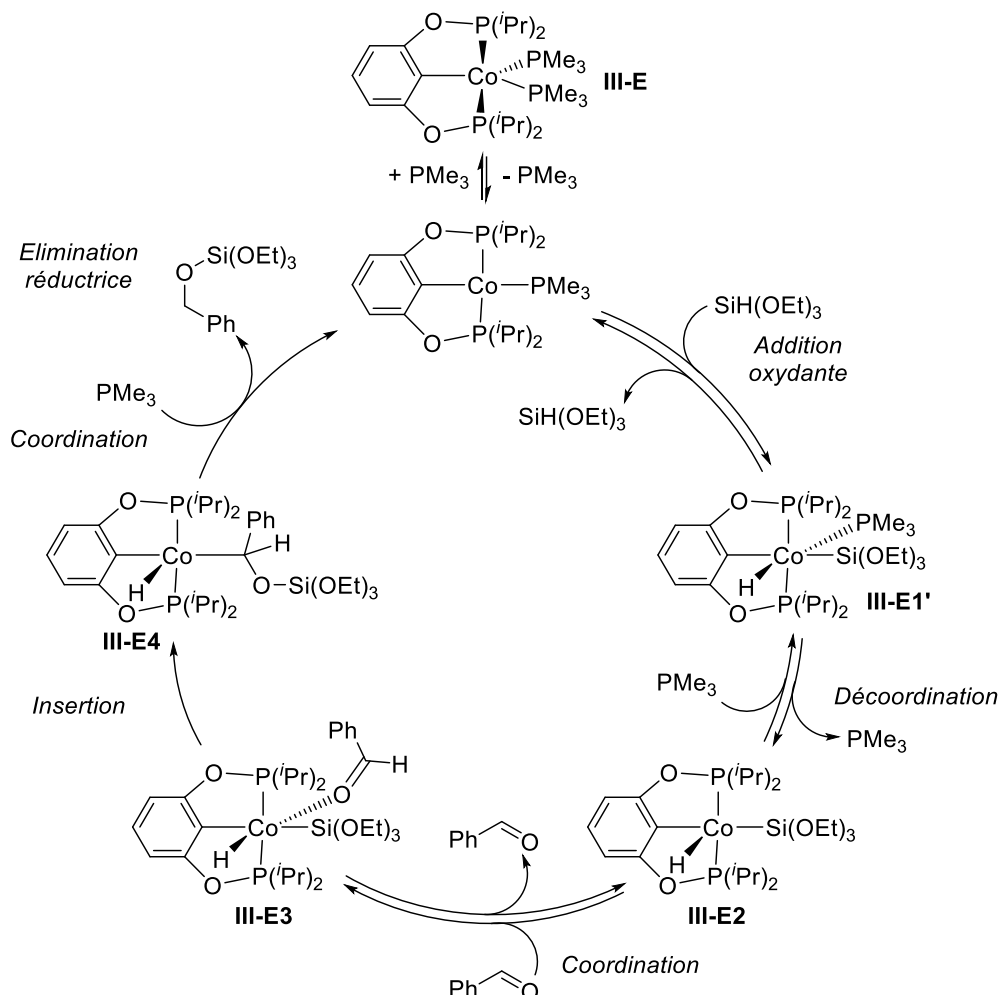


Schéma III-14 : Cycle catalytique proposé par Guan pour l'hydrosilylation d'aldéhydes catalysée par le complexe de Co' III-E.

En conclusion, différents complexes possédant des ligands phosphorés variés ont été synthétisés et employés dans l'hydrosilylation de carbonyles. Exceptés les complexes **III-A** et **III-B** décrits par Li, ces complexes sont à bas degré d'oxydation et sont donc sensibles à l'air et à l'humidité. Leur synthèse nécessite donc des conditions inertes. En ce qui concerne l'activité catalytique de ces complexes, dans l'ensemble une charge catalytique de seulement 1 mol% a été employé. Le complexe **III-E** a même pu être utilisé à 0,5 mol%. De plus, un léger excès de silane a généralement été employé afin de favoriser la formation du produit silylé. Ces

réactions ont également souvent été chauffées à 50 °C, sauf dans le cas des conditions employant les complexes **III-C** et **III-F** qui ont été réalisées à température ambiante. Par ailleurs, tous ces catalyseurs sont bien actifs dans l'hydrosilylation de dérivés aldéhydes. Cependant, concernant l'hydrosilylation de cétones, seuls les complexes **III-A**, **III-B** et **III-C** sont catalytiquement actifs dans cette réaction. Des rendements modérés ont été obtenus et peu de dérivés ont été testés. Le complexe **III-F** n'a quant à lui démontré son efficacité que sur l'acétophénone. Il y a donc une grande limitation en termes de tolérance des substrats car seuls les aldéhydes ont été très bien tolérés. Finalement, en ce qui concerne les études mécanistiques, deux chemins mécanistiques sont possibles. Li a proposé que le complexe **III-A** conserve le même degré d'oxydation au cours du cycle catalytique et ainsi que l'étape clé soit une métathèse de liaisons σ . Cependant, peu d'expériences étayent cette proposition mécanistique. Des expériences complémentaires seraient donc nécessaires afin de confirmer ce mécanisme. Les groupes de Peters et Guan ont proposé un cycle catalytique passant par des étapes clés d'addition oxydante et d'élimination réductrice, ayant pour conséquence de changer le degré d'oxydation du centre métallique de plus ou moins deux unités au cours du cycle catalytique. Cette proposition mécanistique semble cohérente avec le fait que ces complexes aient un bas degré d'oxydation.

1.2.3. Complexes de cobalt possédant des ligands azotés

Dans un troisième temps, des complexes définis possédant des ligands azotés ont été décrits comme catalysant l'hydrosilylation de carbonyles (Figure III-3). Ces complexes sont tous des complexes de Co^{II} possédant des ligands tridentes NNN, excepté le complexe **III-J** décrit par Matsubara qui possède deux ligands NNO.

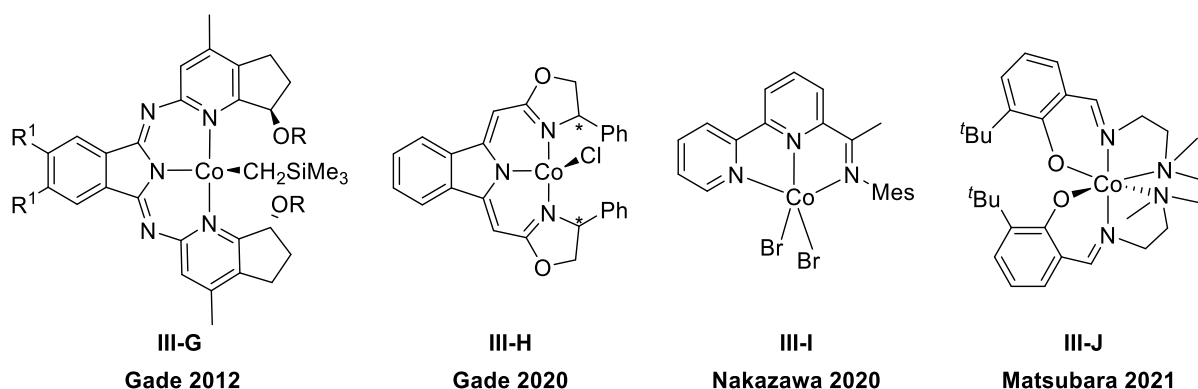


Figure III-3 : Complexes de cobalt définis possédant des ligands azotés catalytiquement actifs dans l'hydrosilylation de carbonyles.

D'abord, le groupe de Gade¹⁵⁴ a synthétisé deux séries de complexes relativement similaires avec un ligand possédant un corps isoindoline (**III-G** et **III-H**). Ces ligands pinceurs NNN se différencient par la nature de leurs substituants cyclopentenopyridine ou oxazoline (Schéma III-15). Afin d'obtenir l'énantiomère souhaité, de nombreuses étapes de synthèse du ligand ont été nécessaires, comme par exemple une synthèse enzymatique asymétrique. De plus, il est nécessaire d'obtenir le bon énantiomère avec un bon excès énantiomérique, dans le but de réaliser une catalyse asymétrique efficace. Les ligands 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindoline (BPI) et bis(oxazolinylméthylidène)-isoindolate (^{Ph}boxmi-H) ont finalement été obtenus après de multiples étapes. Le complexe **III-G** a été obtenu en utilisant le précurseur de cobalt $\text{Co}(\text{py})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ *via* une réaction d'échange de ligand impliquant une déprotonation.¹⁵⁵ Différents complexes ont été synthétisés avec des substituants de natures différentes ($\text{R} = \text{Me}$, Et , MOM , Bn ou ^tBu et $\text{R}' = \text{H}$, Me ou Ph). Une réaction de coordination entre le ligand (^{Ph}boxmi-H) et le précurseur $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a permis d'obtenir le complexe **III-H1**. Un analogue chloré a également été synthétisé. Le ligand (^{Ph}boxmi-H) a d'abord été déprotoné en présence de diisopropylamide de lithium (LDA), pour ensuite réagir avec le sel de CoCl_2 qui a mené à la formation du complexe souhaité **III-H**. Il est important de relever que ces complexes sont très sensibles à l'air et l'humidité ainsi qu'à la température. Ils tendent à se dégrader relativement rapidement dans le temps.

¹⁵⁴ a) D. C. Sauer, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12948-12958 ; b) C. K. Blasius, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2335-2342.

¹⁵⁵ D. Zhu, F. F. Janssen, P. H. Budzelaar, *Organometallics* **2010**, *29*, 1897-1908.

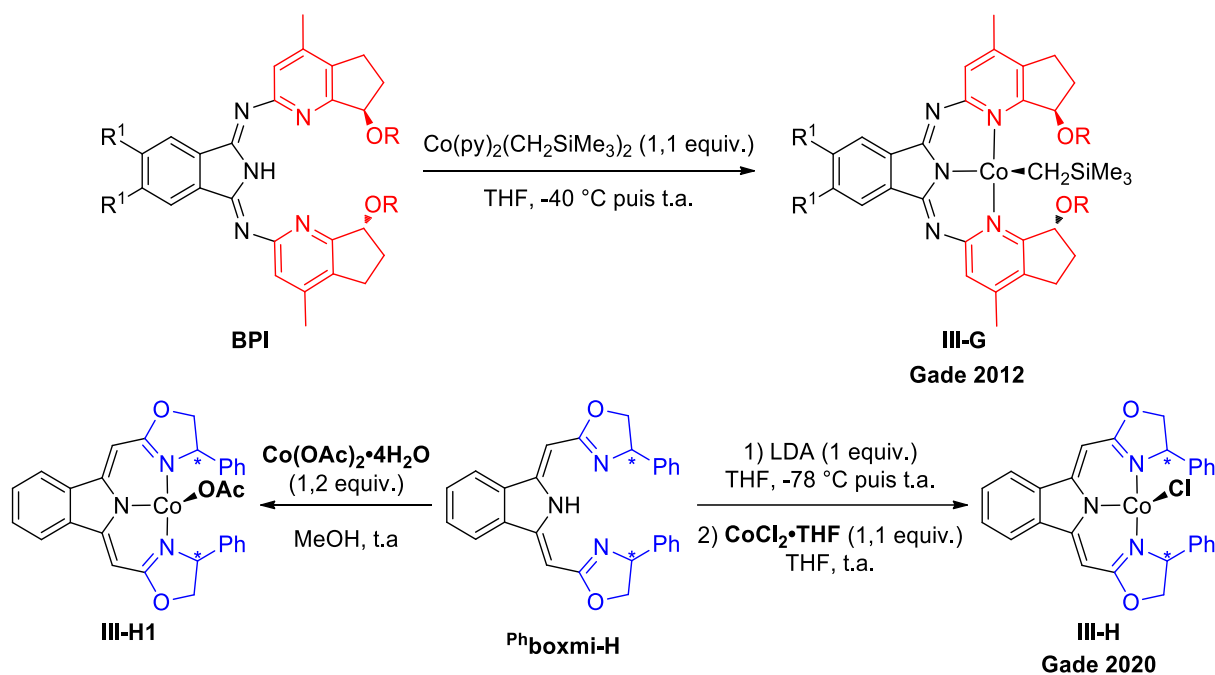


Schéma III-15 : Synthèse des complexes de Co^{II} III-G, III-H et III-H1 de Gade.

Le groupe de Nakazawa¹⁵⁶ a préparé un complexe de Co^{II} possédant également un ligand pinceur NNN (Schéma III-16, haut). Ce ligand iminobipyridine a été coordonné sur le précurseur CoBr₂ afin de produire le complexe III-I correspondant. Un analogue possédant un substituant CF₃ à la place du CH₃ a également été synthétisé. La stabilité de ces complexes n'a pas été précisée mais il est possible d'envisager une bonne stabilité à l'air sous forme solide. Enfin, Mastubara¹⁵⁷ a décrit un complexe de cobalt avec deux ligands tridentes NNO, la phénoxyimine (Schéma III-16, bas). Le ligand a d'abord été déprotoné en présence de NaH avant de réagir avec le sel de CoCl₂ et permettre la formation du complexe III-J, obtenu avec un rendement modéré. Un analogue a été synthétisé avec un motif pyridine à la place du substituant NMe₂. Leur stabilité a été étudiée montrant que ces complexes sont stables à l'air sous forme solide, néanmoins ils restent sensibles à l'oxydation en solution.

¹⁵⁶ K. Kobayashi, D. Taguchi, T. Moriuchi, H. Nakazawa, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 736-739.

¹⁵⁷ K. Mastubara, T. Mitsuyama, S. Shin, M. Hori, R. Ishikawa, Y. Koga, *Organometallics* **2021**, *40*, 1379-1387.

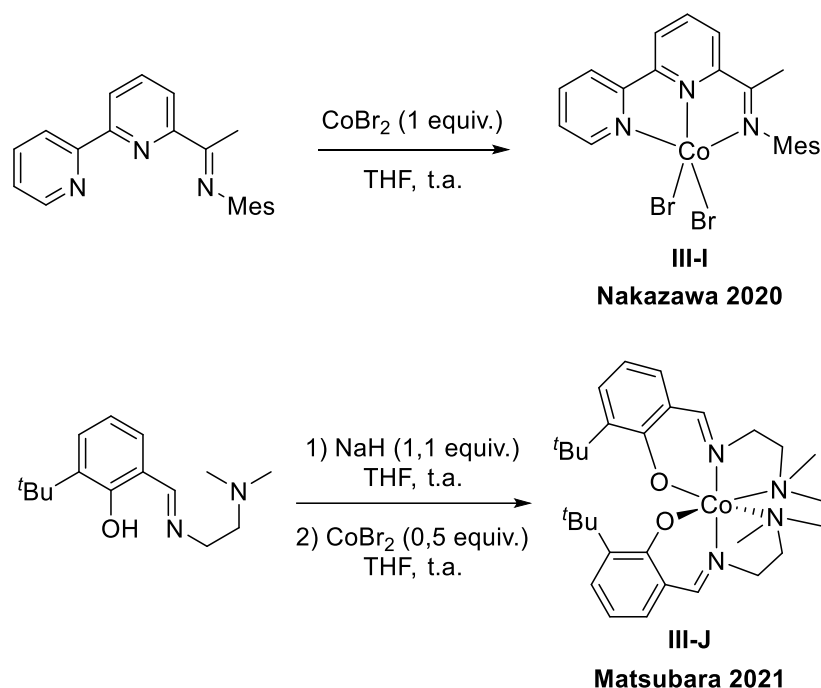
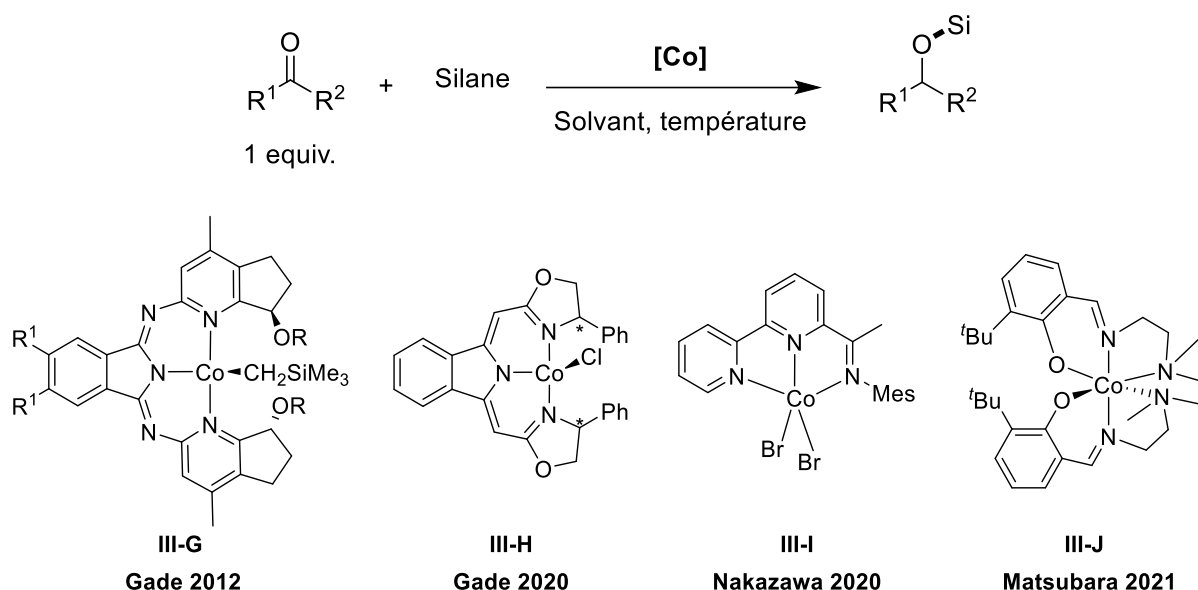


Schéma III-16 : Synthèse des complexes de Co^{II} III-I de Nakazawa et III-J de Matsubara (bas).

Ces complexes de cobalt ont ensuite été employés dans l'hydrosilylation de carbonyles. Les conditions réactionnelles optimales sont présentées dans le Tableau III-2. Les complexes **III-G**, **III-H** et **III-H1**, décrits par Gade, sont catalytiquement actifs dans l'hydrosilylation asymétrique de l'acétophénone. Ces réactions employaient deux équivalents de $\text{SiHMe}(\text{OEt})_2$. Lors de l'utilisation du complexe **III-G** (3 mol%), de très bons rendements et excès énantiomériques ont été obtenus. Il a été observé que le changement de substituant sur le motif phényle (R^1) a eu peu d'influence sur le rendement et la stéréosélectivité. Cependant, l'augmentation de l'encombrement stérique sur la fonction éther (R) a eu comme conséquence de diminuer la stéréosélectivité de la réaction et a favorisé la décomposition du catalyseur, ainsi que la formation de produits de décomposition. Cette réaction d'hydrosilylation a été appliquée à plusieurs dérivés d'acétophénone montrant une bonne tolérance envers des groupements tant électroattracteurs qu'électrodonneurs. Cependant, lors de substitutions en position *ortho*, une diminution drastique du rendement a été observée, démontrant une sensibilité à l'encombrement stérique. Dans le cas des complexes **III-H** et **III-H1**, une charge catalytique supérieure de 10 mol% a été nécessaire. Un meilleur rendement en produit silylé a été obtenu lors de l'utilisation du complexe **III-H**. Cependant, l'emploi d'un agent activant, le $(4\text{-F-Bn})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$, était indispensable afin d'activer le complexe **III-H** et de réaliser la réaction

à température ambiante. Autrement, il était nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à 65 °C. Seul l'hydrosilylation de l'acétophénone a été réalisée avec le complexe **III-H** (rendement 89%, 74% ee). Le groupe de Nakazawa a également réalisé uniquement l'hydrosilylation de l'acétophénone en utilisant cette fois une charge catalytique très faible de 0,1 mol% du complexe **III-I** sans solvant et avec une quantité stœchiométrique de Ph_2SiH_2 . Cependant, le complexe **III-I** a nécessité d'être activé par NaBHET_3 (1 mol%). Enfin, le complexe de **III-J** a d'abord démontré une très bonne activité catalytique dans l'hydrosilylation de dérivés du benzaldéhyde. Cette réaction a nécessité 3 mol% de complexe **III-J** avec 3 équivalents de PhMeSiH_2 à 40 °C. Le complexe possédant le ligand avec le motif NMe_2 a montré une activité catalytique supérieure à celui possédant le motif pyridine. Une liaison cobalt-pyridine plus forte pourrait expliquer cette réactivité. Cette même réaction a ensuite été appliquée à des acétophénones substituées nécessitant une température de réaction de 60 °C. Cette réaction a montré bien tolérer de nombreux groupements fonctionnels mais semble également sensible à l'encombrement stérique. Seul un exemple de cétone aliphatique a été présenté avec un rendement modéré.

Tableau III-2 : Conditions expérimentales optimales dans la réaction d'hydrosilylation de carbonyles catalysée par les complexes de cobalt définis possédant des ligands azotés.



Complexe	(mol%)	Carbonyle	Silane (Equiv.)	Solvant	T (°C)
III-G Gade 2012 ^a	2,5	Cétones <i>Enantiosélectif</i>	SiHMe(OEt) ₂ (2)	THF	25
III-H Gade 2020 ^a	10	Acétophénone <i>Enantiosélectif</i>	SiHMe(OEt) ₂ (2)	Et ₂ O	25
III-I Nakazawa 2020 ^b	0,1 ^d	Acétophénone	Ph ₂ SiH ₂ (1)	/	25
III-J Matsubara 2021 ^c	3	Aldéhydes/Cétone	PhMeSiH ₂ (3)	CH ₂ Cl ₂ ou Toluène	40/60

^aComplexes très sensibles à l'air, à l'humidité et à la température. ^bStabilité non précisée mais probablement stable à l'air sous forme solide. ^cComplexe stable à l'air sous forme solide. ^dAjout de NaBHET₃ (1 mol%).

Lors de ces travaux, seuls les groupes de Nakazawa et Matsubara ont réalisé des études mécanistiques. D'abord, le groupe de Nakazawa a proposé un cycle catalytique impliquant des étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice comme étapes clés (Schéma III-17). Etant donné que le complexe de départ **III-I** est un complexe de Co^{II}, une première étape de réduction du complexe est nécessaire afin de pouvoir réaliser les étapes clés du cycle catalytique. La première étape consiste à former un intermédiaire, [Co^{II}]-H₂, à partir du complexe **III-I** en présence de NaBHET₃. Puis, une étape d'élimination réductrice d'une molécule d'hydrogène permet la formation de l'espèce active de cobalt [Co]^{*} au degré

d'oxydation zéro. L'addition oxydante du silane est ensuite réalisée, suivie de la coordination du carbonyle. Après insertion du carbonyle dans la liaison cobalt-hydrure, une élimination réductrice permet d'obtenir le produit silylé et de régénérer le catalyseur.

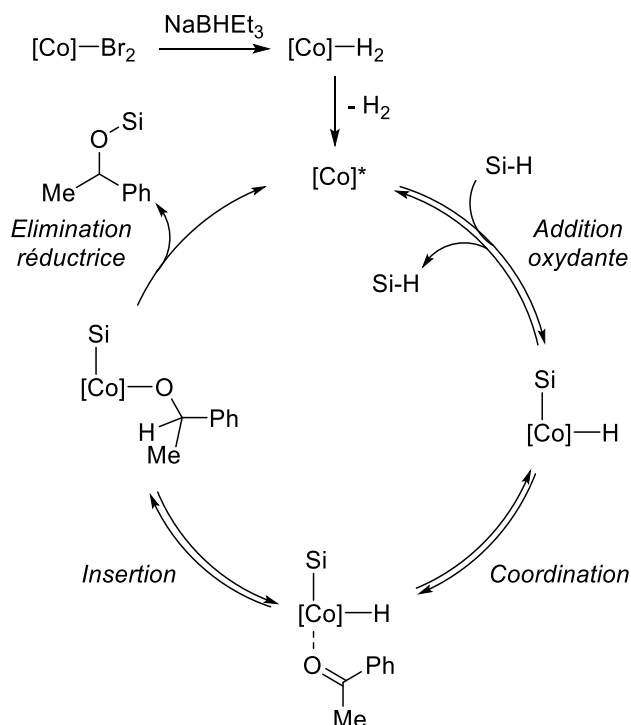


Schéma III-17 : Cycle catalytique proposé par Nakazawa pour l'hydrosilylation de l'acétophénone catalysée par le complexe de Co^{III} .

Mastubara, quant à lui, a proposé un cycle catalytique impliquant une métathèse de liaisons σ comme étape clé du cycle catalytique, impliquant que le catalyseur conserve le même degré d'oxydation au cours du cycle catalytique. N'ayant pas de structure cristallographique de l'espèce catalytiquement active, Mastubara a démontré de manière indirecte que cette espèce était un hydrure de cobalt. Cette expérience consistait à rajouter de l'eau à un mélange de complexe et de silane. L'eau a réagi pour former de nouvelles espèces paramagnétiques ainsi que de l'hydrogène, confirmant une très probable espèce hydrure de cobalt. Le cycle catalytique proposé pour l'hydrosilylation d'aldéhydes impliquant le complexe activé hydrure de cobalt est le suivant (Schéma III-18). D'abord, le carbonyle se coordine au centre métallique, puis, ce dernier s'insère dans la liaison cobalt-hydrure permettant l'obtention d'un complexe alcoxy intermédiaire. Le silane entre ensuite dans la sphère de coordination, permettant de réaliser la métathèse de liaisons σ et ainsi d'obtenir le produit silylé et de régénérer le complexe hydrure de cobalt.

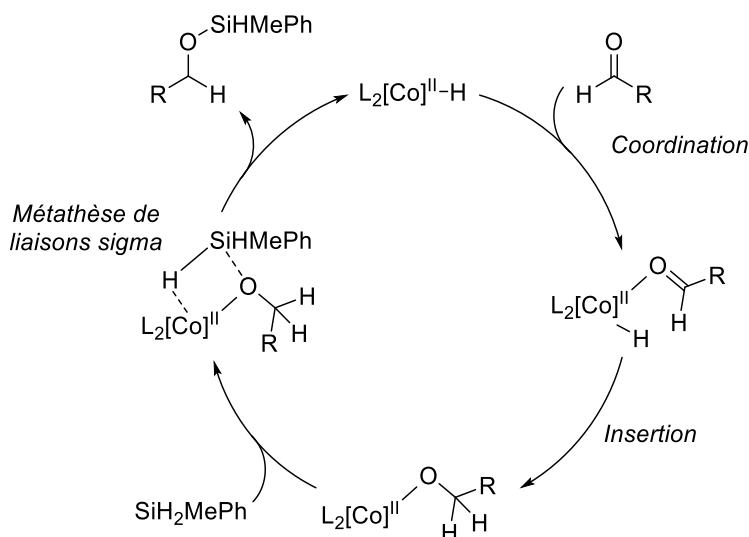


Schéma III-18 : Cycle catalytique proposé par Mastubara pour l'hydrosilylation de l'aldéhyde catalysée par le complexe de Co^{II} III-J.

En conclusion, différents complexes possédant des ligands azotés tridentes de natures différentes ont été synthétisés et utilisés pour l'hydrosilylation de carbonyles. Les complexes **III-G** et **III-H**, décrits par Gade, ont démontré leur activité en tant que catalyseurs énantiosélectifs dans l'hydrosilylation de cétones. Le complexe **III-G** a été appliqué sur divers substrats montrant une tolérance envers de nombreux groupes fonctionnels alors que le complexe **III-H** n'a montré son efficacité que dans l'hydrosilylation de l'acétophénone. De plus, la synthèse de ces ligands était relativement compliquée pour produire des complexes très sensibles à l'air, l'humidité et la température. La préparation du catalyseur est donc une grande limitation dans cette méthodologie. De plus, l'applicabilité de cette procédure est aussi limitée en nombre de substrats car seuls des dérivés acétophénones ont été employés. De plus, aucune étude mécanistique n'a été réalisée. En ce qui concerne les travaux de Nakazawa, le complexe **III-I** est relativement simple à préparer, et les conditions d'hydrosilylation sont très intéressantes car seulement 0,1 mol% de catalyseur est employé. Cependant, l'étude n'a été menée que sur un seul substrat, l'acétophénone. Il serait intéressant de connaître le champ d'application de cette méthodologie à d'autres dérivés carbonyles. Une étude mécanistique a été réalisée montrant l'implication des étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice. Ces étapes indiquent que le complexe **III-I** requière une préactivation par $NaBHET_3$. Enfin le complexe **III-J** décrit par Mastubara a démontré être un bon catalyseur tant dans l'hydrosilylation d'aldéhydes que de cétones. Un excès de silane était néanmoins

nécessaire à cette catalyse. Par ailleurs, une étude mécanistique a été réalisée montrant que le complexe conserve le même degré d'oxydation au cours du cycle catalytique et que l'étape clé est une métathèse de liaisons σ .

1.3. Les enjeux et objectifs

Nous venons d'évoquer le fait que la réaction d'hydrofonctionnalisation et plus particulièrement la réaction d'hydrosilylation est une réaction très puissante. En effet, elle possède de nombreux avantages tels que d'être économe en atome et donc ne pas ou très peu produire de déchet. Cette réaction permet également en une seule étape de réduire la fonction carbonyle et de former l'alcool protégé, ce qui est avantageux dans des synthèses multi-étapes.

Nous venons également d'examiner différents complexes de cobalt permettant de catalyser l'hydrosilylation de carbonyles. D'abord, les catalyseurs impliquant des sels de cobalt et ligands libres ont majoritairement montré une simplicité de manipulation liée à leur stabilité à l'air, excepté pour les complexes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. De plus, peu d'études mécanistiques ont été réalisées, pouvant s'expliquer par le fait que la nature du système catalytique actif reste inconnue. Ce problème est lié au fait que les complexes ne soient pas préformés avant d'être employés en catalyse. Des études plus approfondies de caractérisation des complexes et des mécanismes seraient nécessaires afin de mieux comprendre les cycles catalytiques impliqués dans ces réactions. Ensuite, des complexes définis possédant des ligands phosphorés puis azotés ont été utilisés dans l'hydrosilylation de carbonyles. Les complexes de Co^{III} et Co^{II} ont montré être stables à l'air sous forme solide alors que les complexes de cobalt à bas degré d'oxydation étaient sensibles à l'air, à l'humidité et même parfois à la température. Leur synthèse nécessitait donc des conditions inertes strictes. De plus, la synthèse de certains ligands, notamment des ligands chiraux, peut s'avérer longue et compliquée. En ce qui concerne l'activité catalytique de ces complexes, une charge catalytique inférieure à 5 mol% était généralement suffisante, excepté dans le cas du complexe **III-H** où 10 mol% de complexe était requis. Généralement, un excès de silane était employé ce qui va à l'encontre du principe d'économie d'atome. De plus, une partie des réactions était chauffée entre 40 et 60 °C. Ces conditions avaient pour but de maximiser le rendement en produit silylé au détriment d'une chimie plus éco-responsable. De plus, en termes de tolérance de substrats, les réactions

d'hydrosilylation catalysées par ces complexes de cobalt ont montré une bonne tolérance d'une grande variété d'aldéhydes. Cependant, seuls quelques complexes ont montré une bonne activité catalytique vis-à-vis des cétones. Une grande limitation en termes de substrats a donc été observée. Par ailleurs, seuls quelques études mécanistiques ont été réalisées montrant deux chemins mécanistiques possibles. D'une part l'étape clé du mécanisme peut être une métathèse de liaisons σ , d'autre part, le cycle catalytique peut avoir deux étapes clés d'addition oxydante et d'élimination réductrice.

Cette étude bibliographique a montré que l'hydrosilylation de carbonyles catalysée au cobalt était réalisée par des complexes possédant des ligands phosphorés ou azotés majoritairement tridentes. Seul le complexe **III-A** décrit par Li, possédant un ligand bidentate de type *S,C* est actif en hydrosilylation. L'objectif de ce projet est donc de combiner les motifs phosphore et azote *via* des ligands bidentes afin d'observer l'effet de leur combinaison sur l'activité catalytique en hydrosilylation. Les complexes précédemment synthétisés dans le chapitre 2, possédant des ligands bidentes phosphinoquinoline et phosphinophénylpyridine vont ainsi être testés dans l'hydrosilylation de carbonyles. Les objectifs de cette catalyse sont d'être le plus économe en atome possible, d'utiliser une faible charge catalytique, d'être économe en énergie dans un solvant éco-compatible. La finalité de ce projet serait de réaliser une étude mécanistique afin de proposer un cycle catalytique pour cette réaction d'hydrosilylation.

2. Etude méthodologique de l'hydrosilylation de carbonyles

Comme présenté dans le chapitre précédent (Chapitre 2), l'objectif de cette étude est de trouver une application en catalyse aux complexes de cobalt préalablement synthétisés et caractérisés. Pour cela, une étude de réactivité a été réalisée afin de tester l'activité catalytique de ces complexes dans diverses réactions telles que les couplages croisés réducteurs, le transfert d'hydrogène ou encore l'hydrosilylation d'alcènes ou de carbonyles. Cette étude préliminaire a mis en évidence qu'1 mol% du complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ permettait de catalyser l'hydrosilylation de l'acétophénone en présence d'un équivalent de diphénylsilane à reflux. C'est pourquoi une étude méthodologique de l'hydrosilylation de carbonyles a été développée en utilisant l'acétophénone (III-1) en tant que substrat modèle en présence de diphénylsilane représentant la source de silane (Schéma III-19). Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales. Les rendements ont été déterminés par spectroscopie RMN ^1H en utilisant le 1,3,5-triméthoxybenzène en tant qu'étalon interne.

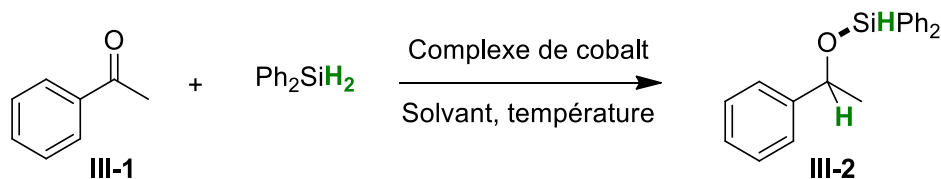


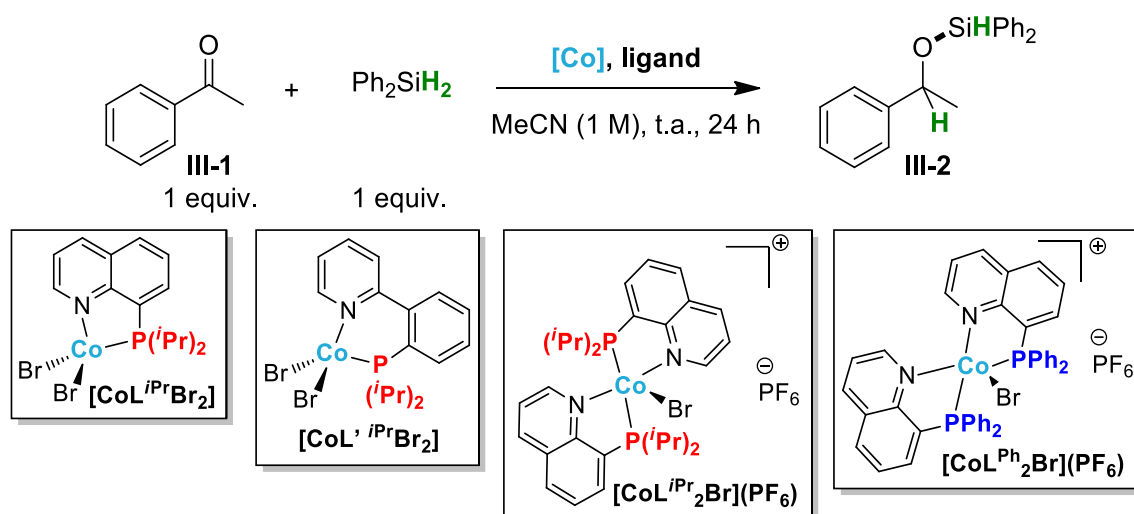
Schéma III-19 : Réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone avec Ph₂SiH₂ catalysée au cobalt.

2.1. Influence de la nature et de la quantité du système catalytique

Dans un premier temps, l'influence du système catalytique a été étudiée (Tableau III-3). D'abord, les complexes coordonnés avec le ligand 8-(diisopropylphosphino)quinoline ($\text{L}^{i\text{Pr}}$) et (diisopropylphosphino)phénylpyridine ($\text{L}'^{i\text{Pr}}$) ont démontré une bonne activité catalytique dans la réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone. Les complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, $[\text{CoL}'^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ ont respectivement donné 61%, 46% et 78% de rendement en produit silylé III-2 (Entrées 1 à 3). Cependant, le complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$, dont le ligand est la diphénylphosphinoquinoline (L^{Ph}), n'a montré aucune activité dans l'hydrosilylation de l'acétophénone (Entrée 4), comme l'emploi du simple sel de CoBr_2 sans ligand (Entrée 5). Seuls les réactifs n'ayant pas réagi ont été observés. De plus, divers systèmes catalytiques employant CoBr_2 avec différents ligands tels que la bipyridine, la phénanthroline ou encore la

triphénylphosphine ont été expérimentés. Néanmoins, ces systèmes catalytiques n'ont pas permis d'obtenir un rendement en produit silylé supérieur à 38% (Entrées 6 à 10). Enfin, CoBr_2 en présence du ligand L^{iPr} (1 ou 2 mol%) sans préformation du complexe correspondant a été testé donnant un rendement très faible de produit silylé **III-2** (27% et 24%, Entrée 11 et 12). Il est donc essentiel de synthétiser le complexe afin d'utiliser sa forme définie dans la réaction catalytique.

Tableau III-3 : Optimisation du système catalytique.

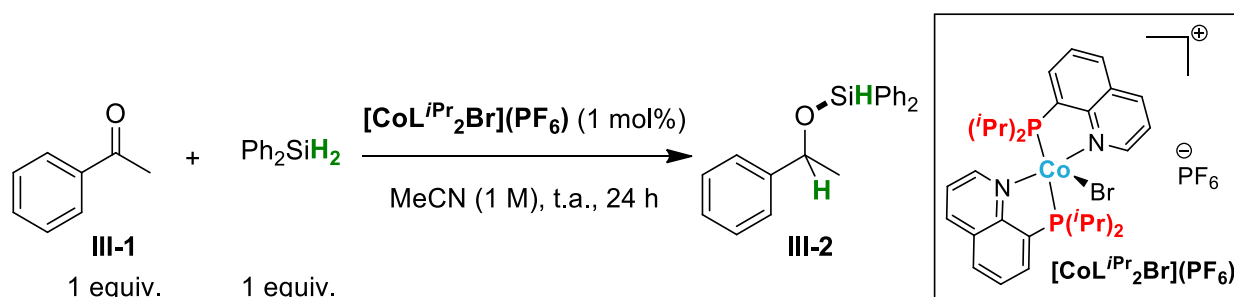


Entrée	[Co]	Ligand	III-2 (%) ^a	III-1 (%) ^a
1	$[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ 1 mol%	/	61	39
2	$[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ 1 mol%	/	46	54
3	$[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ 1 mol%	/	78	22
4	$[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ 1 mol%	/	0	100
5	CoBr_2 1 mol%	/	0	100
6	CoBr_2 1 mol%	Bipy 1 mol%	7	93
7	CoBr_2 1 mol%	Phen 1 mol%	9	85
8	CoBr_2 1 mol%	PPh_3 1 mol%	20	77
9	CoBr_2 1 mol%	PCy_3 1 mol%	38	62
10	CoBr_2 1 mol%	PCy_3 2 mol%	30	66
11	CoBr_2 1 mol%	L^{iPr} 1 mol%	27	73
12	CoBr_2 1 mol%	L^{iPr} 2 mol%	24	76

^aRendements RMN ^1H .

Le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$ a montré les meilleurs résultats dans cette réaction. Plusieurs charges catalytiques employant ce complexe ont donc été testées (Tableau III-4). Comme attendu, lorsque la quantité catalytique est augmentée, le rendement en produit silylé **III-2** obtenu augmente. En effet, le meilleur rendement a été obtenu lorsque 5 mol% de catalyseur était employé (97%, Entrée 1). Quand 0,5 mol% de catalyseur a été utilisé, le rendement a diminué drastiquement à 38% (Entrée 4). Cependant, il est important de noter qu'un excellent rendement de 78% a déjà été obtenu lors de l'utilisation d'1 mol% de catalyseur. Pour la suite de l'optimisation, une charge catalytique d'1 mol% a donc été utilisée pour des raisons de reproductibilité.

Tableau III-4 : Optimisation de la quantité de catalyseur.



Entrée	$[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$	III-2 (%)^a	III-1 (%)^a
1	5 mol%	97	3
2	2 mol%	88	12
3	1 mol%	78	22
4	0,5 mol%	38	59

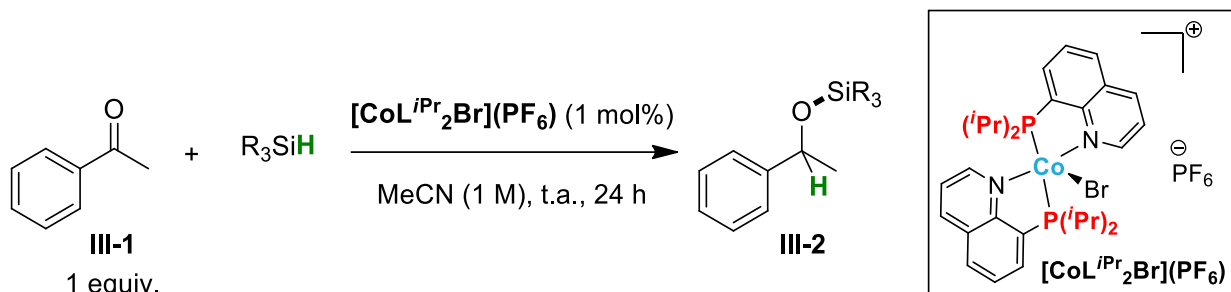
^aRendements RMN ¹H.

2.2. Influence de la nature et de la quantité de silane

Une fois la nature et la quantité du catalyseur optimisées, l'influence de la nature et de la quantité de silane a été étudiée (Tableau III-5). D'abord, divers silanes de natures différentes ont été testés montrant que seuls Ph_2SiH_2 et $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ étaient actifs dans l'hydrosilylation de l'acétophénone avec le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$ (Entrées 1 à 8). Ensuite, la quantité de silane a été examinée. Un rendement de 90% a été obtenu quand 1,5 équivalents de Ph_2SiH_2 étaient utilisés (Entrée 11). Cependant, un très bon rendement de 78% a déjà été obtenu avec

l'utilisation de seulement 1 équivalent de silane, ce qui est plus éco-compatible et économe en atome (Entrée 1). Pour la suite de l'étude, une stœchiométrie en silane de 1 équivalent a été choisie dans le but de respecter le principe d'économie d'atome.

Tableau III-5 : Optimisation de la nature et de la quantité de silane.



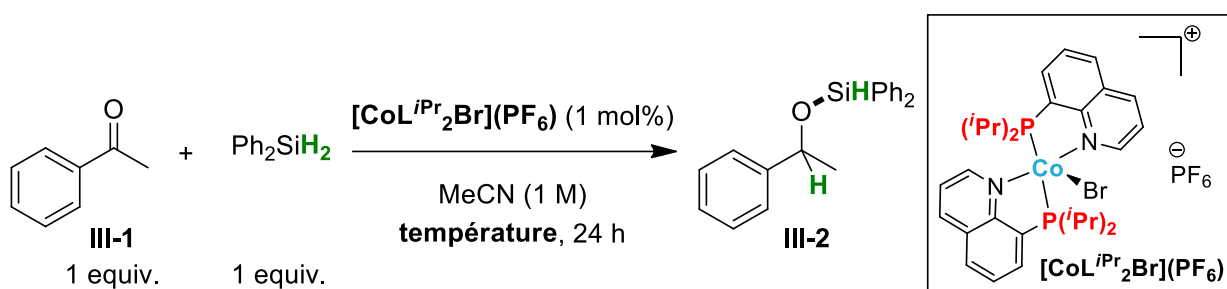
Entrée	Silane	Equivalent	III-2 (%) ^a	III-1 (%) ^a
1	Ph ₂ SiH ₂	1	78	22
2	(EtO) ₃ SiH	1	58	26
3	PhSiH ₃	1	10	85
4	Ph ₃ SiH	1	0	100
5	PhMe ₂ SiH	1	0	100
6	Et ₃ SiH	1	0	100
7	(TMS) ₃ SiH	1	0	100
8	Ph(ⁱ PrO)SiH ₂	1	0	100
9	Ph ₂ SiH ₂	1,1	80	20
10	Ph ₂ SiH ₂	1,2	85	15
11	Ph ₂ SiH ₂	1,5	90	10

^aRendements RMN ¹H.

2.3. Influence de la température et du solvant

Finalement, l'influence de la température a été examinée (Tableau III-6). La réaction a été réalisée à température ambiante, à 40 °C et à 80 °C (Entrées 1 à 3). Dans l'ensemble, augmenter la température a permis d'augmenter légèrement le rendement jusqu'à 85% (Entrée 2). Cependant, il est plus intéressant d'agiter la réaction à température ambiante afin de limiter la consommation d'énergie.

Tableau III-6 : Optimisation de la température.



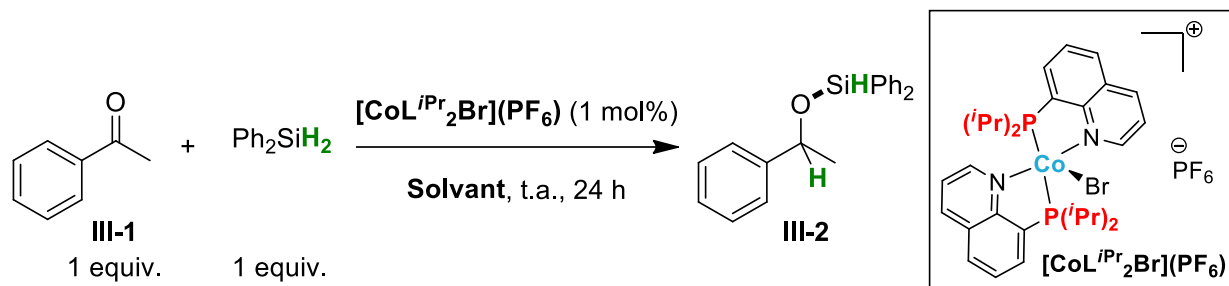
Entrée	Température	III-2 (%) ^a	III-1 (%) ^a
1	t.a.	78	22
2	40 °C	85	15
3	80 °C	83	17

^aRendements RMN ¹H.

Enfin, l'étude de l'influence de la nature du solvant et de la concentration du milieu réactionnel a été réalisée (Tableau III-7). La réaction a été expérimentée en utilisant trois solvants différents qui étaient l'acétonitrile, le THF et le toluène (Entrées 1 à 3). Seul l'acétonitrile a permis d'obtenir un bon rendement en produit silylé III-2 de 78% (Entrée 1). La faible solubilité du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ dans le THF et le toluène pourrait expliquer le manque de réactivité dans ces solvants. Une autre hypothèse serait le fait que l'acétonitrile soit un solvant plus coordinant. Par ailleurs, la concentration du milieu réactionnel a été optimisée. Lorsque la concentration du milieu réactionnel est diluée par deux (C = 0,5 M), un rendement de 58% en produit silylé a été obtenu (Entrée 4), tandis que lorsque la concentration est doublée (C = 2 M) le rendement a été augmenté à 95% (Entrée 5). Doubler la concentration par deux a donc permis d'avoir un excellent rendement, encore plus élevé que lors de l'utilisation d'un excès de silane (Tableau III-5, Entrée 11). Enthousiasmés par ces résultats, la réaction a ensuite été testée sans solvant, seulement un très faible rendement de

10% de produit silylé a été obtenu, associé à 90% d'acétophénone n'ayant pas réagi avec du silane de départ (Entrée 6). L'acétonitrile est donc essentiel à la réaction. Son premier rôle est probablement de solubiliser le catalyseur, néanmoins il est possible d'imaginer que celui-ci joue également un rôle de ligand dans le cycle catalytique. Pour la suite de l'étude, une concentration à 2 M a donc été conservée.

Tableau III-7 : Optimisation de la nature et de la concentration du solvant.



Entrée	Solvant	Concentration (M)	III-2 (%) ^a	III-1 (%) ^a
1	MeCN	1	78	22
2	THF	1	6	94
3	Toluène	1	0	100
4	MeCN	0,5	58	42
5	MeCN	2	95	5
6	/	/	10	90

^aRendements RMN ¹H.

En conclusion, divers paramètres expérimentaux tels que le catalyseur, la charge catalytique, le silane, la température et le solvant ont été optimisés. Cette étude a montré que les complexes possédant les ligands L^{iPr} et L'^{iPr} étaient catalytiquement actifs dans la réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone, comparés au complexe $[CoL^{Ph_2}Br](PF_6)$ qui n'a montré aucune activité catalytique. Les meilleures conditions expérimentales correspondent à l'utilisation stœchiométrique d'un équivalent d'acétophénone avec un équivalent de Ph_2SiH_2 en présence d'1 mol% du complexe $[CoL^{iPr_2}Br](PF_6)$ dans l'acétonitrile. Il a aussi été démontré la concentration du milieu réactionnel jouait un rôle important. En effet, augmenter la concentration à 2 M a permis d'obtenir un excellent rendement en produit silylé.

3. Etude de l'application de cette méthodologie à divers substrats

Afin d'étudier le champ d'application de cette méthodologie, les conditions expérimentales optimales ont été appliquées à divers substrats carbonyles substitués tels que des dérivés d'acétophénones, des phénones, des cétones aliphatiques ou encore à des dérivés hétérocycliques. Les réactions ont été réalisées à 80 °C dans le but d'obtenir la meilleure conversion possible (Schéma III-20).

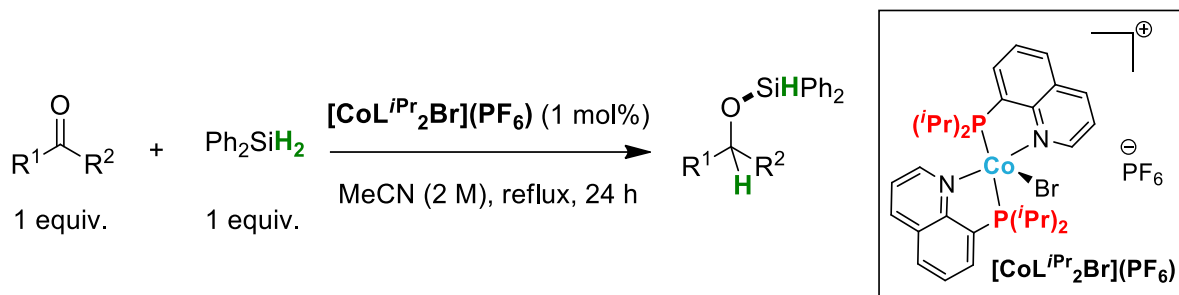


Schéma III-20 : Réaction d'hydrosilylation d'un dérivé carbonyle catalysée par le complexe [CoL^{iPr}₂Br](PF₆).

3.1. Application à des dérivés acétophénones

Pour commencer, afin de confirmer la faisabilité de cette réaction, l'hydrosilylation d'un substrat plus activé, un aldéhyde, a été expérimentée. Comme attendu, l'hydrosilylation du benzaldéhyde a donné le produit silylé correspondant avec 95% de rendement (Figure III-4, III-3). Ensuite, les conditions expérimentales optimales ont été appliquées à divers substrats dérivés de l'acétophénone substitués sur le phényle (Figure III-4). L'emploi de dérivés substitués par des groupements donneurs a été très bien toléré. La substitution par un méthyle en position *para* ou *mé*ta a donné d'excellents rendements respectivement de 84% (III-4) et 83% (III-5) en produit silylé. Cependant, quand le méthyle est en position *ortho*, une diminution du rendement à 50% a été observée (III-6). Cette observation pourrait indiquer une sensibilité de la réaction à l'encombrement stérique. Néanmoins, la substitution par un groupement méthoxy en position *ortho* ou *para* a donné d'excellents rendements de 84% (III-7 et III-8). L'utilisation de substituants plus encombrés en position *para*, tels que le phényle ou le *tert*-butyle, a également donné de très bons rendements (85% III-9 et 83% III-10). Cependant, le produit silylé du dérivé naphthalène n'a été obtenu qu'avec un rendement modéré de 60% (III-11). Par ailleurs, les groupements halogénés ont été bien tolérés. La présence d'un groupement bromure en position *para* ou d'un chlorure en position *mé*ta a

donné des rendements en produit silylé modérés de respectivement de 47% (**III-12**) et 59% (**III-14**), les sous-produits de la réaction étant la cétone et le silane de départ n'ayant pas réagi. La substitution en *para* par un groupement chlorure ou un fluorure a quant à elle permis d'obtenir d'excellents rendements en produit silylé (83% **III-13** et 86% **III-15**). Enfin, la présence de substituants électroattracteurs tels qu'un nitrile, un ester ou encore un trifluorométhyle a donné lieu à de très bons rendements en produit silylé de 97% (**III-16**), 65% (**III-17**) et 84% (**III-18**). En résumé, cette réaction tolère la présence de divers groupes fonctionnels tels que des groupements électrodonneurs, électroattracteurs et des halogènes sur des dérivés acétophénone.

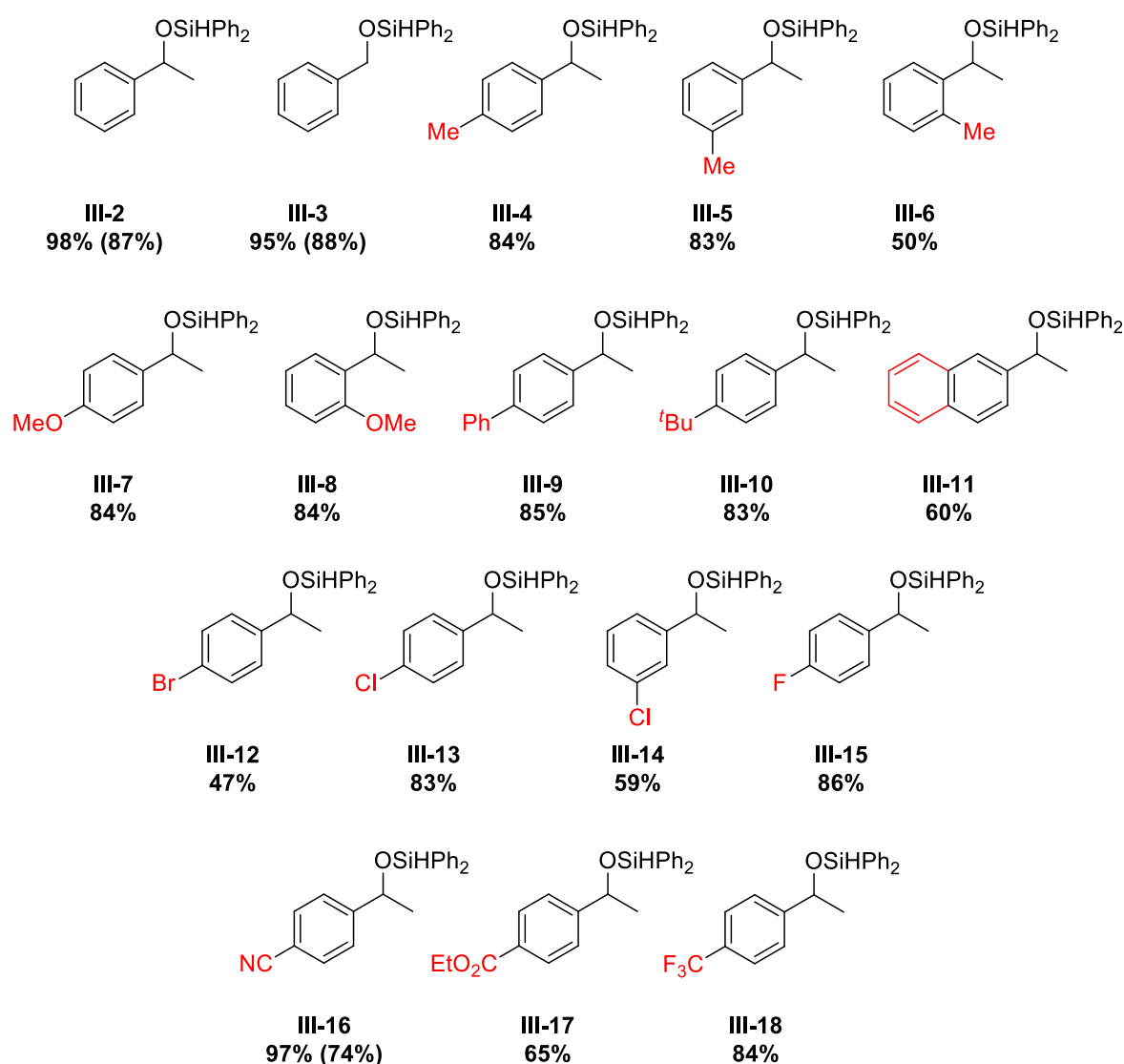
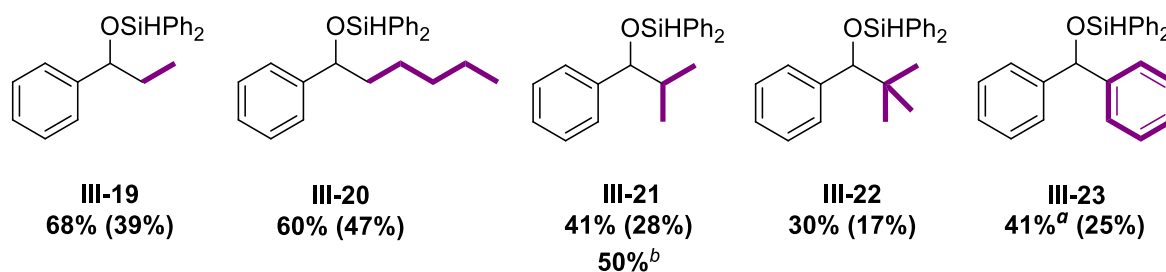


Figure III-4 : Gamme de substrats dérivés d'acétophénone. Rendement RMN ^1H en utilisant le 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne. Rendement isolé de l'alcool correspondant entre parenthèses.

3.2. Application à des dérivés phénones

Ensuite, l'influence du groupement en position α du carbonyle a été examinée (Figure III-5). Lorsque ce groupement est un alkyle primaire, un rendement modéré en produit silylé a été obtenu, respectivement de 68% avec un éthyle (III-19) et 60% avec un hexyle (III-20). Cependant, quand l'encombrement stérique a été augmenté avec des groupements tels qu'un *iso*-propyle ou un *tert*-butyle, le rendement en produit silylé a nettement diminué, respectivement à 41% (III-21) et 30% (III-22). Un rendement modéré de 41% (III-23) a également été obtenu lors de l'hydrosilylation de la benzophénone. Cette réaction semble donc sensible à l'encombrement stérique. Afin d'augmenter la conversion, une réaction utilisant un excès de silane (1,5 équivalent) a été testée sur l'isobutyrophénone. Malheureusement, un rendement similaire à l'utilisation stœchiométrique du silane a été obtenu. L'emploi de 3 mol% de catalyseur $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ combiné à une agitation à température ambiante pendant cinq jours n'a permis d'augmenter le rendement qu'à 50% (III-21). Le gêne stérique semble donc trop importante pour permettre une conversion supérieure. Il est également possible d'envisager qu'après un certain temps le catalyseur commence à se dégrader empêchant la réaction de continuer.



^aRendement GC. ^bRendement RMN ^1H après 5 jours à t.a. avec 3 mol% de catalyseur $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$.

Figure III-5 : Gamme de substrats dérivés de phénones. Rendement RMN ^1H en utilisant le 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne. Rendement isolé de l'alcool correspondant entre parenthèses.

3.3. Application à des dérivés aliphatiques et hétérocycliques

Cette réaction d'hydrosilylation a également été expérimentée sur des substrats aliphatiques (Figure III-6). Des rendements modérés en produit silylé ont été obtenus en utilisant divers substrats, respectivement 50% pour **III-24**, 46% pour **III-25** et 67% pour **III-26**. Ces rendements pourraient s'expliquer par un léger encombrement stérique en α du carbonyle et par une potentielle réactivité plus faible des carbonyles aliphatiques. Cependant, la réaction tolère ce type de substrat.

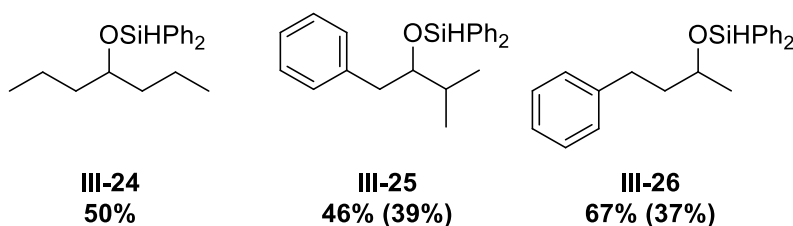


Figure III-6 : Gamme de substrats de cétones aliphatiques. RMN ^1H en utilisant le 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne. Rendement isolé de l'alcool correspondant entre parenthèses.

Enfin, des substrats de cétones hétérocycliques ont été examinés (Figure III-7). Un rendement modéré de 31% (**III-27**) en produit silylé a été obtenu lors de l'utilisation du 3-acétyl-2,5-diméthylfurane. Cependant, de très bons rendements de 80% (**III-28** et **III-29**) ont été observés avec les dérivés 3-acétylthiophène et 4-acétylpyridine.

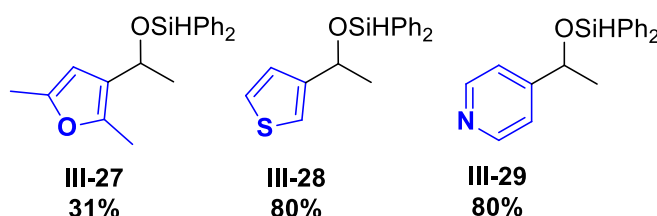


Figure III-7 : Gamme de substrats de cétones hétérocycliques. RMN ^1H en utilisant le 1,3,5-triméthoxybenzène comme étalon interne.

En conclusion, cette méthodologie d'hydrosilylation de carbonyles catalysée au cobalt requiert une faible quantité catalytique de complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et des conditions expérimentales douces. Cette réaction est efficace sur divers substrats tels que des acétophénones substituées par des groupements tant électrodonneurs qu'électroattracteurs, des phénones, des cétones aliphatiques et hétérocycliques. Une limitation concernant l'encombrement en position α du carbonyle a néanmoins été observée.

4. Etude mécanistique de l'hydrosilylation de l'acétophénone

Une fois les paramètres expérimentaux de cette méthodologie optimisés et appliqués à divers substrats carbonylés, le deuxième objectif de cette étude était de mieux comprendre le mécanisme réactionnel. En ce qui concerne l'hydrosilylation de carbonyles catalysée au cobalt, peu de mécanismes sont décrits dans la littérature. Il existe deux voies mécanistiques présentées ci-dessous (Schéma III-21). Après activation du catalyseur au cobalt, il est d'abord possible d'avoir une addition oxydante du silane, permettant la formation d'un intermédiaire hydrure de cobalt, puis la cétone entre dans la sphère de coordination, permettant l'insertion de l'hydrure, suivie de l'élimination réductrice du produit silylé (Schéma III-21, cycle catalytique de gauche).^{151,153b,156} D'autre part, il est envisageable d'avoir une coordination de la cétone, suivi d'une insertion de l'hydrure puis, une métathèse de liaisons σ permettant l'obtention du produit silylé (Schéma III-21, cycle catalytique de droite).^{146,148,149,157,158} La première voie mécanistique nécessite un changement de degré d'oxydation du centre métallique, soit un passage par des $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{III}}$ soit $\text{Co}^0/\text{Co}^{\text{II}}$, alors que la deuxième voie mécanistique implique un degré d'oxydation constant du cobalt dans le cycle catalytique. Afin de déterminer quelle voie mécanistique la réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone catalysée par notre complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ emprunte, diverses expériences ont été réalisées.

¹⁵⁸ a) Y. H. Huang, J. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 298-303 ; b) E. Peterson, A. Y. Khalimon, R. Simionescu, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 908-909.

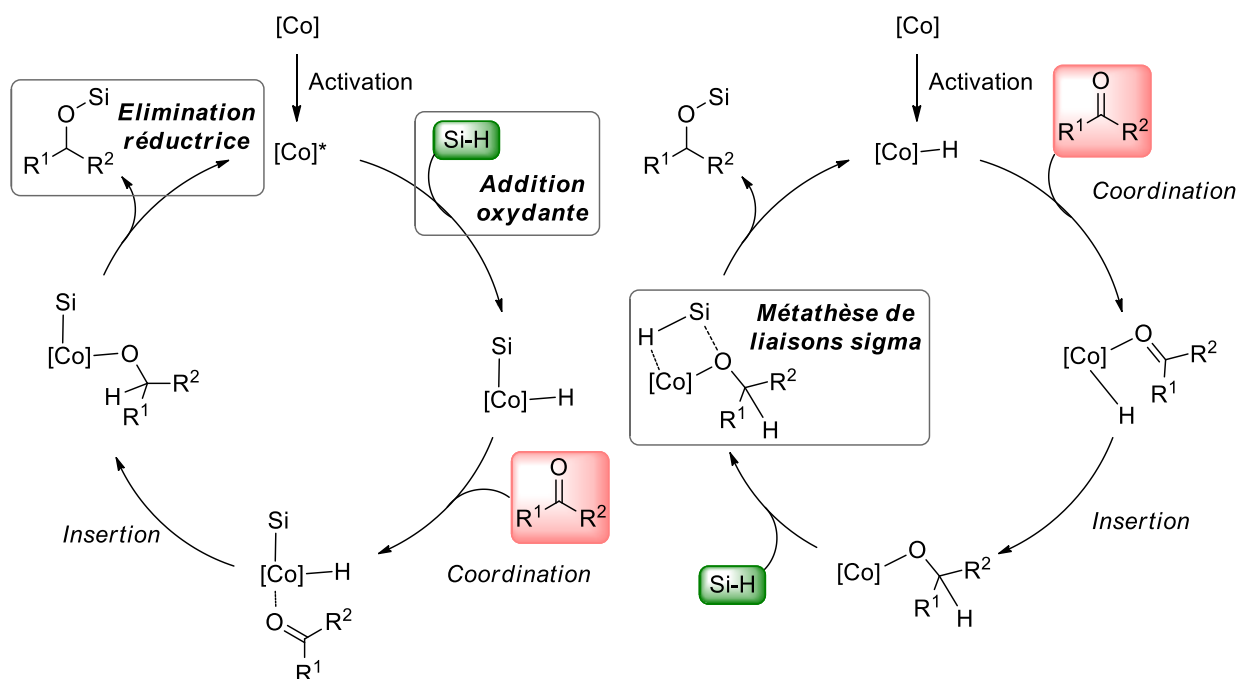


Schéma III-21 : Différentes voies mécanistiques pour l'hydrosilylation de cétones.

4.1. Test de la goutte de mercure

Tout d'abord, il est primordial de savoir si la catalyse est homogène. Afin d'examiner l'homogénéité de la réaction, il est possible de réaliser le test de la goutte de mercure. Ce test consiste à ajouter une goutte de mercure au mélange réactionnel et observer si la réaction se déroule ou non. Si la réaction en présence de la goutte de mercure présente un résultat similaire à la même réaction sans mercure, alors la catalyse est homogène. En revanche, si la présence de la goutte de mercure inhibe la réaction soit la réaction est hétérogène, par exemple due à la présence de catalyseur sous forme de nanoparticules, soit il est possible qu'il y ait une interaction entre le mercure et le centre métallique du catalyseur ayant comme conséquence la désactivation de celui-ci.¹⁵⁹ Dans ce cas, il est compliqué de conclure quant à l'homogénéité de la catalyse. Ce test de la goutte de mercure a été effectué dans les conditions optimales de la réaction (Schéma III-22). Un bon rendement de 80% en produit silylé III-2 a été obtenu concluant sur l'homogénéité de la catalyse par le complexe moléculaire $[CoL^{iPr_2}Br](PF_6)$.

¹⁵⁹ V. M. Chernyshev, A. V. Astakhov, I. E. Chikunov, R. V. Tyurin, D. B. Eremin, G. S. Ranny, V. N. Khrustalev, V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2019**, 9, 2984-2995.

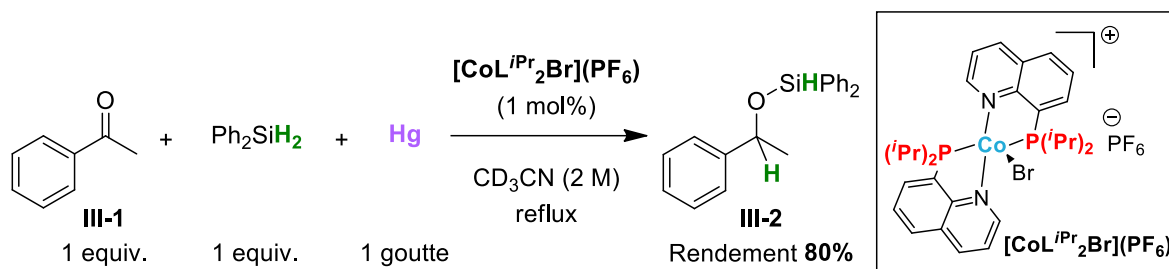


Schéma III-22 : Réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone avec Ph_2SiH_2 en présence de mercure.

4.2. Réactions stœchiométriques

Comme évoqué précédemment, deux voies mécanistiques sont possibles dans l'hydrosilylation de carbonyles. Afin de déterminer si la première étape du mécanisme correspond à une addition oxydante du silane sur le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ ou à une coordination de l'acétophénone sur celui-ci, des réactions stœchiométriques ont été réalisées. Ces réactions impliquent le silane et l'acétophénone, le complexe de cobalt $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et l'acétophénone, puis le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ avec le silane.

4.2.1. Réaction stœchiométrique entre le silane et l'acétophénone sans catalyseur

D'abord, un équivalent de silane a été mis en présence d'1,1 équivalents d'acétophénone dans l'acétonitrile (Schéma III-23). Après agitation à reflux pendant une journée, aucune réaction n'a été observée par RMN ^1H . Le silane et l'acétophénone n'ont pas réagi entre eux en l'absence de catalyseur. Le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ est donc essentiel à la réaction d'hydrosilylation.

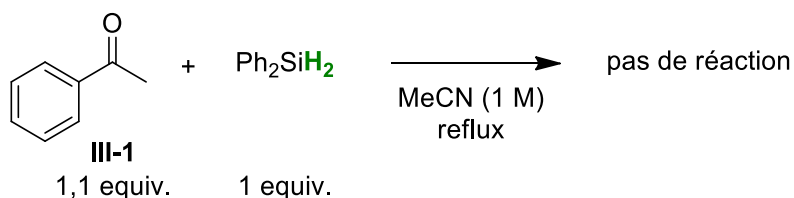


Schéma III-23 : Réaction stœchiométrique entre l'acétophénone et Ph_2SiH_2 sans catalyseur.

4.2.2. Réaction stœchiométrique entre le catalyseur et l'acétophénone

Ensuite, un mélange d'1 équivalent du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$ avec 1,1 équivalents d'acétophénone sans silane a été chauffé à reflux dans un tube RMN de Young pendant plusieurs heures (Schéma III-24). Cette réaction a été suivie par RMN ^1H , cependant aucun nouveau signal n'a été observé par RMN ^1H , signifiant qu'aucune interaction ne s'est produite.

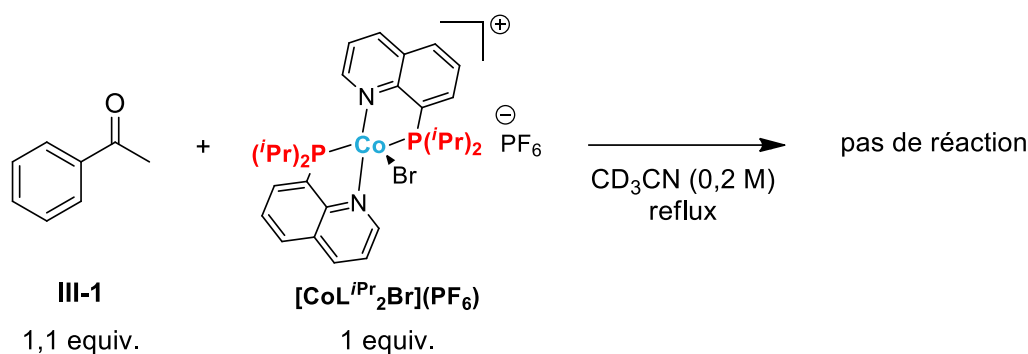


Schéma III-24 : Réaction stœchiométrique entre l'acétophénone et le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$.

4.2.3. Réaction stœchiométrique entre le catalyseur et le silane

Enfin, la réaction entre 1 équivalent de complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$ et 1,1 équivalents de silane a été étudiée (Schéma III-25). Cette réaction a été réalisée dans un tube RMN de Young et suivie par RMN ^1H .

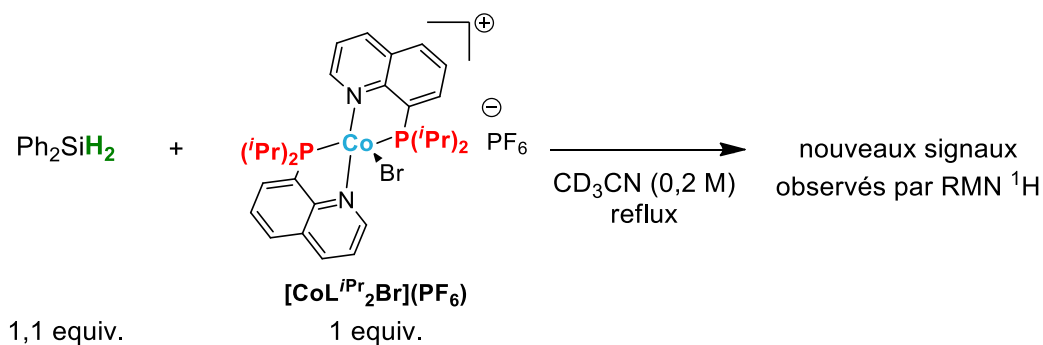


Schéma III-25 : Réaction stœchiométrique entre Ph_2SiH_2 et le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$.

La réaction a d'abord été conservée à température ambiante, néanmoins aucun changement du spectre RMN ^1H n'a été observé après plusieurs heures de réaction. Pour cette raison, le milieu réactionnel a ensuite été chauffé à reflux. Après quelques heures de chauffage, de nouveaux signaux ont été observés sur le spectre RMN ^1H (Figure III-8). La réaction en tube RMN de Young semble moins rapide que celle sous agitation, ce qui peut expliquer la nécessité

de chauffer permettant en parti de compenser le manque d'agitation. La présence de ces nouveaux signaux indique qu'une réaction s'est produite entre le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$ et Ph_2SiH_2 . Cette réaction semble être la première étape du mécanisme réactionnel permettant l'activation du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$ afin d'obtenir sa forme active dans la réaction d'hydrosilylation. En effet, le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$ étant un Co^{II} , l'addition oxydante du silane sur ce complexe de cobalt semble peu probable. La forme active du complexe de cobalt pourrait être un hydrure de cobalt. Malgré de nombreux essais de cristallisation, aucun cristal n'a pu être obtenu. Afin de mettre en évidence la formation d'un complexe hydrure de cobalt, qui devrait être la forme active du catalyseur, des réactions en présence d'électrophiles ont été réalisées (paragraphe 4.3).

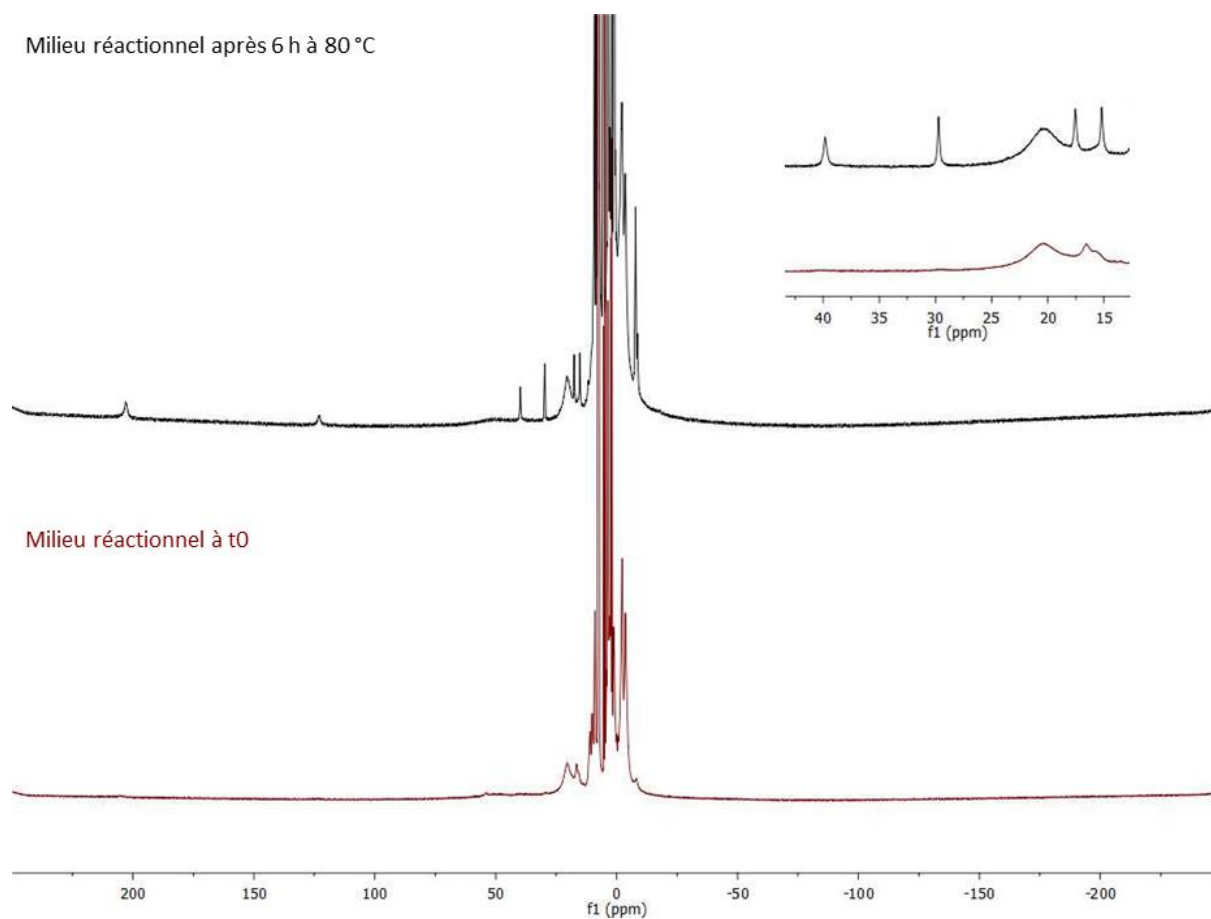


Figure III-8 : Spectres RMN ^1H de la réaction stœchiométrique entre Ph_2SiH_2 et le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2\text{Br}}](\text{PF}_6)$, à t0 (bas) et après 6 heures de réaction (haut) (CD_3CN , 300 MHz, 25 °C).

4.3. Etude de la réactivité du catalyseur en présence d'un électrophile

La caractérisation structurale du complexe actif dans la réaction d'hydrosilylation est très compliquée par RMN ^1H et a été infructueuse par cristallographie ne permettant pas de mettre en évidence la structure exacte du complexe de cobalt actif. L'objectif est de pouvoir prouver de manière indirecte la présence d'un complexe hydrure de cobalt. Pour cela, différents électrophiles ont été ajoutés dans un mélange de complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et de silane dans le but d'observer une réaction indiquant la présence d'un hydrure de cobalt. Deux électrophiles ont été employés : le tétrachlorure de carbone et l'eau.

4.3.1. En présence de CCl_4

Dans un premier, l'électrophile CCl_4 a été utilisé dans le but d'observer la formation de chloroforme après réaction avec un hydrure de cobalt.¹⁶⁰ Avant d'ajouter l'électrophile, le mélange stœchiométrique 1:1 du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ avec Ph_2SiH_2 a été chauffé à reflux pendant 6 heures dans un tube RMN de Young afin de former l'espèce de cobalt active. Ensuite, une goutte de CCl_4 a été ajoutée dans le tube RMN (Schéma III-26). La réaction a été agitée à la main quelques secondes puis laissée à température ambiante. Après une heure de réaction, une analyse RMN ^1H a été réalisée.

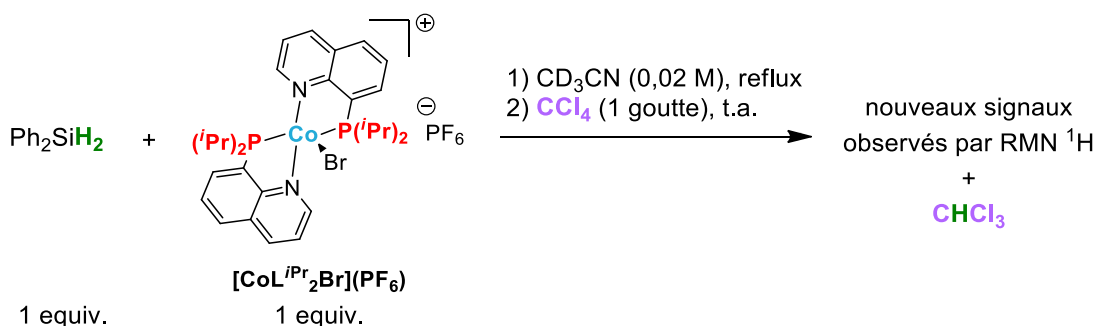


Schéma III-26 : Réaction stœchiométrique entre Ph_2SiH_2 et le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ en présence de CCl_4 .

¹⁶⁰ G. Zhang, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12102-12106.

La comparaison des spectres RMN ^1H avant et après l'ajout de CCl_4 est présentée ci-dessous (Figure III-9). Après une heure de réaction, le signal du chloroforme est observé à 7,58 ppm. L'observation de ce signal indique qu'une réaction a bien eu lieu entre l'espèce de cobalt active et le CCl_4 . La présence de ce proton du chloroforme confirme que l'espèce active est très probablement sous une forme hydrure de cobalt.

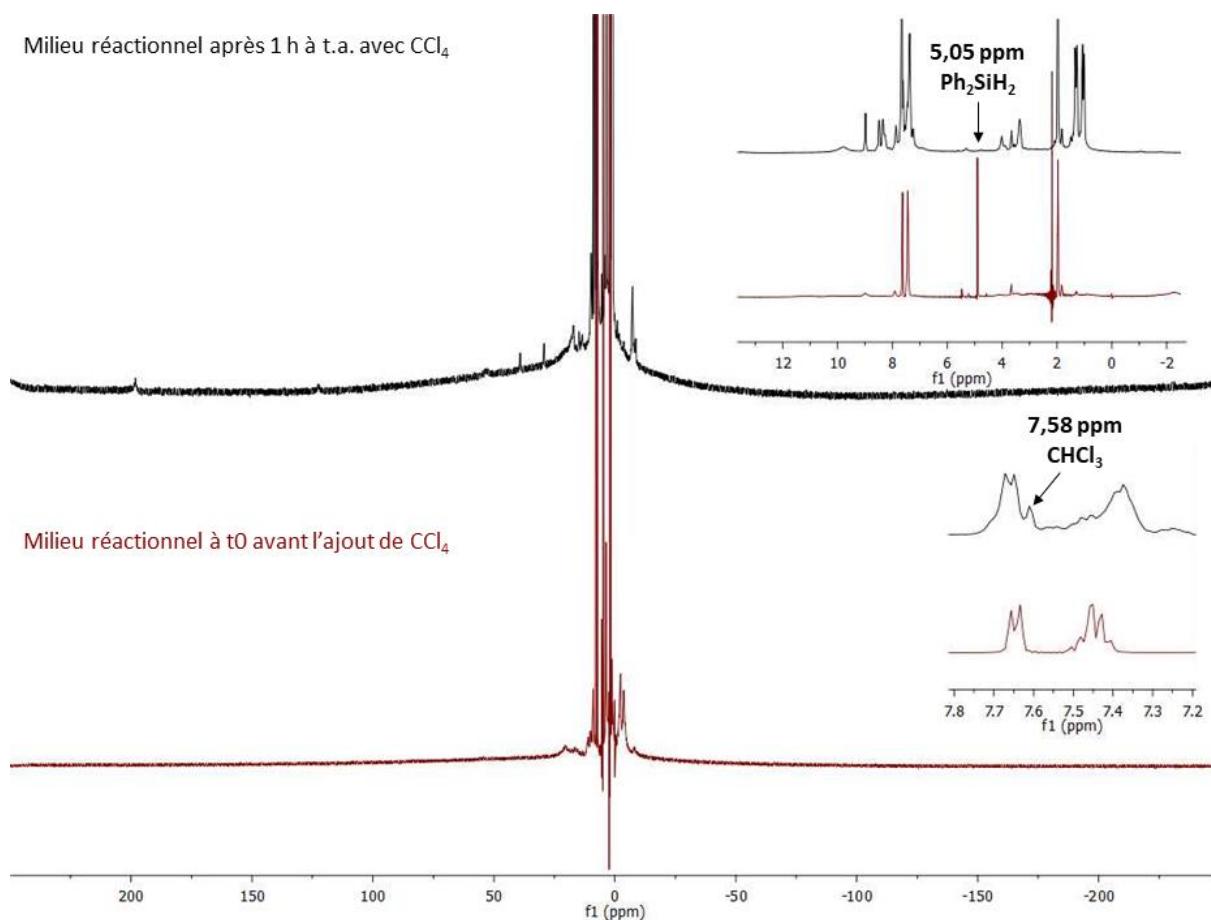


Figure III-9 : Spectres RMN ^1H de la réaction stœchiométrique entre Ph_2SiH_2 et le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ en présence de CCl_4 , à t_0 avant l'ajout de CCl_4 (bas) et après 1 heure de réaction (haut) (CD_3CN , 300 MHz, 25 °C).

4.3.2. En présence d' H_2O

Dans un second temps, H_2O a été utilisé en tant qu'électrophile dans le but d'observer la formation d'hydrogène.¹⁵⁷ Dans cette expérience, un mélange de complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et de Ph_2SiH_2 en présence d'une goutte d'eau a été chauffé à reflux pendant plusieurs heures dans un tube RMN de Young (Schéma III-27). La réaction a été suivie par RMN ^1H .

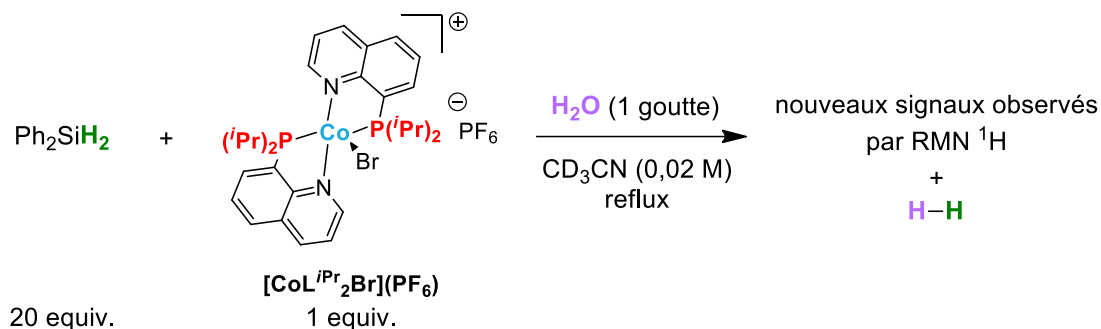


Schéma III-27 : Réaction stœchiométrique entre Ph_2SiH_2 et le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ en présence d' H_2O .

La comparaison des spectres RMN ^1H au début de la réaction et après 6 heures de chauffage à reflux en présence d' H_2O est présentée ci-dessous (Figure III-10). Sur le spectre RMN ^1H du milieu réactionnel après 6 heures de réaction, un signal à 4,57 ppm est observé, correspondant au déplacement chimique de l'hydrogène. La présence de ce signal confirme la réaction entre un très probable complexe hydruure de cobalt et l'eau. D'autres espèces de cobalt paramagnétiques ont également pu être formées telles que des espèces cobalt hydroxy.

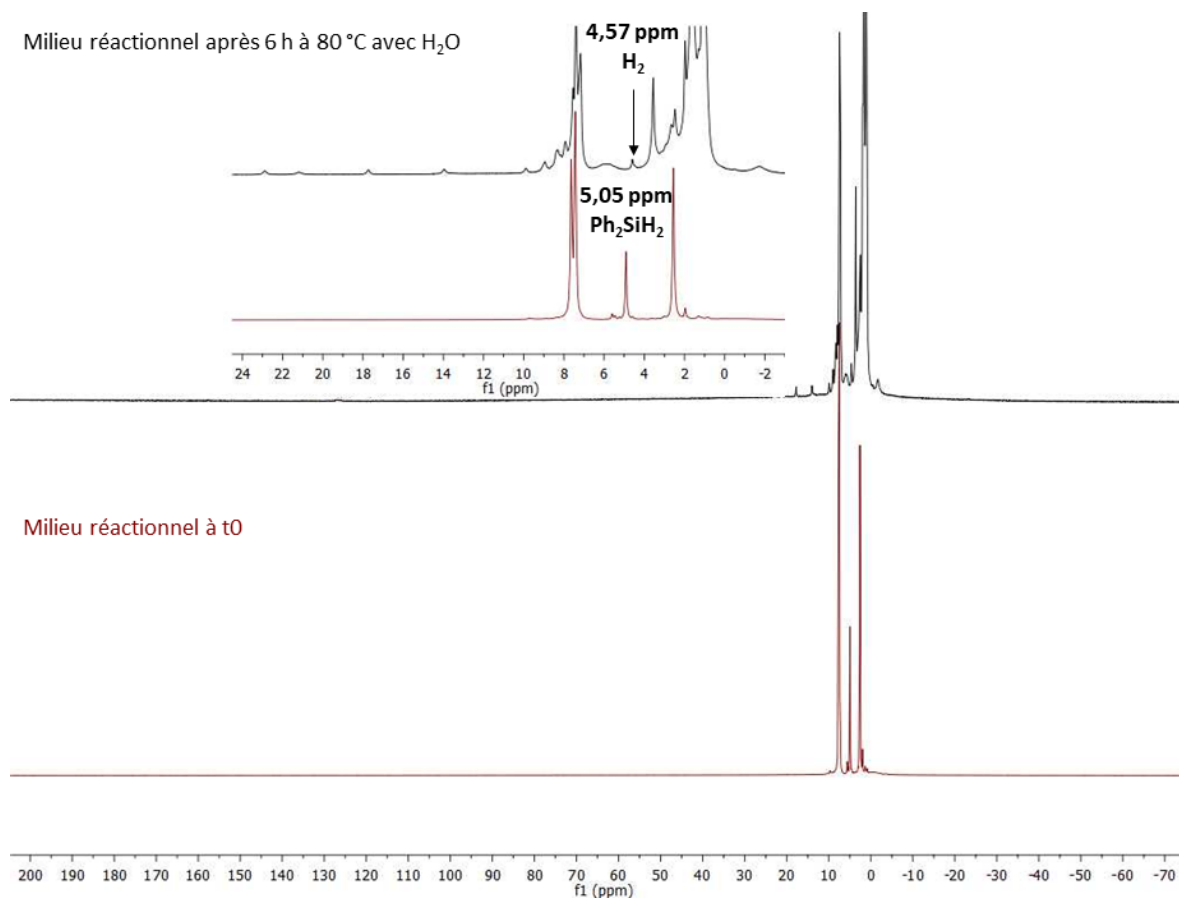


Figure III-10 : Spectres RMN ^1H de la réaction stœchiométrique entre Ph_2SiH_2 et le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ en présence d' H_2O , à t0 (bas) et après 6 heures de réaction (haut) (CD_3CN , 300 MHz, 25 °C).

En conclusion, malgré qu'il n'ait pas été possible d'obtenir un cristal de l'espèce de cobalt active dans l'hydrosilylation de l'acétophénone, des réactions stœchiométriques avec des électrophiles ont permis de démontrer de manière indirecte qu'il s'agirait très probablement d'un hydrure de cobalt. En effet, deux réactions avec deux électrophiles différents ont été réalisées et ont permis d'obtenir du chloroforme dans le cas de CCl_4 , et de l'hydrogène a été détecté dans l'expérience avec de l'eau. Ces travaux indiquent qu'en présence du silane, une espèce hydrure de cobalt a très probablement été formée, correspondant à l'étape d'activation du complexe dans le cycle catalytique. Au vu de ces résultats, et du fait que le complexe n'a probablement pas été réduit et reste sous la forme d'un Co^{II} , il ne semble donc pas probable qu'un cycle catalytique employant des étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice soit favorable. Le cycle catalytique passant par l'étape de métathèse de liaison σ semble plus raisonnable.

4.4. Hydrosilylation avec un dérivé silane deutéré

L'emploi d'un silane deutéré peut apporter plusieurs types d'informations dans la compréhension du mécanisme. D'abord, il permet de déterminer quels protons ont été transférés du silane vers le produit, ensuite la comparaison entre l'utilisation de silane protoné et deutéré permet d'avoir des informations sur la cinétique de la réaction.

Dans un premier temps, une réaction stœchiométrique entre le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ et le silane deutéré a été réalisée (Schéma III-28). Cette réaction en tube RMN de Young s'est d'abord déroulée à température ambiante. N'observant aucune réaction, la température a été augmentée à 80 °C. Après plusieurs heures, toujours aucun changement dans le spectre RMN ^1H n'a été observé. Il semblerait donc qu'il n'y ait pas de réaction entre le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ et Ph_2SiD_2 , ou que cette réaction soit très lente et donc qu'elle n'ait pas lieu dans ces conditions sans agitation.

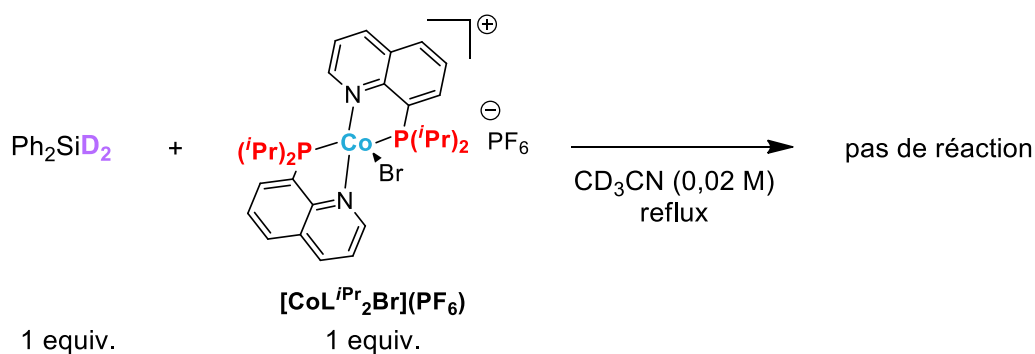


Schéma III-28 : Réaction stœchiométrique entre Ph_2SiD_2 et le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$.

Dans un second temps, la réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone a été réalisée en utilisant Ph_2SiD_2 dans le but de déterminer l'origine du proton transféré sur le carbonyle. La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales qu'avec l'utilisation de Ph_2SiH_2 (Schéma III-29).

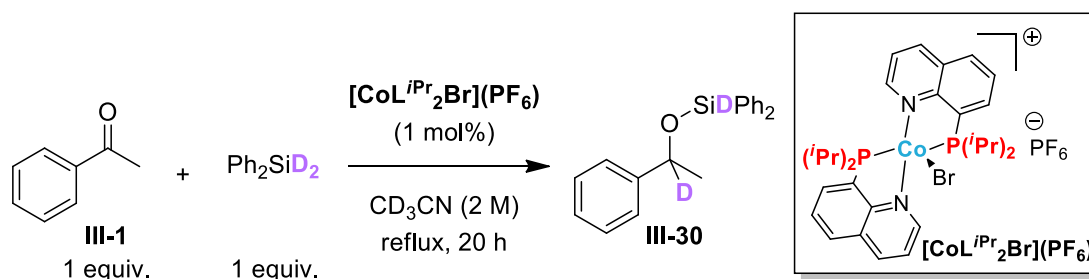


Schéma III-29 : Réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone avec Ph_2SiD_2 .

La comparaison des spectres RMN ^1H des produits silylés **III-30** et **III-2** respectivement obtenus avec Ph_2SiD_2 ou Ph_2SiH_2 a permis d'identifier la source des protons (Figure III-11). En effet, avec l'utilisation de Ph_2SiH_2 , le méthyle en α du carbonyle correspond à un doublet intégrant pour 3 protons résonnant à 1,51 ppm. Cependant, lorsque Ph_2SiD_2 a été employé, un singulet à 1,40 ppm a été observé. De plus, la disparition du quadruplet à 5,00 ppm a été observée, correspondant au proton en α de l'oxygène, démontrant le transfert d'un deutérium. Ces observations confirment la source du proton transféré comme provenant du silane de départ. De plus, lors de la réaction aucun échange H/D n'a été observé.

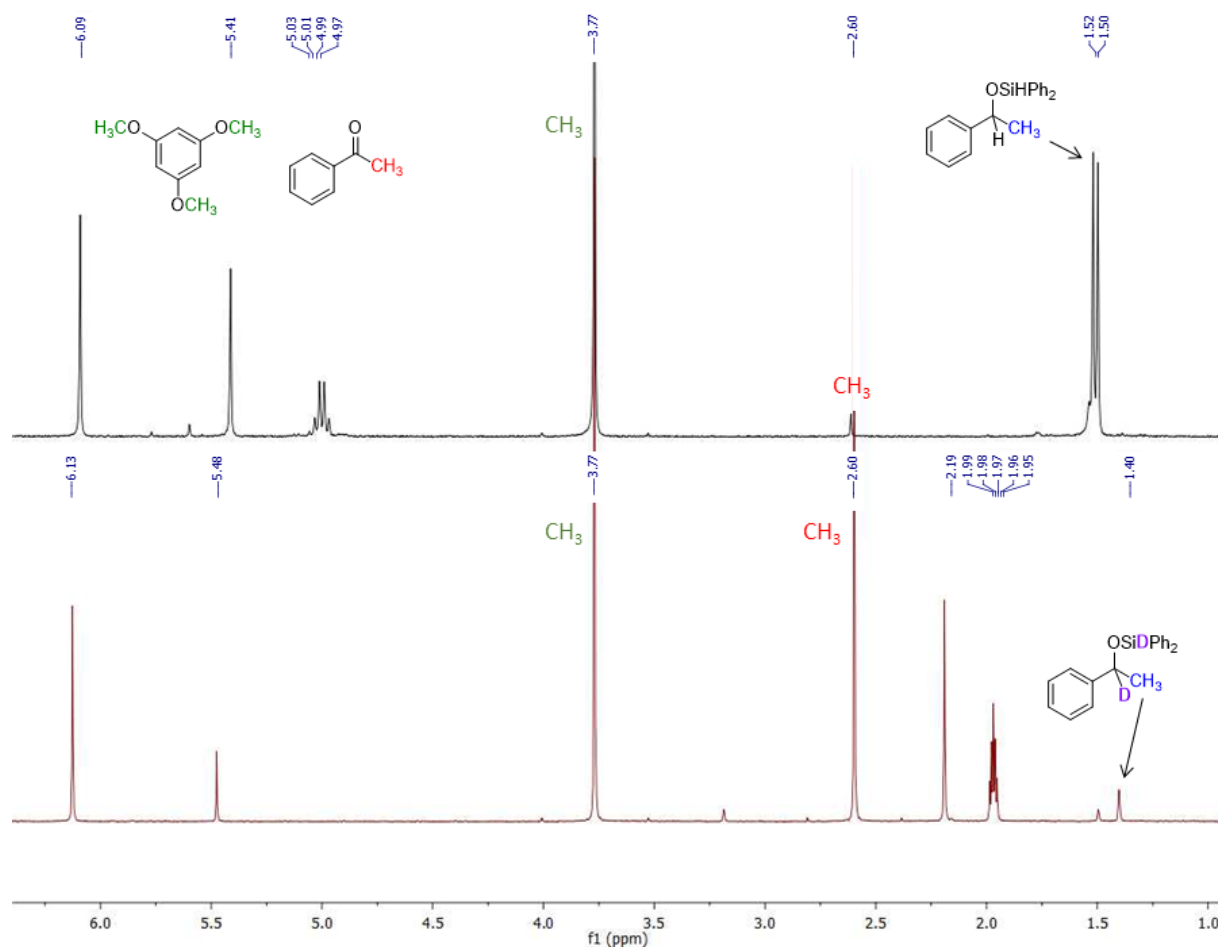


Figure III-11 : Comparaison des signaux des méthyles des spectres RMN ¹H des produits silylés III-2 et III-30 obtenus avec Ph₂SiH₂ et Ph₂SiD₂ (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C).

Dans un dernier temps, la comparaison des réactions employant Ph₂SiH₂ ou Ph₂SiD₂ a permis d'obtenir des informations sur la cinétique de la réaction. Pour cela, les mêmes réactions ont été réalisées, une en utilisant Ph₂SiH₂ et l'autre avec Ph₂SiD₂. Des prélèvements réguliers ont été réalisés et analysés par RMN ¹H. Il est primordial d'agiter le milieu réactionnel pour observer la conversion des réactifs et la formation des produits. Les quantités de cétone et de produit silylé sont données en fonction du temps (Figure III-12). Dans le cas de l'emploi de Ph₂SiH₂, la conversion de l'acétophénone et la formation du produit silylé est relativement rapide. Après 50 minutes de réaction, la moitié de l'acétophénone a déjà été convertie en produit silylé. Par comparaison, lorsque Ph₂SiD₂ est utilisé, seulement 4% de produit silylé a été formé après 50 minutes. Il y a donc une très grande différence de vitesse de réaction. Il est à noter qu'un épaulement est observé entre 90 et 110 minutes sur la courbe utilisant Ph₂SiH₂. Il est possible que deux régimes de vitesse se succèdent ou encore cela peut être lié à une erreur expérimentale. Seuls les points entre 0 et 100 minutes seront utilisés par la suite.

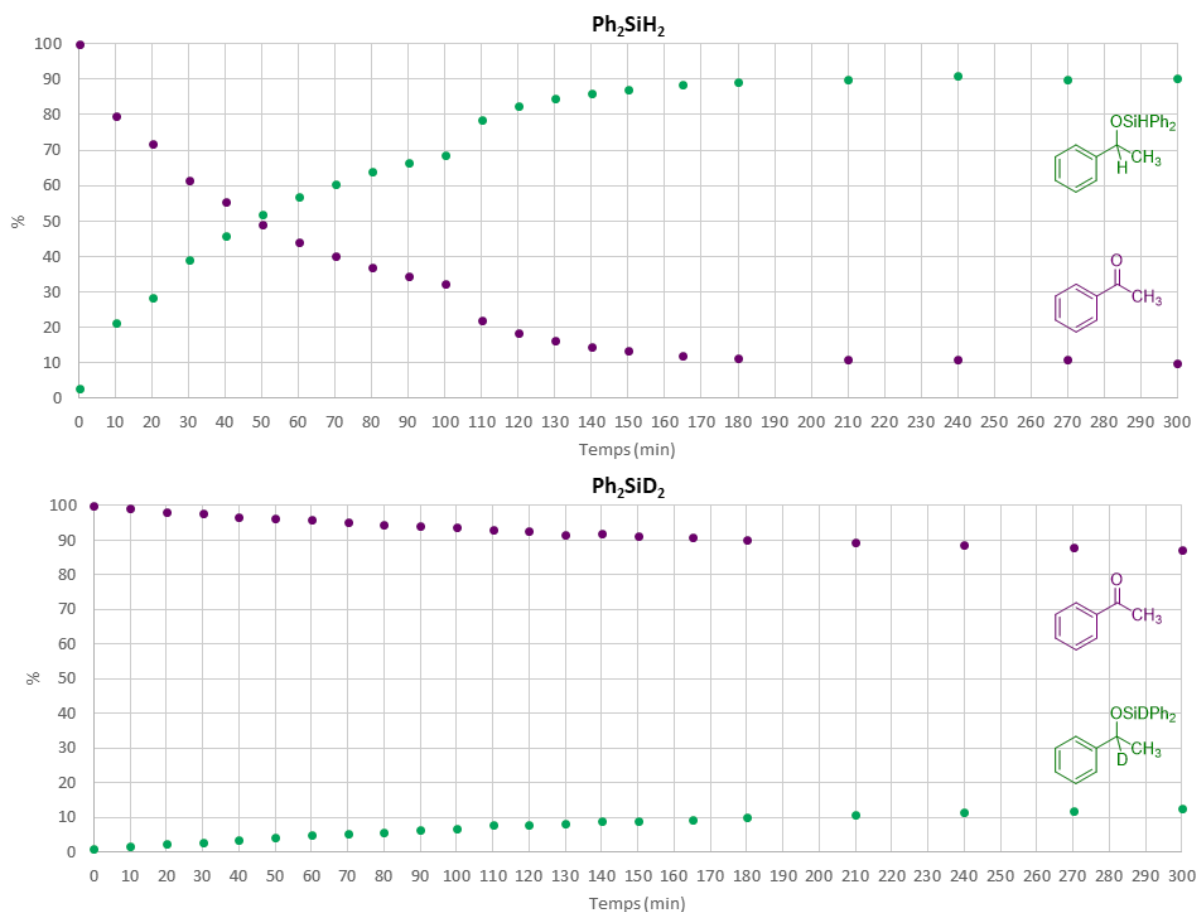


Figure III-12 : Comparaison des quantités de réactifs consommés et de produits formés en fonction du temps avec l'emploi de Ph_2SiH_2 (haut) et Ph_2SiD_2 (bas).

La comparaison de ces deux réactions a également permis de calculer l'effet isotopique cinétique (KIE) correspondant au rapport des deux vitesses de réaction (Équation III-1). Une fonction logarithmique est appliquée aux quantités de réactifs et produits afin de linéariser les courbes cinétiques obtenues (Figure III-13). Il est ensuite possible de calculer l'effet isotopique cinétique de cette réaction en utilisant les équations des droites obtenues (Équation III-2). Une valeur de 17 a été obtenue ce qui est très élevé, signifiant que le transfert d'hydrure est impliqué dans l'étape cinétiquement limitante. Ce transfert peut être dans la formation ou la rupture de liaison Co–H.

$$KIE = \frac{k_H}{k_D}$$

Équation III-1 : Effet isotopique cinétique.

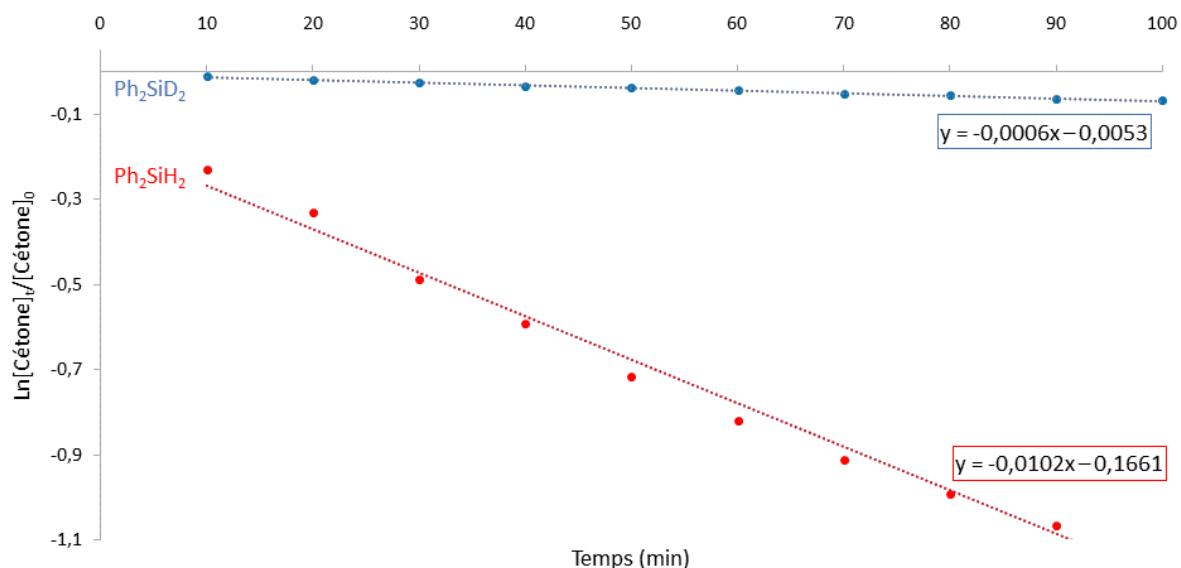


Figure III-13 : $\text{Ln}[\text{Cétone}]_t/[\text{Cétone}]_0$ en fonction du temps (cétone = acétophénone) pour déterminer les vitesses de réaction avec Ph_2SiH_2 (rouge) ou Ph_2SiD_2 (bleu).

Tableau III-8 : Valeurs de $\text{Ln}[\text{Cétone}]_t/[\text{Cétone}]_0$ en fonction du temps.

Entrée	Temps (min)	$\text{Ln}[\text{Cétone}]_t/[\text{Cétone}]_0$ avec Ph_2SiH_2	$\text{Ln}[\text{Cétone}]_t/[\text{Cétone}]_0$ avec Ph_2SiD_2
1	10	0,2301	0,0093
2	20	0,3316	0,0177
3	30	0,4880	0,0243
4	40	0,5909	-0,0327
5	50	0,7153	0,0365
6	60	0,8185	0,0432
7	70	0,9107	0,0507
8	80	0,9914	-0,0555
9	90	1,0651	0,0624
10	100	1,1333	0,0654

$$KIE = \frac{k_H}{k_D} = \frac{0,0102}{0,0006} = 17$$

Équation III-2 : Calcul de l'effet isotopique cinétique de l'hydrosilylation de l'acétophénone.

4.5. Cycle catalytique proposé

Les différentes expériences présentées précédemment ont permis de proposer un chemin mécanistique plausible. Un mécanisme impliquant une espèce hydrure de cobalt est envisagé *via* l'intervention d'une métathèse de liaison σ . Le mécanisme proposé est présenté ci-dessous (Schéma III-30). D'abord, le complexe de cobalt $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ est activé, probablement par le silane car aucun additif n'est ajouté, pour former l'espèce hydrure de cobalt active (**A**). Ensuite, une coordination de l'acétophénone sur le cobalt (**B**) est proposée, suivie de l'insertion de celle-ci dans la liaison $[\text{Co}]\text{-H}$ permettant la formation d'un intermédiaire alcoxy (**C**). Enfin, le silane permettrait *via* une métathèse de liaison σ (**D**) de former le produit silylé (**E**) ainsi que de régénérer le complexe hydrure de cobalt (**A**). La valeur élevée du KIE indique que l'étape cinétiquement limitante pourrait être l'insertion de la cétone dans la liaison $[\text{Co}]\text{-H}$ ou la régénération de l'espèce d'hydrure de cobalt active. L'élimination du produit silylé reste favorable grâce à la formation de la liaison Si-O, étant la force motrice de cette étape. De plus, le degré d'oxydation du centre métallique devrait rester le même tout le long du cycle catalytique confirmant l'intervention d'une métathèse de liaison σ .

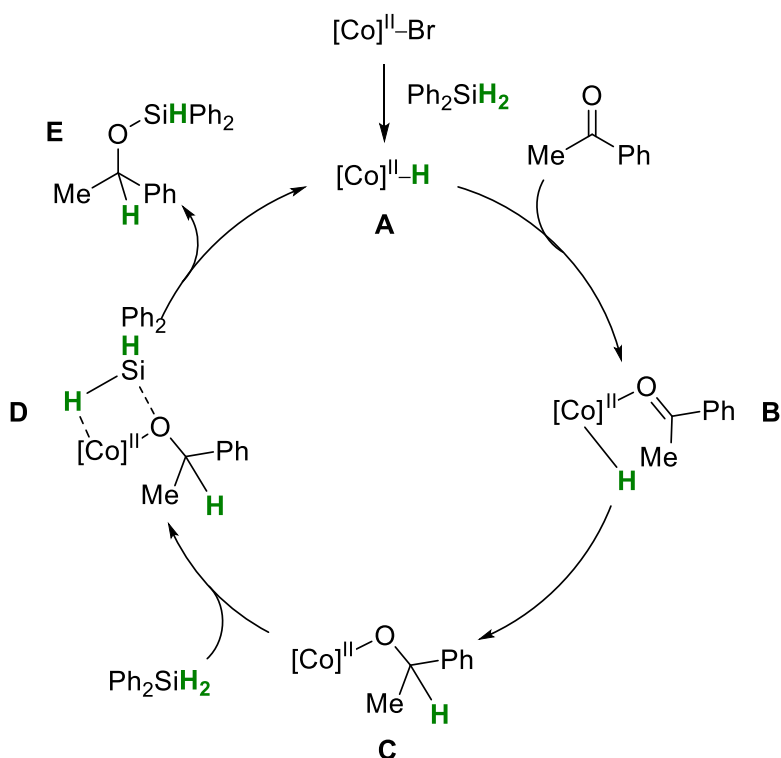


Schéma III-30 : Cycle catalytique proposé pour l'hydrosilylation de l'acétophénone catalysée par le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$.

5. Conclusions et perspectives

Ce chapitre relate l'application catalytique des complexes de cobalt synthétisés dans l'hydrosilylation de carbonyles. L'activité catalytique de ces complexes a été étudiée et a montré que le complexe $[\text{CoL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ était le plus actif dans cette réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone. En effet, seulement 1 mol% de charge catalytique était nécessaire afin d'obtenir un bon rendement en produit silylé **III-2**. De plus, d'autres paramètres expérimentaux ont été optimisés démontrant que Ph_2SiH_2 était le silane le plus réactif et qu'un équivalent était suffisant, permettant d'être économe en atome et plus éco-responsable. Ensuite, la température a montré être un paramètre peu influant dans le déroulement de la réaction. Une température plus élevée semble principalement accélérer la réaction car un très bon rendement a déjà été obtenu quand la réaction était réalisée à température ambiante. Enfin, il a été prouvé que la nature du solvant jouait un rôle important dans cette catalyse. L'acétonitrile a montré être le solvant le plus adapté, probablement pour des raisons de solubilité et parce que c'est un solvant coordinant. De plus, la concentration est un paramètre très important car doubler la concentration à 2 M a permis d'augmenter le rendement en produit silylé **III-2** à 95%, tout en conservant une charge catalytique à 1 mol% et une quantité stœchiométrique de silane.

Il a également été montré que ces conditions expérimentales pouvaient être appliquées à divers substrats carbonyles. En effet, cette réaction d'hydrosilylation tolère bien des dérivés d'acétophénone substitués par différents groupements tant électrodonneurs qu'électroattracteurs ainsi que des halogènes. De plus, plusieurs phénones possédant des groupements d'encombrement stérique variés ont montré que cette réaction est sensible à l'encombrement stérique. Finalement, cette réaction a démontré une activité modérée envers des dérivés cétones aliphatiques et dérivé du furane. D'autres substrats cétones hétérocycliques tels qu'un dérivé pyridine et thiophène ont quant à eux montré une très bonne tolérance à la réaction d'hydrosilylation.

Enfin, plusieurs expériences ont été réalisées dans le but d'éclairer la compréhension du mécanisme. Tout d'abord, le test de la goutte de mercure a été réalisé avec succès confirmant le caractère homogène de la catalyse. Ensuite, des réactions stœchiométriques entre l'acétophénone, le silane ou le complexe $[\text{CoL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ ont montré la nécessité de l'activation du complexe par le silane permettant de former une probable espèce hydrure de

cobalt. Les essais de cristallisation n'ayant pas été concluants, des réactions avec des électrophiles ont été engagées dans le but de confirmer de manière indirecte la présence d'un hydrure de cobalt. Ces deux réactions impliquant CCl_4 ou H_2O ont été concluantes quant à la très probable présence d'un hydrure de cobalt car du chloroforme ou de l'hydrogène ont respectivement été observés par spectroscopie RMN ^1H . Par ailleurs, une réaction d'hydrosilylation de l'acétophénone a été réalisée avec Ph_2SiD_2 permettant de confirmer que la source du proton transféré provenait du silane. De plus, la comparaison des vitesses de réaction impliquant Ph_2SiH_2 ou Ph_2SiD_2 a également permis de calculer l'effet isotopique cinétique montrant que l'étape cinétiquement limitante de cette réaction impliquait la formation ou la rupture de la liaison métal-hydrure. Finalement, toutes ces informations ont permis de proposer un mécanisme dont l'espèce active est très probablement un hydrure cobalt. Ce cycle catalytique implique une métathèse de liaisons σ , permettant au complexe de cobalt de conserver le même degré d'oxydation tout le long du cycle catalytique. L'ensemble de ces travaux, comprenant la synthèse et la caractérisation des complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ ainsi que l'étude de leur application catalytique dans l'hydrosilylation de carbonyles, a mené à une publication.¹⁶¹

Finalement, cette méthodologie pourrait être appliquée à d'autres substrats carbonyles tels que des esters ou des amides. Des premiers tests préliminaires ont montré qu'utiliser les conditions expérimentales développées ne permettent pas de réduire le benzoate de méthyle. Cependant, le *N-N*-diméthylbenzamide semble se réduire en *N-N*-diméthylbenzylamine lorsque ces conditions sont appliquées. Une optimisation des conditions pourrait peut-être permettre d'augmenter la conversion. Il serait également envisageable de modifier le ligand présent sur le complexe afin d'introduire un motif chiral et ainsi pouvoir réaliser l'hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones de manière énantiosélective.

Finalement, comparé aux complexes de cobalt déjà décrits dans la littérature, le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ est stable à l'air sous forme solide. Il permet de catalyser l'hydrosilylation de nombreux substrats aldéhydes et cétones dans des conditions douces. De plus, cette étude a permis de mettre en évidence les avantages de l'utilisation d'un ligand bidenté *P,N*. Le groupe de Trovitch¹⁶² a très récemment décrit un complexe de cobalt possédant également un ligand

¹⁶¹ P. Schiltz, N. Casaretto, A. Auffrant, C. Gosmini, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202200437.

¹⁶² A. Sharma, S. So, J.-H. Kim, S. N. MacMillan, M.-H. Baik, R. J. Trovitch, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 10793-10796.

pentadente avec des motifs amine et diphénylphosphine (Figure III-14). Ce complexe a permis de catalyser l'hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones avec seulement 0,1 mol% de charge catalytique sans solvant à température ambiante. Ce complexe de Co^I prouve le potentiel de combiner les motifs phosphore et azote dans l'hydrosilylation de carbonyles.

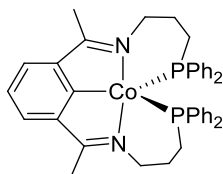


Figure III-14 : Complexe de cobalt de Trovitch catalysant l'hydrosilylation de carbonyles.

Chapitre 4 :
Synthèses et études de la réduction de complexes de
métaux de transition non nobles ligandés par la
phosphinoquinolique

1. Etude bibliographique

Lors de ces trois derniers chapitres, nous avons étudié des complexes de cobalt possédant des degrés d'oxydation +II. Dans cette étude bibliographique, l'objectif est d'examiner quelles réactivités et activités catalytiques pourraient atteindre des complexes de cobalt ayant un degré d'oxydation plus bas, de +I ou 0. Dans ce contexte, cette étude bibliographique se focalise sur des complexes de cobalt portant des ligands phosphorés et azotés. Aucun complexe de cobalt avec des ligands bidentes *P,N* à bas degré d'oxydation n'ayant été trouvé dans la littérature, notre propos sera focalisé sur des ligands tridentes de type pinceur PNP et PNN, qui se rapprochent le plus du motif bidente. Les complexes présentés par la suite ne représentent pas une liste exhaustive de ce qui existe, mais des exemples de complexes de cobalt avec des ligands pinceurs ayant des réactivités intéressantes.

Les métaux de transition non nobles à bas degré d'oxydation et peu coordonnés peuvent être de très bons catalyseurs dans diverses transformations organiques. Ces complexes demandent des ligands suffisamment stabilisant électroniquement et stériquement pour permettre la stabilisation du complexe, tout en gardant une certaine activité catalytique. Les ligands pinceurs peuvent ainsi remplir ces critères, car ils possèdent comme avantage d'être électroniquement et stériquement très modulables tout en gardant une certaine rigidité grâce à leur forme de pince. En effet, il existe de nombreux types de ligands pinceurs, comme présentés sur la Figure IV-1. Plus particulièrement dans le cas des ligands pinceurs PNP et PNN, il est possible de changer la nature des substituants présents sur les phosphines et la nature des groupements azotés. Ces ligands pinceurs peuvent ainsi stabiliser des métaux à bas degré d'oxydation. De plus, cette forme de pince leur permet de coordiner le centre métallique de manière méridionale afin de former un complexe ayant une géométrie en T et donc avoir un site de coordination libre pour un substrat.¹⁶³

¹⁶³ a) A. Mukherjee, D. Milstein, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435-11469 ; b) E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968 ; c) K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122-143 ; d) M. Martín, E. Sola, Recent advances in the chemistry of group 9-Pincer organometallics in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 73 (Ed.: P. J. Pérez), Academic Press, **2020**, 79-193 ; e) J. C. Ott, D. Bürgy, H. Guan, L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 857-868.

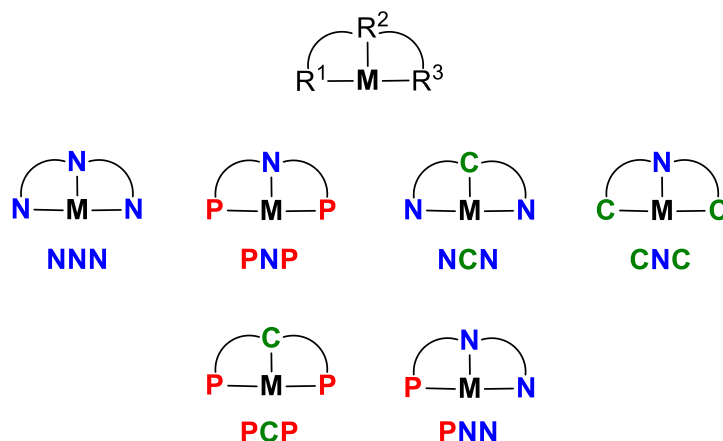


Figure IV-1 : Divers ligands pinceurs.

Par exemple, le groupe de Milstein a décrit en 2016 des complexes à base d'iridium¹⁶⁴ et de rhodium¹⁶⁵ (**IV-A1**) portant un ligand pinceur PNP à bas degré d'oxydation comme activant le CO₂ (Schéma IV-1). Ces complexes hydrures (**IV-A1**) activent le CO₂ grâce à une coopération métal-ligand pour former le complexe **IV-A2** coordonnant une molécule de CO et entraînant la déaromatisation de la pyridine. Le complexe à base de Rh^I **IV-A1** a également démontré réaliser la photocarbonylation du benzène en présence de CO₂, qui permet la production de benzaldéhyde. La première étape de ce cycle stœchiométrique consiste à former le complexe **IV-A2**. Ensuite, ce complexe est photoactivé en présence d'UV et de benzène, menant à la formation de l'intermédiaire benzoyle **IV-A3**. Puis l'ajout d'acide *paratoluènesulfonique* permet de libérer le benzaldéhyde et former le complexe **IV-A4**. Le complexe de départ **IV-A1** est régénéré grâce à une réaction du complexe **IV-A4** avec un équivalent de KO^tBu, suivie d'une hydrogénation.

¹⁶⁴ M. Feller, U. Gellrich, A. Anaby, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6445-6454.

¹⁶⁵ A. Anaby, M. Feller, Y. Ben-David, G. Leituss, Y. Diskin-Posner, L. J. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9941-9950.

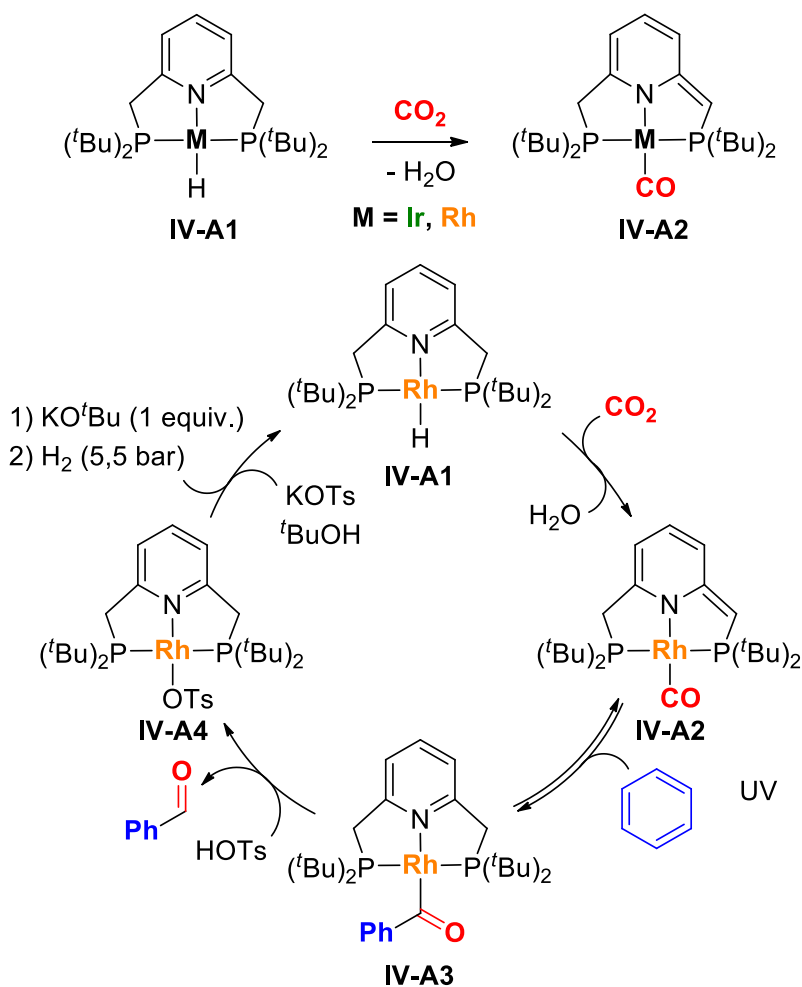


Schéma IV-1 : Activation du CO₂ par un complexe de rhodium et d'iridium IV-A1 avec un ligand pinceur PNP (haut) ; Cycle stœchiométrique de la photocarbonylation du benzène avec Rh^I IV-A1 en présence de CO₂ (bas).

Dans un premier temps, des complexes de cobalt à bas degré d'oxydation possédant des ligands pinceurs PNP dont l'azote est hybridé sp³ vont être présentés. Dans une deuxième partie, les ligands pinceurs décrits seront de type N-hétérocyclique.

1.1. Ligands pinceurs de type $N sp^3$

D'abord, des complexes à bas degré d'oxydation possédant des ligands pinceurs PNP avec un azote hybridé sp^3 ont été examinés. Le groupe de Caulton fait partie des pionniers à avoir développé des complexes de cobalt à bas degré d'oxydation dans le milieu des années 2000.¹⁶⁶ Ce groupe a synthétisé une série de complexes de cobalt possédant des ligands pinceurs PNP avec une chaîne diméthylsilylméthylène entre les atomes de phosphore et d'azote (**IV-B**), permettant de stabiliser des complexes de Co^I avec une géométrie en T. Quelques années plus tard, le groupe d'Arnold a développé des analogues possédant des chaînes entièrement carbonées (**IV-C**) (Schéma IV-2).¹⁶⁷

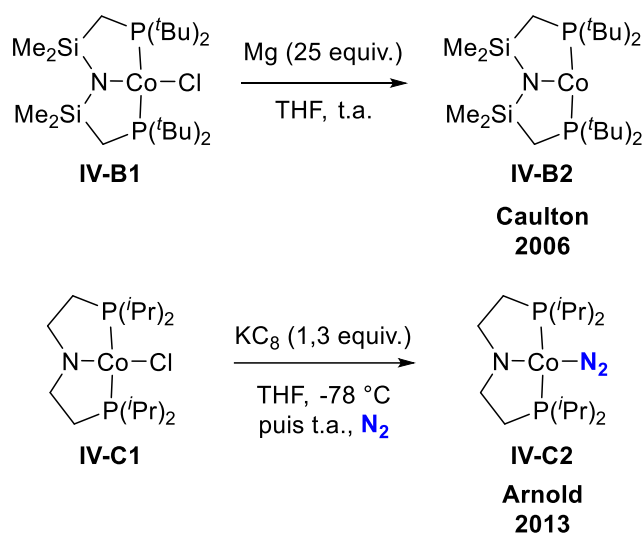


Schéma IV-2 : Synthèses des complexes de Co^I **IV-B2** (haut) et **IV-C2** (bas).

Le complexe de Co^I **IV-B2** développé par le groupe de Caulton a été obtenu après réduction de son précurseur de Co^{II} **IV-B1**, par un excès de poudre de magnésium. Le complexe **IV-B2** est relativement stable sous forme solide sous atmosphère inerte pendant plusieurs mois et en solution pendant plusieurs semaines. Sa géométrie en T complètement plane le rend particulièrement intéressant en termes de réactivité (Schéma IV-3).^{166c} D'abord, l'étude de sa réactivité a montré qu'il est possible de coordiner de manière réversible une molécule de N_2 sur le site vacant en position *trans* de l'azote (**IV-B3**). Il est également possible d'ajouter une

¹⁶⁶ a) M. Ingleson, H. Fan, M. Pink, J. Tomaszewski, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1804-1805 ; b) M. J. Ingleson, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4248-4249 ; c) M. J. Ingleson, M. Pink, H. Fan, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10321-10334.

¹⁶⁷ a) S. S. Rozenel, R. Padilla, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11544-11550 ; b) S. S. Rozenel, R. Padilla, C. Camp, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2612-2614.

molécule de CO de manière irréversible sur cette même position menant à la formation du complexe **IV-B4**. Ces complexes ont été analysés par spectroscopie infrarouge et par cristallographie. D'autres expériences impliquant de l'éthène, le 2-butyne et le phényl acétylène ont également été réalisées mais aucune réaction n'a été observée. Il est possible que les réactifs employés n'aient pas été suffisamment donneurs pour qu'une réaction puisse avoir lieu.

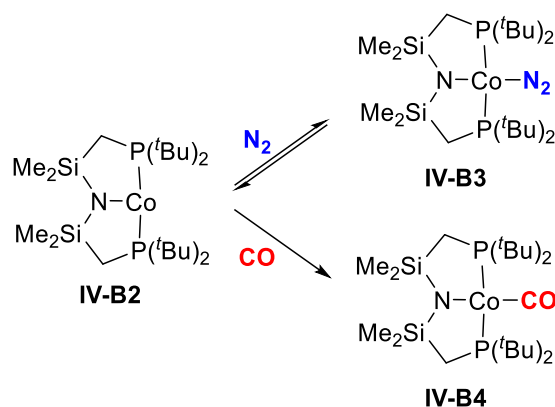


Schéma IV-3 : Etude de la réactivité du complexe IV-B2 avec du N₂ et du CO.

Le complexe **IV-C2** décrit par Arnold, qui possède également une géométrie plane en T, a été obtenu par réduction de son précurseur de Co^{II} **IV-C1** avec du KC₈ sous azote (Schéma IV-2). Cependant, l'étude de sa réactivité n'a pas été réalisée. Il est tout de même intéressant de mentionner que la réduction du même précurseur **IV-C1** sous argon a mené au complexe dimérique **IV-C3** dont le ligand amido est pontant entre les deux centres métalliques (Schéma IV-4).

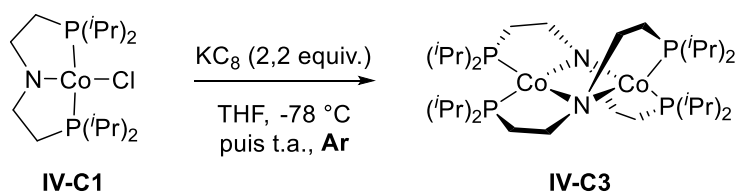


Schéma IV-4 : Réduction du complexe de Co^{II} IV-C1 sous argon.

Dans la même période, le groupe de Mindiola a développé une série de complexes de cobalt à bas degré d'oxydation possédant un ligand pinceur PNP (**IV-D**), avec un groupement aromatique entre l'azote et le phosphore.¹⁶⁸ La réduction du complexe de Co^{II} **IV-D1** par un

¹⁶⁸ A. R. Fout, F. Basuli, H. Fan, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3291-3295.

équivalent de *tert*-butyllithium sous azote a permis la formation du complexe de Co^I **IV-D2** (Schéma IV-5, haut). Un équilibre entre cette forme dimérique et la forme monométallique (**IV-D3**) ayant une géométrie en T existe, géométrie similaire au complexe **IV-B2** décrit par Caulton. Cependant dans ce cas, cette forme dimérique semble la plus stable et est donc favorisée. La molécule d'azote pontant dans le complexe **IV-D2** est simplement ligandée. L'activation de l'azote se mesure grâce à l'élongation de la liaison N-N, comparée à la longueur de la liaison de l'azote gazeux non coordonné qui est de 1,098 Å.¹⁶⁹ L'étude de la réactivité du complexe **IV-D3** a ensuite été réalisée menant à la formation des complexes présentés en bas du Schéma IV-5. Après avoir réalisé des cycles vide/argon, une réorganisation des ligands a mené au complexe de Co^I **IV-D4** diamagnétique qui possède une structure avec un corps de diamant. Dans ce complexe, les ligands pontent entre les deux centres métalliques. En présence de monoxyde de carbone, ces Co^I ont réagi pour former le complexe **IV-D5**. Puis, en présence d'un excès de monoxyde de carbone, deux molécules de CO ont été coordonnées, produisant le complexe **IV-D6**. Ce même complexe a également été synthétisé en réalisant une réduction du précurseur **IV-D1** sous atmosphère de CO.

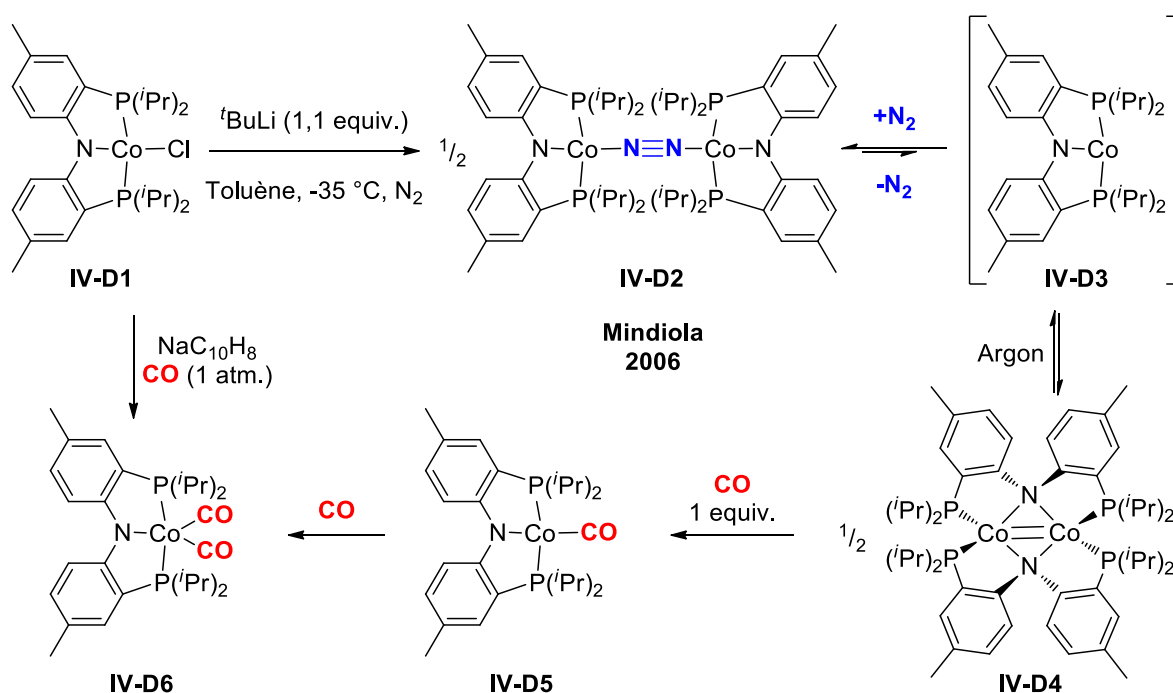


Schéma IV-5: Synthèse du complexe de Co^I **IV-D2** (haut) ; Etude de la réactivité de ces complexes (bas).

Quelques années plus tard, les groupes de Sun¹⁷⁰ et Lee¹⁷¹ ont synthétisé des complexes de Co^I possédant des ligands relativement similaires, avec un même motif aromatique entre les atomes d'azote et de phosphore (**IV-E** et **IV-F**) (Schéma IV-6). Le complexe de Co^I **IV-F2**, synthétisé par le groupe de Lee, a été obtenu par réduction de son précurseur de Co^{II} **IV-F1**, employant l'agent réducteur KC₈ sous atmosphère de N₂. Un équilibre entre la forme monométallique (**IV-F2**) possédant une géométrie en T sans adduit et le complexe dimérique (**IV-F3**) ayant une molécule d'azote pontant, a été obtenu, comme observé dans le cas des complexes **IV-D2** et **IV-D3** décrits par le groupe de Mindiola (Schéma IV-5). Dans ce cas, la forme monométallique (**IV-F2**) a été favorisée en réalisant des dégazages sous vide afin d'éliminer l'azote coordiné.

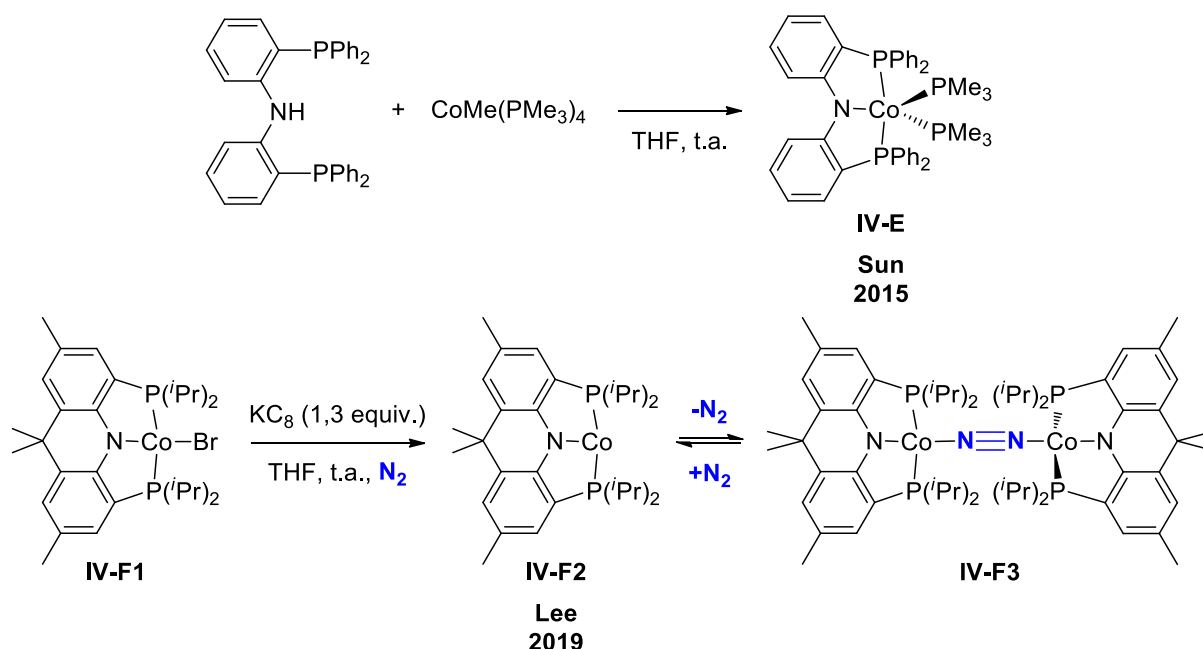


Schéma IV-6 : Synthèses des complexes de Co^I **IV-E** (Haut) et **IV-F** (bas).

L'étude de la réactivité du complexe de Co^I **IV-F2** ayant une géométrie en T a ensuite été réalisée sous argon. En présence de CO et de PMe₃, une réaction de coordination sur le site vacant s'est produite, donnant respectivement les complexes correspondants de Co^I **IV-F4** et **IV-F5**. Lorsque de l'hydrogène a été employé, une coordination réversible d'H₂ a été observée par UV-visible à -40 °C menant au complexe **IV-F6**. Cependant, à température ambiante le complexe Co^{II} (**IV-F7**) a été isolé montrant l'oxydation du métal probablement par coupure

¹⁷⁰ H. Zhao, X. Li, S. Zhang, H. Sun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2435-2439.

¹⁷¹ J. Choi, Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 6938-6942.

homolytique du ligand H_2 . De plus, un silane, $PhSiH_3$, a également été utilisé produisant le complexe de Co^I **IV-F8** *via* une interaction de type σ entre le centre métallique et une liaison $Si-H$ (Schéma IV-7). Ces réactivités pourraient s'expliquer par la présence d'un ligand relativement encombré et rigide permettant de stabiliser ces complexes de Co^I .

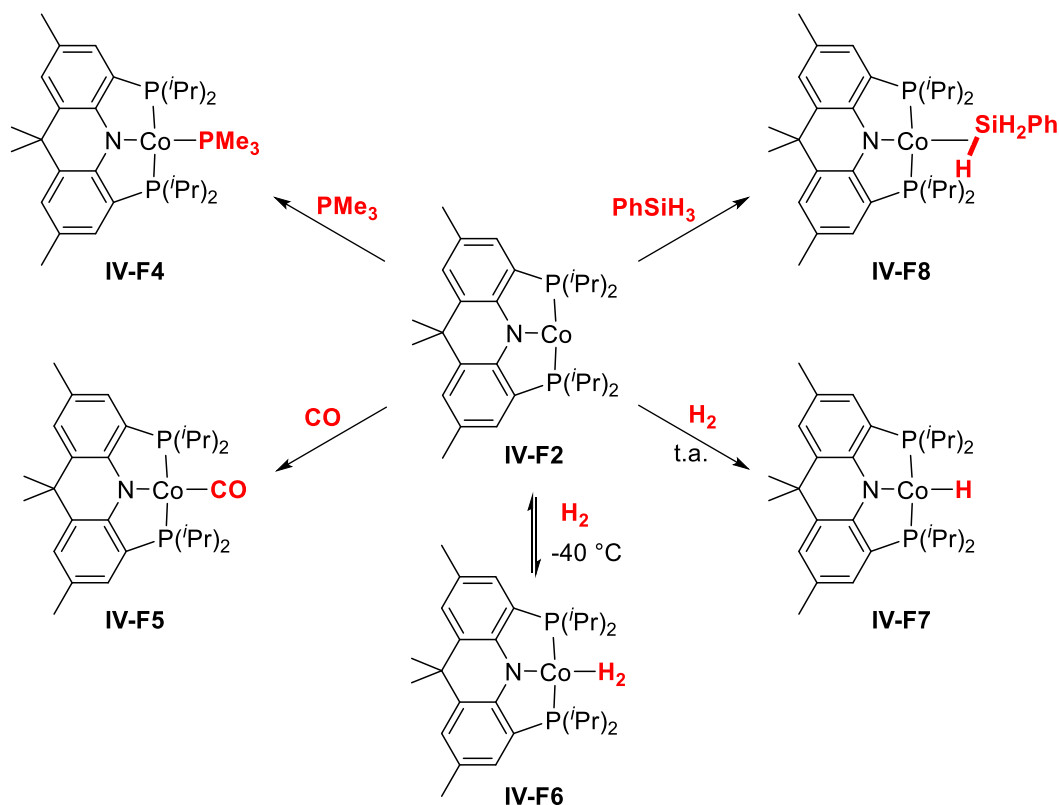


Schéma IV-7 : Etude de la réactivité du complexe de Co^I IV-F2.

En conclusion, les premiers complexes de cobalt à bas degré d'oxydation développés par les groupes de Caulton et Arnold possédaient des ligands pinceurs PNP avec un motif diméthylsilylméthylène ou alkyle relativement simple entre le phosphore et l'azote. Ces ligands ont tout de même permis de stabiliser diverses espèces de Co^I ayant une géométrie en T attractive en réactivité. Par la suite, des ligands pinceurs PNP avec un motif aromatique entre le phosphore et l'azote ont été étudiés, montrant un équilibre entre deux formes de complexes, une forme monométallique ayant une géométrie en T et une forme dimérique avec une molécule d'azote pontant entre deux centres métalliques. Ces espèces dimériques montrent que ce type de complexe semble prometteur dans l'activation de l'azote.

1.2. Ligands pinceurs de type N-hétérocyclique

Des complexes de cobalt à bas degré d'oxydation utilisant des ligands pinceurs N-hétérocycliques et plus particulièrement phosphino-pyrroles ont également été décrits dans la littérature. En 2016, le groupe de Yoshizawa et Nishibayashi a présenté la synthèse de deux complexes de Co^I **IV-G2**, possédant un ligand pinceur PNP à base de 2,5-bis-(phosphinométhyl)pyrrole (Schéma IV-8, gauche).¹⁷² Ces complexes ont été obtenus par réduction au KC₈ de leur précurseur de Co^{II} **IV-G1** sous azote.

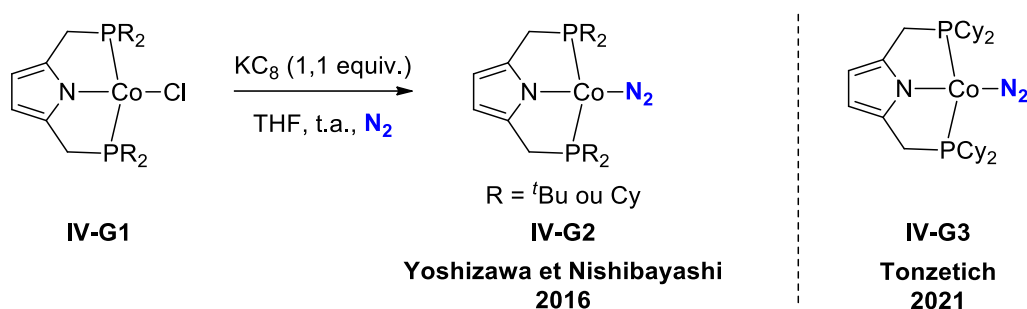


Schéma IV-8 : Complexes de Co^I avec des ligands pinceurs de type phosphino-pyrrole.

Depuis, le Groupe de Tonzetich a synthétisé ces mêmes complexes de Co^I et a étudié leurs réactivités en présence de différents réactifs comme présenté ci-dessous (Schéma IV-9).¹⁷³ Cette étude a montré que le complexe **IV-G3** réagissait avec des dérivés d'halogénure d'alkyle, comme par exemple le bromure d'octyle pour former le complexe **IV-G4** paramagnétique et les produits de décomposition correspondants, l'octène et l'hexadécane, détectés en GC-MS. Une réaction similaire a été réalisée avec le bromobenzène menant cette fois au même complexe **IV-G4** associé à un autre complexe, le complexe **IV-G5** également paramagnétique. Enfin, le complexe **IV-G3**, a été mis en présence de benzaldéhyde produisant le complexe **IV-G6** diamagnétique et du benzène, montrant que le complexe **IV-G3** est actif dans la décarbonylation d'aldéhydes.

¹⁷² S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14291-14295.

¹⁷³ H. Alawisi, K. F. Al-Afyouni, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2018**, 37, 4128-4135.

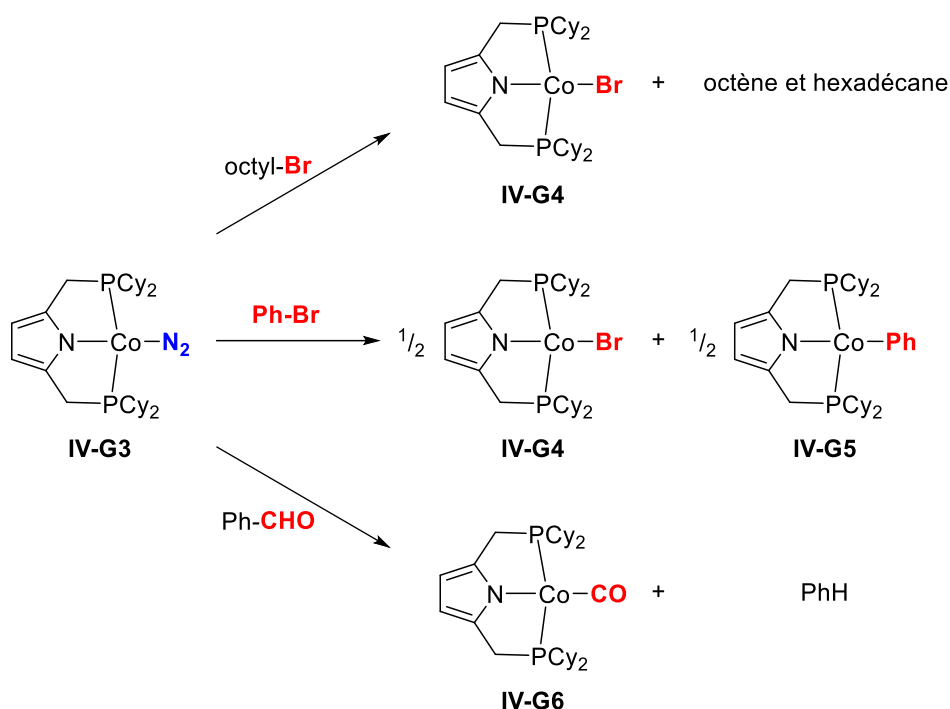


Schéma IV-9 : Etude de la réactivité du complexe de Co^I **IV-G3** avec R-Br et un aldéhyde.

Récemment, le groupe de Tonzetich a plus particulièrement étudié la réactivité de ce même complexe de Co^I **IV-G3**, en présence d'alcènes et d'alcynes.¹⁷⁴ D'abord, en présence de styrène le complexe **IV-G3** a mené à la formation d'un mélange complexe de produits. L'utilisation du 4-vinylanisole et du phénylacétylène a permis, après caractérisations par RMN ¹H et ³¹P ainsi que par cristallographie, d'identifier les composés ci-dessous (Schéma IV-10). La réaction du complexe **IV-G3** avec le 4-vinylanisole a formé un nouveau complexe de Co^I (**IV-G7**) par coordination de la liaison vinylique, alors qu'avec le phénylacétylène, une oxydation s'est produite produisant le complexe de Co^{II} **IV-G8** et $1/2$ de H₂. Par ailleurs, lorsque le complexe **IV-G3** a été mis en présence d'hydrogène, aucune réaction n'a été observée. Un dégazage de la solution pour décoordonner l'azote du complexe **IV-G3** a été nécessaire pour observer la formation du complexe hydruure **IV-G9**. Ces informations encourageantes ont permis au groupe de Tonzetich de développer une application catalytique en hydrogénation d'alcènes et d'alcynes.

¹⁷⁴ H. Alawisi, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2021**, *40*, 1062-1070.

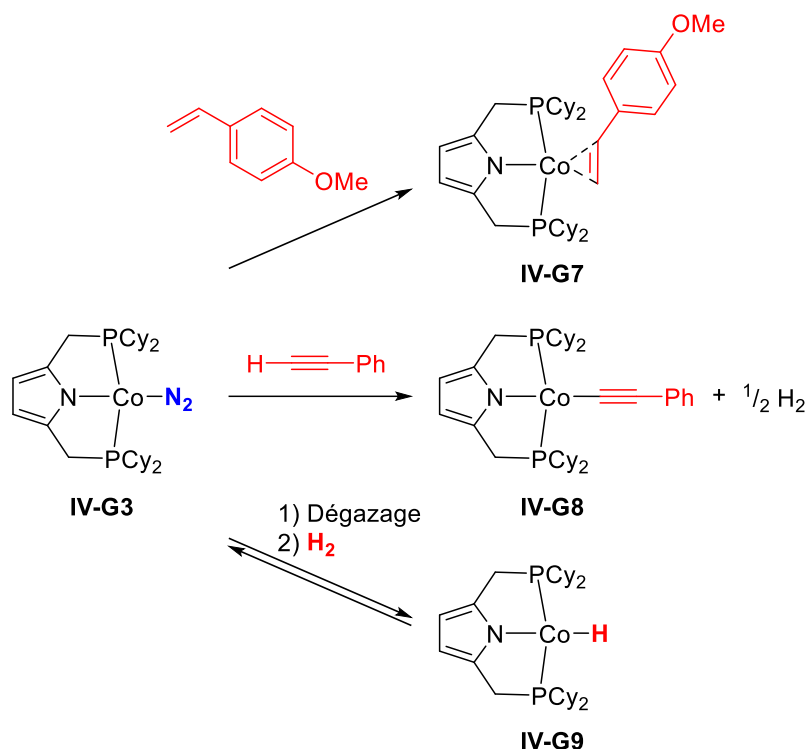


Schéma IV-10 : Etude de la réactivité du complexe de Co^I IV-G3 avec un alcène, un alcyne et H_2 .

Le complexe **IV-G3** a prouvé être catalytiquement actif dans l'hydrogénation d'alcènes terminaux et la semi-hydrogénation d'alcynes internes en utilisant une charge catalytique de 2 mol% sous 2 bar d'hydrogène à température ambiante dans du benzène deutéré (Schéma IV-11). Le produit obtenu était soit l'alcane correspondant, soit un mélange d'alcènes E et Z. Une étude du mécanisme a été réalisée et a montré que le cycle catalytique passait par des intermédiaires de $\text{Co}^I/\text{Co}^{\text{III}}$ et ainsi par deux étapes clés : une addition oxydante et une élimination réductrice.

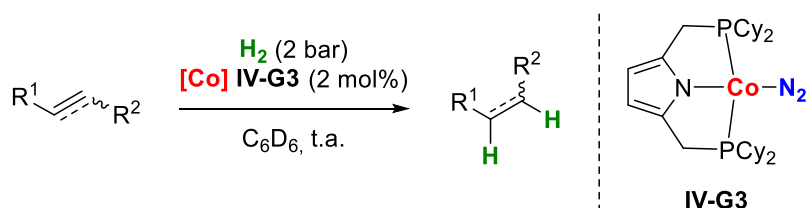


Schéma IV-11 : Hydrogénation d'alcènes et semi-hydrogénation d'alcynes catalysée par le complexe IV-G3.

Le groupe de Gade a également synthétisé une série de complexes de Co^I possédant un ligand pinceur *N*-hétérocyclique carbazole (Schéma IV-12).^{163e,175} Le complexe **IV-H2** a été obtenu après réduction de son précurseur **IV-H1** par un équivalent d'amalgame sodium/mercure à froid. Le complexe **IV-H2** possède une géométrie en T, laissant un site de coordination vacant attractif en réactivité.

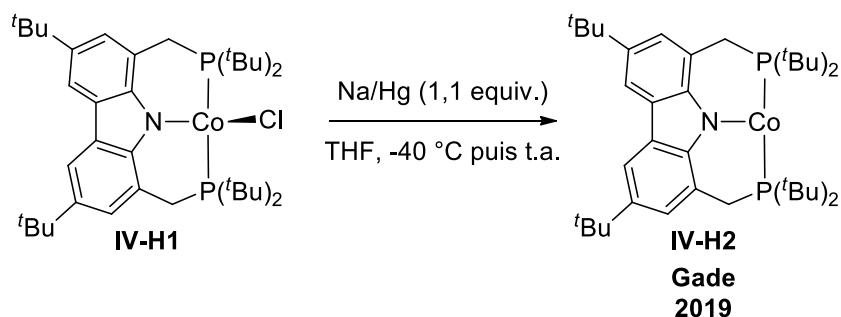


Schéma IV-12 : Synthèse du complexe de Co^I IV-H2.

L'étude de la réactivité du complexe **IV-H2** a été réalisée en présence de divers réactifs tels que du CO, de l'hydrogène ou encore du diphenyle de disulfure donnant respectivement les complexes présentés sur le Schéma IV-13. Dans le cas du CO, une réaction de coordination s'est produite donnant le complexe de Co^I **IV-H3**. Pour les autres réactifs, l'hydrogène et le PhSSPh , une réaction d'addition oxydante a été favorisée, produisant les complexes oxydés de Co^{III} **IV-H4** et de Co^{II} **IV-H5**.

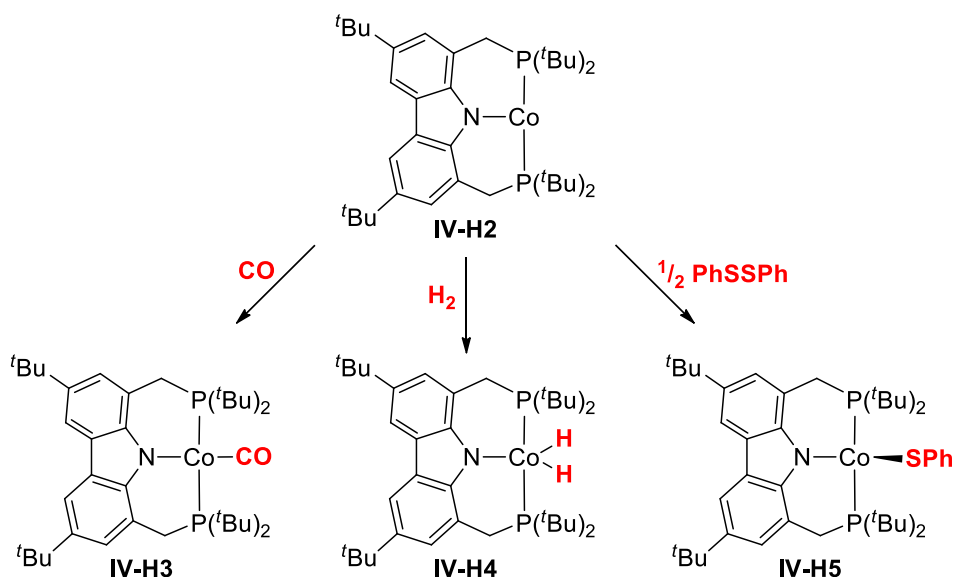


Schéma IV-13 : Etude de la réactivité du complexe de Co^I IV-H2.

¹⁷⁵ L. S. Merz, C. K. Blasius, H. Wadepl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 6102-6113.

Un analogue de fer (**IV-H6**) a également été synthétisé afin de comparer leurs réactivités (Schéma IV-14).¹⁷⁶ Comparé au complexe de cobalt **IV-H3**, qui avait une molécule de CO coordonnée, le complexe de fer **IV-H6** a réagi avec du monoxyde de carbone pour former le complexe **IV-H7** qui possède deux molécules de CO, avec une géométrie pyramide à base carrée. Ensuite, lorsque le complexe **IV-H6** a été mis en présence de benzophénone, le complexe **IV-H8** a été observé. La particularité de ce complexe est sa géométrie en T malgré la coordination du groupement carbonyle. Des calculs théoriques (DFT) ont également suggéré la présence d'un radical sur le ligand carbonyle. Enfin, la réaction du complexe **IV-H6** avec du CO₂ a mené à un mélange des complexes **IV-H9**, portant une molécule de CO, et du dimère **IV-H10** avec un pont oxo. Lorsque ce dernier a été mis en présence d'un excès de CO₂, le complexe **IV-H11** a été observé. Cette étude semble suggérer que le complexe de fer **IV-H6** réagit avec certains substrats lorsque son analogue de cobalt **IV-H2** reste inerte. Il serait intéressant de réaliser de telles études comparatives sur d'autres complexes de métaux de transition non nobles.

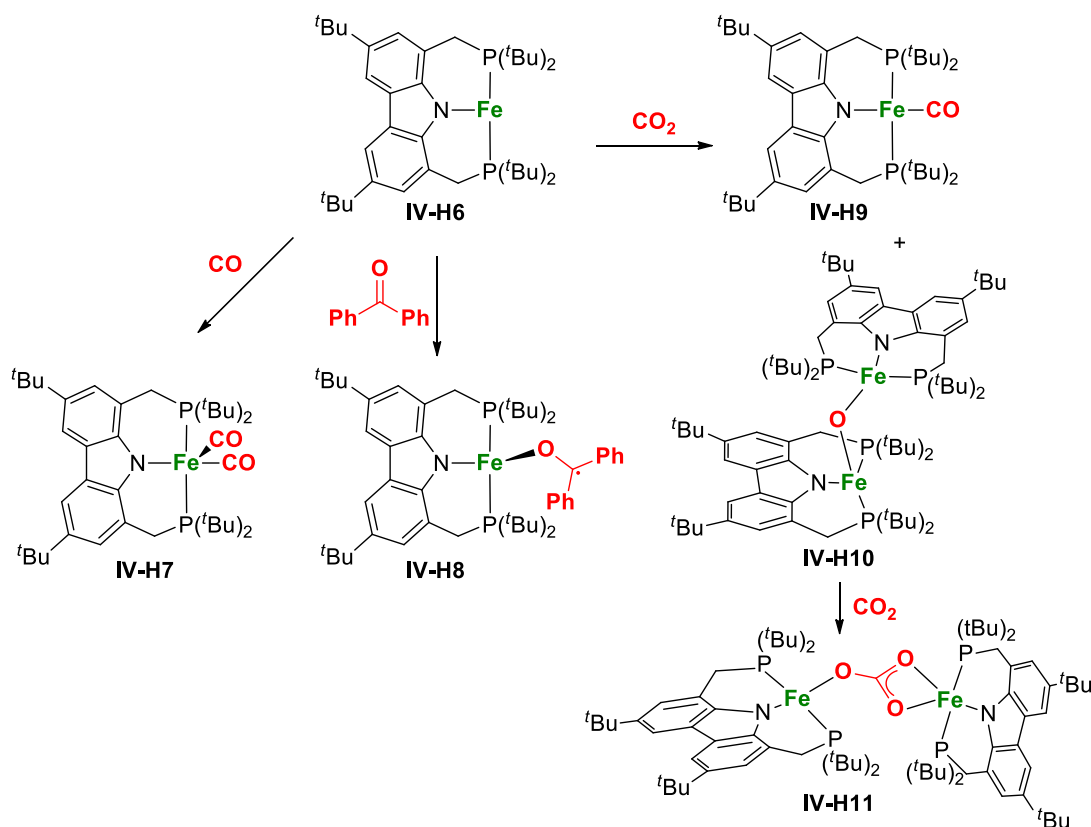


Schéma IV-14 : Etude de la réactivité du complexe de Fe' IV-H6.

¹⁷⁶ a) J. C. Ott, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9448-9452 ; b) J. C. Ott, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 3927-3938.

Par ailleurs, d'autres ligands pinceurs *N*-hétérocycliques à motif phosphino-pyridine ont été développés. Des complexes de cobalt possédant des ligands pinceurs NNN et PNP avec une pyridine ont été grandement étudiés par le groupe de Chirik.¹⁷⁷ En effet, il a synthétisé de nombreux complexes de cobalt à bas degré d'oxydation et a développé de nombreuses applications catalytiques. Ces complexes de Co^I ont pu notamment être appliqués dans des réactions d'hydrogénation asymétrique d'alcènes,¹⁷⁸ de silylation déhydrogénante d'alcènes,¹⁷⁹ de couplage croisé de type Suzuki-Miyaura¹⁸⁰ ou encore dans l'activation de liaisons C-H pour la borylation d'hétérocycles et d'arènes (Schéma IV-15).¹⁸¹

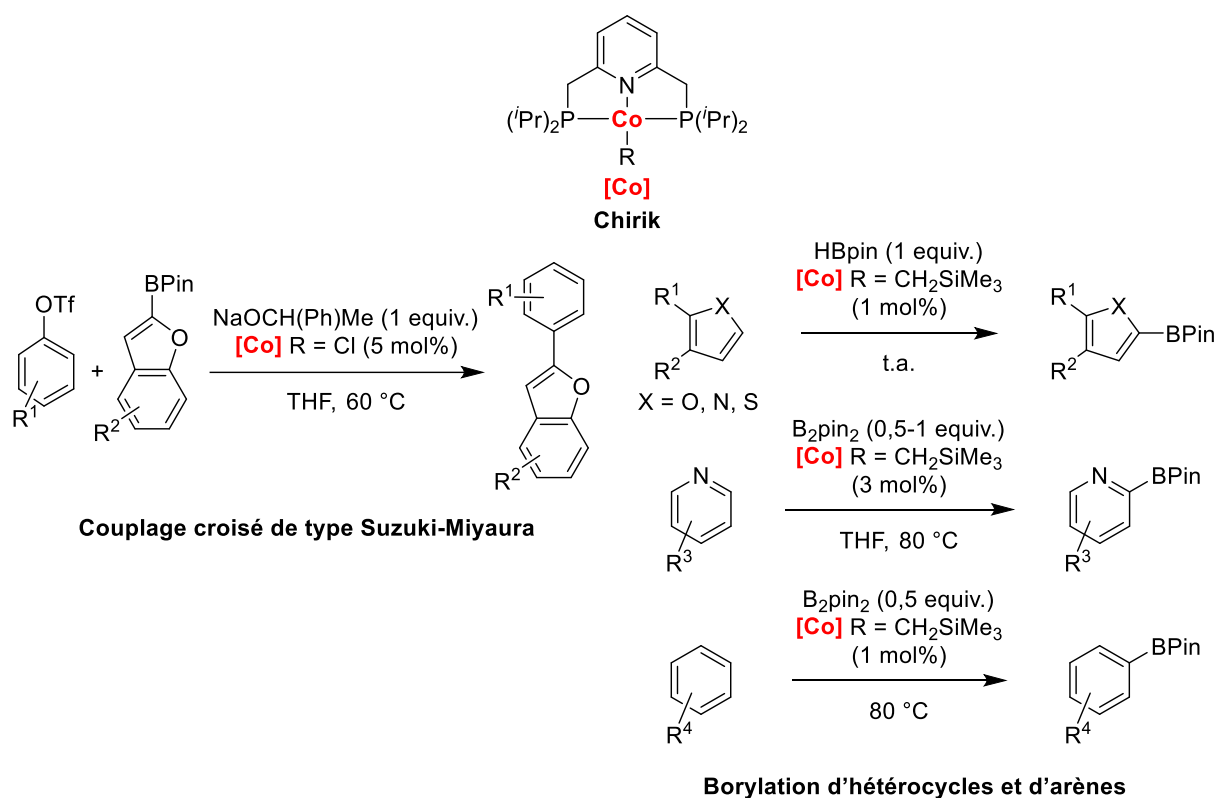


Schéma IV-15 : Exemples d'applications catalytiques des complexes de Co^I développés par Chirik possédant un ligand pinceur PNP.

¹⁷⁷ a) A. C. Bowman, C. Milsman, E. Bill, E. Lobkovsky, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6110-6123 ; b) S. P. Semproni, C. C. Hojilla Atienza, P. J. Chirik, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1956-1960 ; c) R. Arevalo, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9106-9123.

¹⁷⁸ S. Monfette, Z. R. Turner, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4561-4564.

¹⁷⁹ C. C. H. Atienza, T. Diao, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. Delis, J. L. Boyer, A. K. Roy, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12108-12118.

¹⁸⁰ J. M. Neely, M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 935-942.

¹⁸¹ a) J. V. Obligacion, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4133-4136 ; b) J. V. Obligacion, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10645-10653 ; c) T. P. Pabst, J. V. Obligacion, É. Rochette, I. Pappas, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15378-15389.

Par la suite, d'autres groupes ont décrit des complexes de cobalt à bas degré d'oxydation possédant des ligands pinceurs phosphino-pyridines. D'abord, le groupe de Khusnutdinova a synthétisé le complexe de Co^I **IV-12** portant un ligand pinceur PNP tétraméthylé très encombré, dans le but d'éviter la déprotonation en α de la phosphine et favoriser les mécanismes à deux électrons.¹⁸² Ce complexe a été obtenu après la réduction de son précurseur de Co^{II} **IV-11** avec trois équivalents de méthyllithium (Schéma IV-16, haut). L'étude de la réactivité du complexe **IV-12** a été réalisée en présence de H₂ puis de D₂, permettant la formation des produits d'addition oxydante, respectivement les complexes de Co^{III} **IV-13** et **IV-14**. Le complexe **IV-13** a ensuite été mis en présence d'éthylène permettant d'observer la formation d'un complexe de Co^I (**IV-15**), puis la production d'éthane et de **IV-13** en présence d'H₂ (Schéma IV-16, bas). Toutes ces informations ont poussé le groupe de Khusnutdinova à tester le complexe **IV-12** en tant que catalyseur dans l'hydrogénation d'alcynes et d'alcènes. Ce complexe a montré être actif catalytiquement dans les conditions suivantes : 5 mol% de catalyseur, 5 bar d'hydrogène à 100 °C dans du THF ou du toluène deutéré, produisant soit l'alcane correspondant soit un mélange d'alcènes E et Z. Une étude mécanistique a également été réalisée permettant de proposer un cycle catalytique passant par des intermédiaires de Co^I/Co^{III}, avec comme étapes clés une addition oxydante et une élimination réductrice.

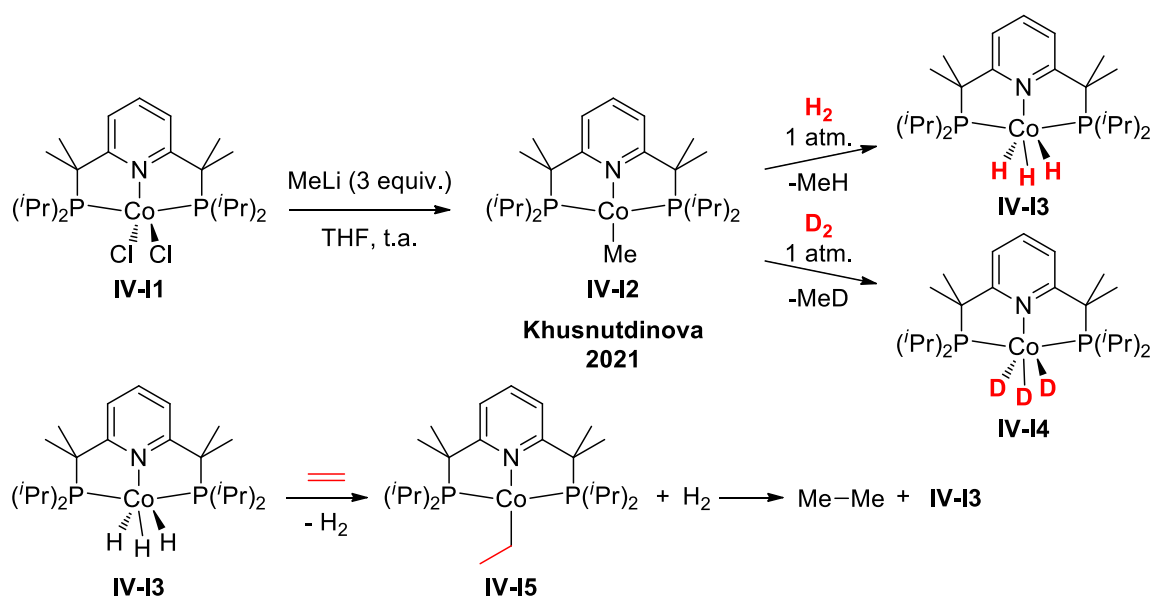


Schéma IV-16 : Synthèse et étude de la réactivité du complexe de Co^I **IV-12** (haut) ; Etude de la réactivité du complexe de Co^{III} **IV-13** avec de l'éthylène (bas).

¹⁸² S. Lapointe, D. K. Pandey, J. M. Gallagher, J. Osborne, R. R. Fayzullin, E. Khaskin, J. R. Khusnutdinova, *Organometallics* **2021**, *40*, 3617-3626.

Ensuite, le groupe de Fryzuk a développé un complexe de Co^I (**IV-J**) possédant un ligand iminophosphorane (Schéma IV-17, gauche), catalytiquement actif dans la silylation de l'azote produisant la tris(triméthylsilyl)amine avec un nombre de rotation (TON) de 200, et un autre complexe de Co^I avec un ligand (phosphino)-1,3-dicétimine (**IV-K2**) (Schéma IV-17, droite).¹⁸³ Le complexe **IV-K2** a été obtenu après réduction par un équivalent de KC₈ de son précurseur de Co^{II} **IV-K1**.

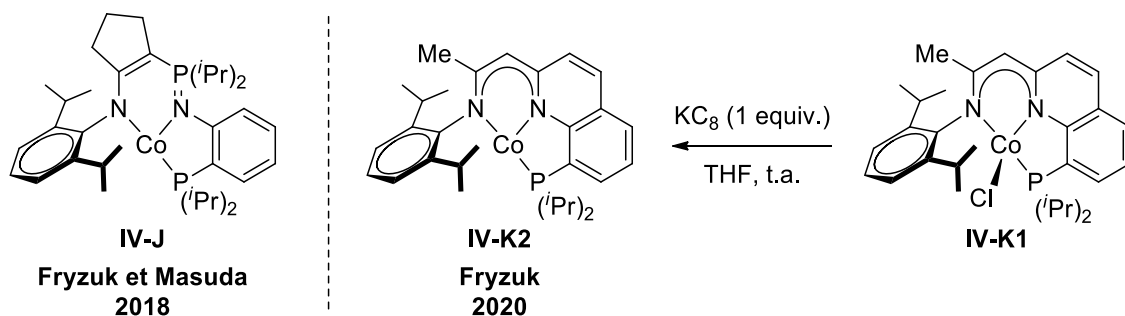


Schéma IV-17 : Complexes de Co^I développés par le groupe de Fryzuk.

Lorsque la réaction de coordination a été réalisée sous N₂, le complexe **IV-K3** possédant une molécule de N₂ coordonnée a été obtenu (Schéma IV-18). Lorsque la réaction s'est déroulée sous argon le composé **IV-K2** avec le ligand seul a été obtenu. Des cycles vide/argon ont permis de favoriser la formation du complexe **IV-K2**.

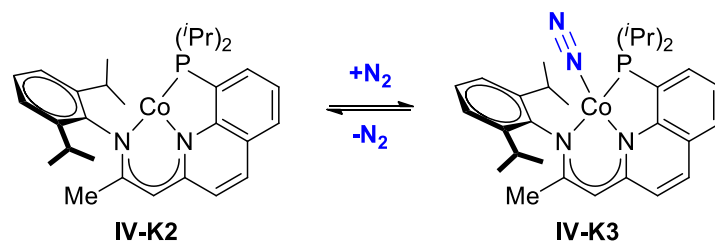


Schéma IV-18 : Equilibre entre les complexes **IV-K2** et **IV-K3**.

Des tests catalytiques non optimisés employant le complexe **IV-K1** en tant que catalyseur dans la silylation de l'azote ont été réalisés (Schéma IV-19, haut), donnant le produit N(SiMe₃)₃ avec un TON de 38. Ces résultats sont encourageants pour des premiers tests préliminaires, une future application catalytique nécessiterait une optimisation supplémentaire. Cette réaction de silylation de l'azote n'est pas facile, peu de complexes de cobalt ont été développés comme catalyseurs de cette réaction. En plus du complexe **IV-J**, un complexe de cobalt bimétallique

¹⁸³ a) T. Suzuki, K. Fujimoto, Y. Takemoto, Y. Wasada-Tsutsui, T. Ozawa, T. Inomata, M. D. Fryzuk, H. Masuda, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3011-3015 ; b) C. A. Sanz, C. A. Stein, M. D. Fryzuk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1465-1471.

(IV-L) a été décrit par Gagliardi et Lu comme catalysant cette réaction de silylation de l'azote avec un rendement de 30% en produit $N(\text{SiMe}_3)_3$, correspondant à un TON de 200 (Schéma IV-19, bas).¹⁸⁴

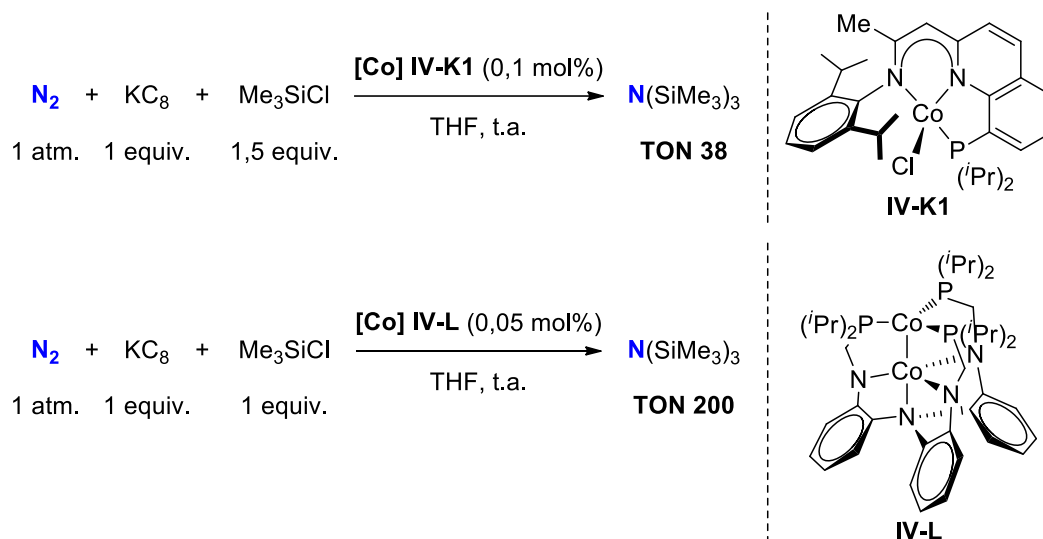


Schéma IV-19 : Application catalytique des complexes IV-K1 (haut) et IV-L (bas) dans la silylation de l'azote.

Enfin, le groupe de Meyer a récemment décrit une série de complexes de cobalt à bas degré d'oxydation possédant un ligand composé d'une combinaison de deux ligands pinceurs afin de former une plateforme originale liée par un motif pyrazole (Schéma IV-20).¹⁸⁵ Le complexe IV-M2 a été obtenu après réduction par 10 équivalents d'hydrure de potassium de son précurseur de Co^{II} IV-M1, en présence de 4 équivalents de 2.2.2-cryptand sous azote. Ce complexe a été caractérisé par cristallographie, montrant une géométrie plane carrée. De plus, la déaromatisation de la pyridine ainsi qu'une légère élongation de la liaison N-N correspondant à une faible activation de l'azote ont été observées, soulignant une réactivité intéressante de ce complexe. La présence du cryptand est essentielle à la réaction car en son absence, un mélange d'espèces paramagnétiques et diamagnétiques a été obtenu, néanmoins son rôle reste encore incertain.

¹⁸⁴ R. B. Siedschlag, V. Bernales, K. D. Vogiatzis, N. Planas, L. J. Clouston, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4638-4641.

¹⁸⁵ M. Li, S. K. Gupta, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14480-14487.

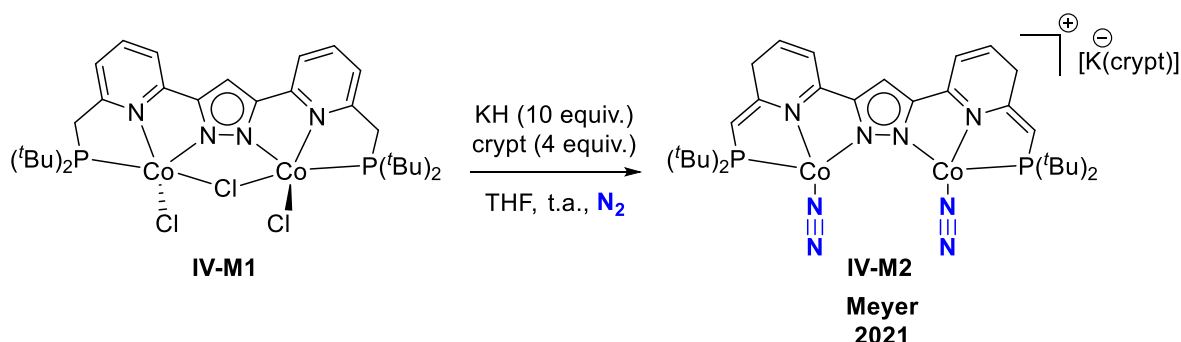


Schéma IV-20 : Synthèse du complexe de Co' IV-M2.

Ce complexe a ensuite été testé dans une réaction catalytique de silylation de l'azote. Cette réaction catalytique employait un équivalent de Me₃SiCl et un équivalent de KC₈ sous une atmosphère de N₂ en présence de seulement 0,05 mol% de catalyseur **IV-M2** dans du THF à température ambiante (Schéma IV-21). Dans ces conditions, un rendement de N(SiMe₃)₃ de 22,4% a été obtenu correspondant à un TON de 150. Abaisser la température à -40 °C pendant les deux premières heures de réaction a permis d'augmenter le rendement à 36%, soit un TON de 240. Une optimisation plus poussée des conditions expérimentales pourrait permettre d'augmenter le rendement en produit silylé. Le complexe **IV-M2** est donc bien actif dans l'activation de l'azote.

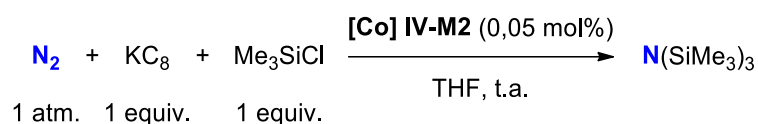


Schéma IV-21 : Application catalytique du complexe IV-M2 dans la silylation de l'azote.

En conclusion, des complexes de Co^I avec des ligands pinceurs N-hétérocycliques, pyrrole, carbozoles et pyridines, ont été synthétisés et l'étude de leurs réactivités a été réalisée. D'abord, des complexes possédant des ligands pinceurs PNP pyrroles ont été développés et ont montré être catalytiquement actifs dans l'hydrogénation d'alcènes et la semi-hydrogénation d'alcynes. Ensuite, de nombreux complexes de Co^I avec des ligands pinceurs PNP pyridines ont été développés. Suite aux nombreux travaux que Chirik a initialement développé sur la synthèse de complexes de Co^I avec ce type de ligand pinceur et leurs multiples applications catalytiques, d'autres groupes ont également étudié ce type de complexe. Par exemple, le groupe de Khusnutdinova a développé un catalyseur permettant l'hydrogénation d'alcènes et la semi-hydrogénation d'alcynes. Enfin, les complexes de Co^I de

Fryzuk et de Meyer, qui possèdent un ligand pinceur PNN, ont montré des réactivités intéressantes dans l'activation de l'azote, notamment dans la réaction catalytique de silylation de l'azote.

1.3. Les enjeux et objectifs

Dans cette étude bibliographique, nous venons d'évoquer le fait que divers complexes de cobalt à bas degré d'oxydation avec des ligands pinceurs ont été développés et l'étude de leurs réactivités a été réalisée. Cependant, aucun complexe de cobalt à bas degré d'oxydation possédant un ligand bidenté *P,N* n'a été décrit dans la littérature. C'est pourquoi, l'objectif de ce projet est d'étudier la réactivité des complexes de cobalt précédemment synthétisés dans le chapitre 2 en présence d'un agent réducteur. Il serait également possible d'envisager étudier la réactivité de ces complexes de cobalt à bas degré d'oxydation puis d'examiner une potentielle application catalytique. En effet, le fait de travailler avec un complexe de cobalt ayant un autre degré d'oxydation pourrait nous permettre d'accéder à des réactivités différentes, comparé à l'emploi de Co^{II} . Par exemple, il serait possible d'envisager une application en hydrofonctionnalisation d'alcènes, en hydrogénation d'alcènes ou dans activation de l'azote, comme ce qui a été présenté précédemment dans cette étude bibliographique.

2. Etude de la réduction de complexes de cobalt

Nous avons évoqué dans le chapitre 2 que les complexes de cobalt synthétisés avaient été testés dans différentes réactions catalytiques et n'avaient pas montré être des catalyseurs adaptés dans des réactions de couplages croisés réducteurs. Les complexes de cobalt utilisés dans ces couplages croisés réducteurs étaient les complexes avec un ligand 8-(diisopropylphosphino)quinoline (L^{iPr}) ou (diisopropylphosphino)phénylpyridine (L'^{iPr}). Ces complexes ont été employés dans des réactions de couplage croisé réducteur entre deux halogénures aryle-alkyle ou alkyle-alkyle en présence d'un réducteur, le manganèse (Schéma IV-22). Dans ce chapitre, nous allons étudier le comportement en réduction de ces complexes de cobalt dans le but de comprendre pourquoi ce ne sont pas des complexes adaptés dans ces réactions de couplage croisé réducteur.

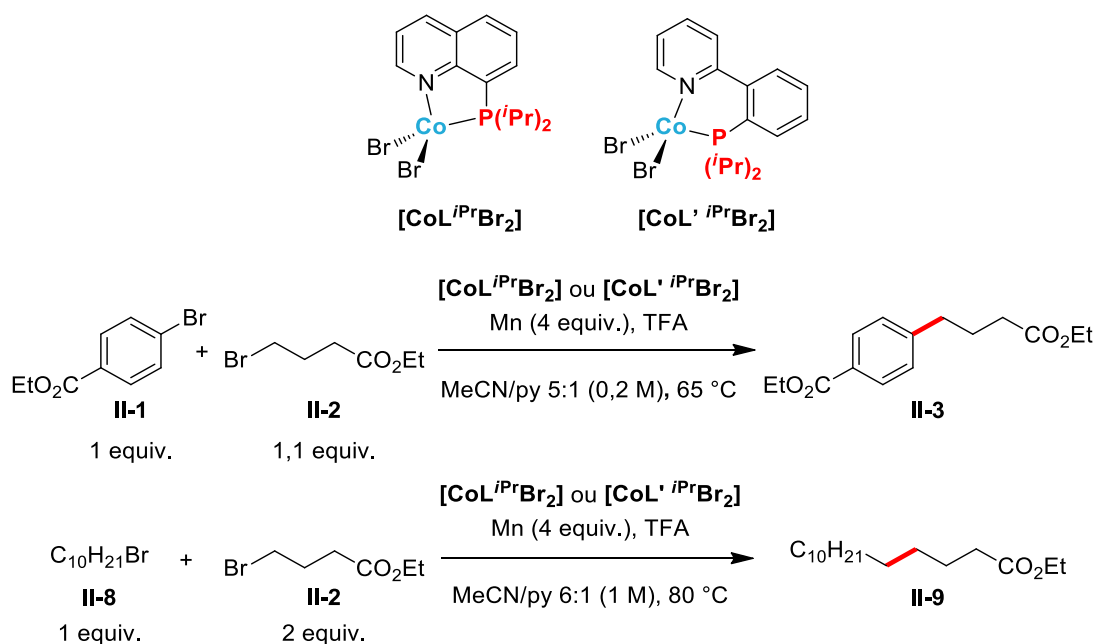


Schéma IV-22 : Couplages croisés réducteurs aryle-alkyle (haut) et alkyle-alkyle (bas) catalysés par les complexes de cobalt définis $[CoL^{iPr}Br_2]$ et $[CoL'^{iPr}Br_2]$.

Dans un premier temps, des expériences proches des conditions catalytiques du couplage croisé réducteur ont été réalisées (Schéma IV-23). Ces conditions correspondaient aux conditions de la réaction catalytique sans les partenaires de couplage, c'est-à-dire que le complexe $[CoL^{iPr}Br_2]$ ou $[CoL'^{iPr}Br_2]$ était mélangé à un excès de manganèse dans de l'acétonitrile ou dans un mélange d'acétonitrile/pyridine (ratio 6:1). Le but de cette expérience

était d'observer une nouvelle espèce de cobalt pouvant expliquer pourquoi le couplage ne se produisait pas. Lors de la réaction, un changement de couleur de bleu ou vert à marron foncé a été observé, indiquant une probable réaction. Malheureusement, aucun cristal n'a été obtenu malgré de nombreux essais de cristallisation, ne permettant pas de conclure sur la nature de la réaction et d'une potentielle nouvelle espèce de cobalt.

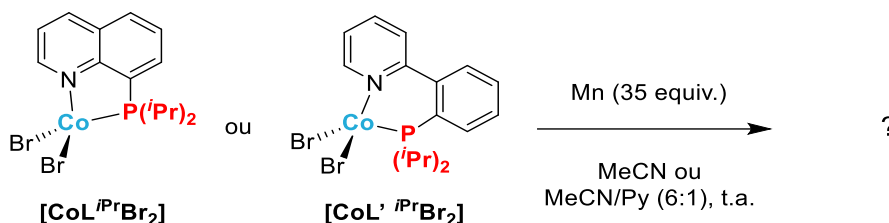


Schéma IV-23 : Conditions expérimentales similaires aux couplages croisés réducteurs.

N'ayant pas réussi à obtenir d'information claire, l'idée était ensuite de simplifier le système dans le but de favoriser une réaction puis obtenir une structure cristallographique. Pour cela, le solvant a été remplacé par un solvant moins coordonnant tel que le THF ou le toluène. Une faible solubilité des complexes de départ dans le toluène comparé au THF rend ce solvant moins adapté. Une réaction employant simplement le complexe dans du THF en présence de manganèse a donc été réalisée (Schéma IV-24). Pour chaque complexe, un changement de couleur de bleu ou vert à marron foncé a été observé, indiquant une très probable réaction. Cependant, seulement dans le cas du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ des cristaux ont été isolés après réaction et analysés par diffraction des rayons X permettant d'obtenir la structure présentée ci-dessous.

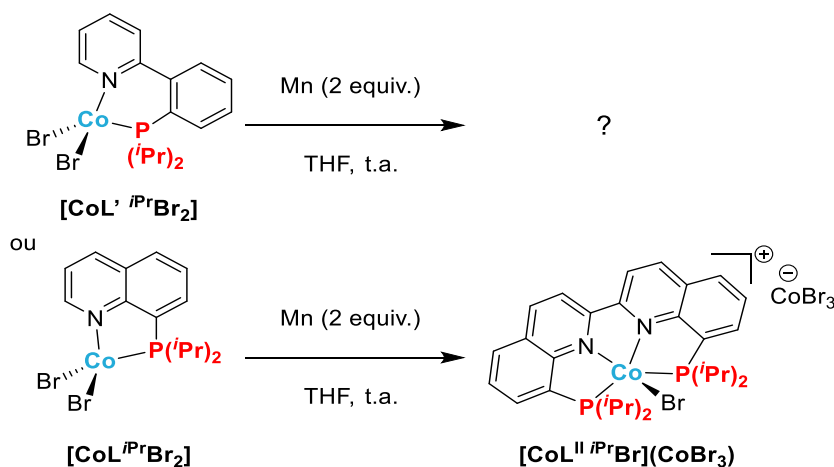


Schéma IV-24 : Réaction des complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}'^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ avec du manganèse.

Le complexe $[\text{CoL}^{\text{II}} \text{iPrBr}](\text{CoBr}_3)$ a d'abord été analysé par spectroscopie RMN. Le spectre RMN ^{31}P n'a montré aucun signal dû au paramagnétisme du complexe. Par ailleurs, des singulets entre 200 et -12 ppm sont observés sur le spectre RMN ^1H (Figure IV-2). Quatre signaux intègrent pour 2 protons, résonnant à 37,32, 26,96, 14,69 et -12,07 ppm, correspondant probablement à une partie des protons des quinolines. Ensuite, deux signaux à 11,28 et -7,46 ppm ont une intégration de 12 protons chacun, ce qui pourrait correspondre aux protons des méthyles des groupements *iso*-propyles portés par les phosphines. Un dernier signal intégrant pour 4 protons est observé à 200,56 ppm qui est difficilement attribuable. Il est également important de mentionner que deux protons n'ont pas été observés sur ce spectre RMN ^1H .

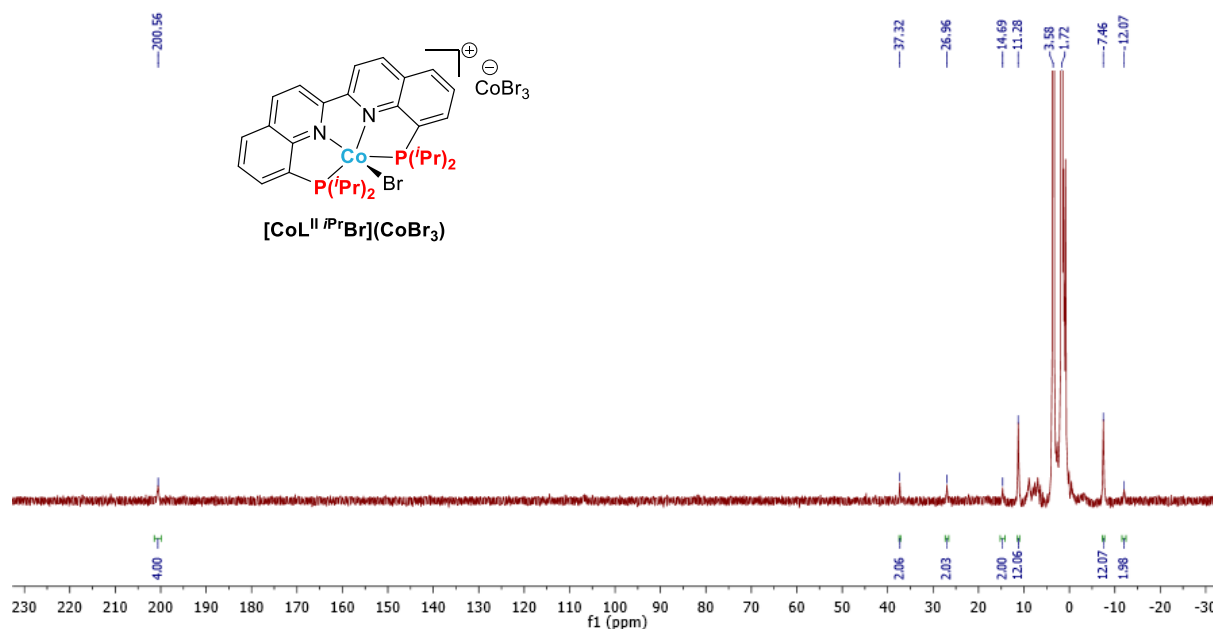


Figure IV-2 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{CoL}^{\text{II}} \text{iPrBr}](\text{CoBr}_3)$ (THF-d_8 , 300 MHz, 25°C).

Le moment magnétique du complexe $[\text{CoL}^{\text{II}} \text{iPrBr}](\text{CoBr}_3)$ a été mesuré en utilisant la méthode d'Evans. Une valeur de $4,58 \mu_{\text{B}}$ a été obtenue, qui met en évidence un complexe de Co^{II} haut spin ($S = 3/2$), comme son précurseur $[\text{CoL}^{\text{II}} \text{iPrBr}]$.

Le complexe $[\text{CoL}^{\text{II}} \text{iPrBr}](\text{CoBr}_3)$ a été analysé par spectrométrie de masse à haute résolution montrant l'ion fragment $[\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{CoP}_2]^+$ caractéristique de ce complexe donnant la masse expérimentale 547,1835 uma (théorique 547,1837 uma). Enfin, ce complexe a été caractérisé par cristallographie utilisant la DRX sur monocristal (Figure IV-3). Ce complexe possède une géométrie pyramide à base carrée. La structure cristallographique permet de bien identifier le couplage des ligands quinolines entre les carbones C1 et C2 en position α des azotes N1 et

N2 entraînant une position en *cis* des phosphines. Il est possible d'envisager qu'une fois l'électron transféré sur le complexe, celui-ci ait pu être délocalisé sur un ligand afin de réaliser un couplage entre les positions C1 et C2 avec une autre molécule de ligand ayant comme conséquence la libération d'une molécule d'H₂. Cette hypothèse s'appuie sur le caractère non innocent du ligand phosphinoquinoline, favorisant le fait que la charge soit portée par le ligand plutôt que par le centre métallique. Des exemples de tels couplages de ligands pyridines intermoléculaires avec des lanthanides¹⁸⁶ ou des métaux de transitions non nobles¹⁸⁷ tels que du fer¹⁸⁸ ont déjà été décrits dans la littérature. Il est également possible d'envisager qu'une partie du cobalt ait été réduit sous forme de Co⁰ nanoparticules.

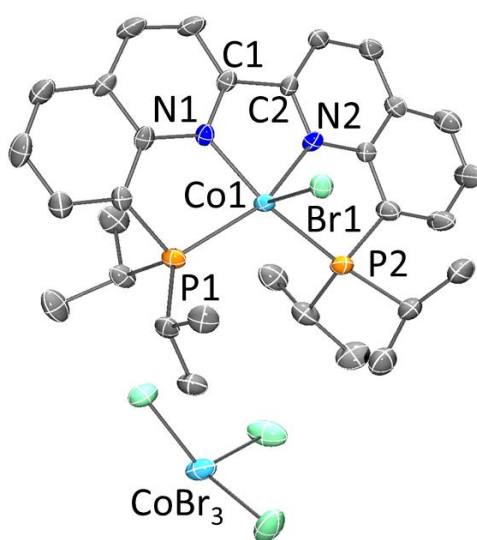


Figure IV-3 : Représentation ORTEP du complexe [CoL^{II}iPrBr](CoBr₃) avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) : Co1-N1 1,940(4), Co1-N2 1,933(7), Co1-P1 2,244(2), Co1-P2 2,270(2), Co1-Br1 2,532(2), C1-C2 1,48(1) ; Angles (°) : P1-Co1-N1 83,4(2), P1-Co1-N2 85,0(2), P1-Co1-P2 108,49(9), N1-Co1-N2 80,8(3), N1-Co1-Br1 88,2(2), P1-Co1-Br1 98,21(7), N2-Co1-Br1 97,2(2), P2-Co1-Br1 98,95(7).

¹⁸⁶ a) S. Labouille, F. Nief, X.-F. Le Goff, L. Maron, D. R. Kindra, H. L. Houghton, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2012**, 31, 5196-5203 ; b) G. Nocton, W. W. Lukens, C. H. Booth, S. S. Rozenel, S. A. Medling, L. Maron, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8626-8641.

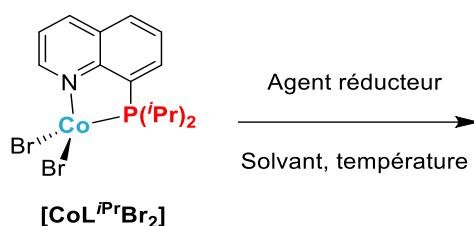
¹⁸⁷ I. Müller, C. G. Werncke, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4932-4938.

¹⁸⁸ T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, G. J. Christian, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, S. Ye, F. Neese, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20352-20364.

Nous venons de voir que la réaction entre le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et un excès de manganèse produisait le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$. La présence de cette espèce pourrait expliquer pourquoi la réaction de couplage croisé réducteur ne se produit pas. En effet, dans la réaction de couplage croisé réducteur, le cycle catalytique passe par la réduction du Co^{II} en Co^{I} . Dans le cas du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, le centre métallique a montré ne pas se réduire en Co^{I} mais à réagir pour former une nouvelle espèce de cobalt. Cette réaction secondaire pourrait expliquer pourquoi le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ n'est pas adapté dans la réaction de couplage croisé réducteur.

Dans la suite du projet, l'objectif est d'étudier la réduction du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ dans le but d'isoler un complexe de Co^{I} après réduction monoélectronique ou de former un complexe hydrure de cobalt. Afin d'observer l'influence que pourrait avoir l'agent réducteur utilisé, différents agents réducteurs de natures et de potentiels réducteurs différents ont été testés (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Comparaison de l'utilisation de différents agents réducteurs.



Agent réducteur	Equivalent	Solvant	T (°C)	Observations
Mn	1	THF	25	Changement de couleur vert à marron foncé Pas de cristallisation
Mn	2	THF	25	Changement de couleur vert à marron foncé Cristaux
KC ₈	1	THF	-38 ^a	Changement de couleur vert à marron foncé Cristaux
KC ₈	1	Toluène	25	Changement de couleur vert à marron foncé Pas de cristallisation
KC ₈	2	THF	-38 ^a	Changement de couleur vert à marron foncé Cristaux
KBHET ₃	1	THF	25	Changement de couleur vert à marron foncé Pas de cristallisation
KBHET ₃	1	Toluène	25	Changement de couleur vert à marron foncé Pas de cristallisation
KBH ₄	1	THF	25	Pas de réaction
KBH ₄	2	THF	25	Pas de réaction

^aTempérature correspondant au congélateur de la boîte à gants.

Pour chacune des réactions, le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ a été solubilisé dans du THF ou du toluène, puis, l'agent réducteur a été ajouté au milieu réactionnel. Quand la réaction était réalisée à -38 °C le milieu réactionnel a été refroidi avant d'ajouter l'agent réducteur. Dans le cas des réactions à froid, le milieu réactionnel a été conservé à -38 °C pendant une nuit sans agitation alors que les réactions à température ambiante ont été agitées pendant une nuit à température ambiante. Les réactions utilisant comme réactif le manganèse, le KC₈ ou le

KBH₄ ont mené à des changements de couleur, ce qui indique très probablement qu'une réaction s'est produite. Seul le KBH₄ semble ne pas avoir réagi. Cependant, les espèces formées étant paramagnétiques, une simple analyse RMN ¹H n'a pas suffi à conclure sur la structure du complexe formé. Ainsi, une analyse cristallographique complémentaire était nécessaire. Les résultats ayant mené à la formation de cristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X et ainsi mener à la détermination de la structure des complexes, sont résumés sur le Schéma IV-25. Dans le cas où aucun cristal n'a été obtenu mais un changement de couleur a tout de même été observé, il est possible d'envisager que soit plusieurs espèces ont été formées, soit que le centre métallique a été réduit en Co⁰ sous forme de nanoparticules ou encore que le système de cristallisation n'était pas adapté pour faire cristalliser l'espèce ou les espèces formées.

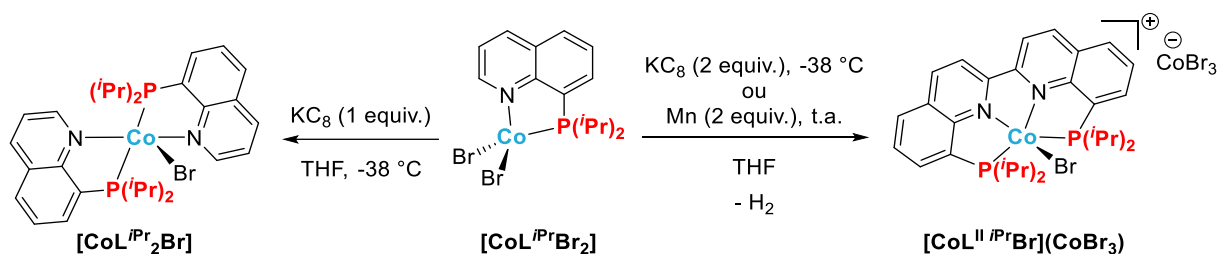


Schéma IV-25 : Complexes de cobalt obtenus en présence de différents agents réducteurs.

L'utilisation d'un équivalent de graphite de potassium (KC₈) a permis de former un complexe de Co^I, **[CoL^{iPr}₂Br]**. Ce complexe a d'abord été analysé par spectroscopie RMN ³¹P et ¹H. Aucun signal n'a été observé sur le spectre RMN ³¹P. Des signaux entre 198 et -15 ppm intégrant pour 1, 2, 3, 9 ou 12 protons ont été observés sur le spectre RMN ¹H. Il est néanmoins assez difficile d'attribuer ces signaux. Ce complexe a également été caractérisé par cristallographie sur monocristal, permettant de mettre en évidence sa géométrie bipyramide trigonale (Figure IV-4). Cette structure cristallographique permet également de remarquer que les phosphines sont positionnées en *trans*, probablement dans un but de limiter l'encombrement stérique dû aux groupements *iso*-propyles sur les phosphines. Par ailleurs, malgré de nombreuses tentatives de reproduction de ce résultat, il n'a pas été possible de répéter la synthèse de ce complexe. Ceci pourrait s'expliquer par une réaction de transfert d'électrons solide-liquide qui n'est pas favorable ou une faible stabilité du complexe.

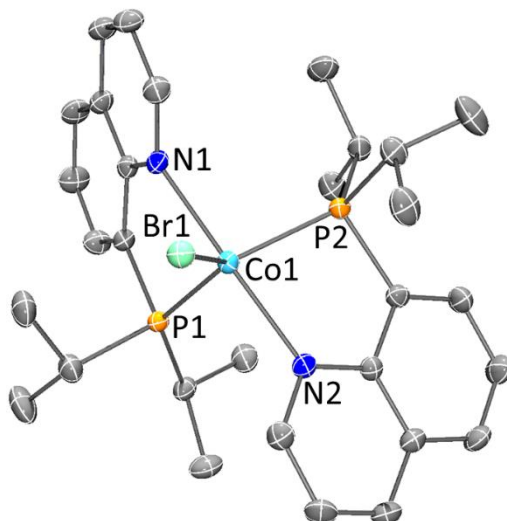


Figure IV-4 : Représentation ORTEP du complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}]$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) : $\text{Co1-N1} = \text{Co-N2} 2,184(19)$, $\text{Co1-P1} = \text{Co-P2} 2,2741(6)$, $\text{Co1-Br1} 2,4971(6)$; Angles (°) : $\text{P1-Co1-N1} = \text{P2-Co1-N2} 80,32(5)$, $\text{P2-Co1-N1} = \text{P1-Co1-N2} 97,11(5)$, $\text{N1-Co1-Br1} = \text{N2-Co1-Br1} 92,50(5)$, $\text{P1-Co1-Br1} = \text{P2-Co1-Br1} 120,58(18)$.

Par ailleurs, l'emploi de deux ou cinq équivalents de manganèse ou de KC_8 a mené à la formation du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$. Comme décrit précédemment, cette espèce de cobalt a été obtenue après couplage entre deux ligands quinolines. Ce complexe a été obtenu plusieurs fois et cette réaction a même été réalisée sur une échelle de 0,5 mmol, contre 0,1 mmol habituellement, permettant d'obtenir un rendement de 70%. Cependant, plus récemment des problèmes de reproductibilité ont été remarqués.

Dans l'optique d'utiliser ce complexe en catalyse et ainsi d'éviter toutes interférences dues au contre ion CoBr_3^- , des réactions de métathèse de sel employant divers réactifs tels que KPF_6 , NH_4PF_6 et NaBF_4 ont été testées. Les produits obtenus lors de l'utilisation des sels KPF_6 et NH_4PF_6 ont donné des solides alors que le produit obtenu avec l'utilisation de NaBF_4 a été obtenu sous forme visqueuse. Le contre ion PF_6^- semble donc plus adapté. Cependant, aucun cristal n'a été obtenu, ne permettant pas de confirmer la réussite de la métathèse de sel. Seule une analyse par spectrométrie de masse à haute résolution a confirmé la présence du contre ion PF_6^- et l'absence de l'ion Br^- , lors de l'utilisation de KPF_6 en excès. Ce réactif semble donc le plus prometteur.

Dans le but d'examiner si le couplage des ligands quinolines est également observable avec d'autres complexes de cobalt ($[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$), des conditions expérimentales similaires impliquant deux équivalents d'agent réducteur ont été appliquées

(Schéma IV-26). Malheureusement, même si un changement de couleur a été observé, seuls les produits de départ ont été cristallisés. Il est possible d'envisager qu'une partie des complexes ait été réduit en Co^0 sous forme de nanoparticules et que le reste soit resté sous la forme du produit de départ Co^{II} ou encore que seuls les complexes de départ aient cristallisés.

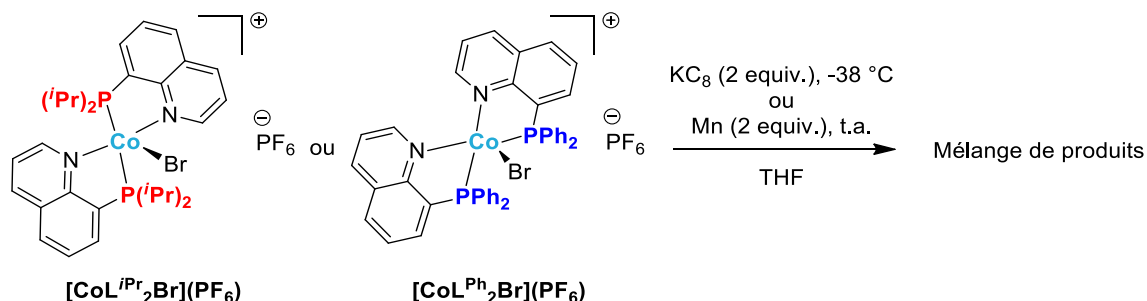


Schéma IV-26 : Réaction des complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ avec du KC_8 ou du manganèse.

Cette réaction a été répétée sans l'utilisation de dichlorométhane pour la cristallisation, afin d'éviter une potentielle addition oxydante sur le complexe de cobalt réduit. Dans ce cas, une espèce de Co^{I} a été isolée ($[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}]$) après réduction du complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (Schéma IV-27). Le couplage des quinolines n'a pas été observé, en effet dans ce cas le centre métallique a été réduit d'une unité pour former un Co^{I} . La réaction de réduction du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ a également été reproduite sans utilisation de dichlorométhane dans l'étape de cristallisation, mais à ce jour aucun résultat n'a encore été obtenu.

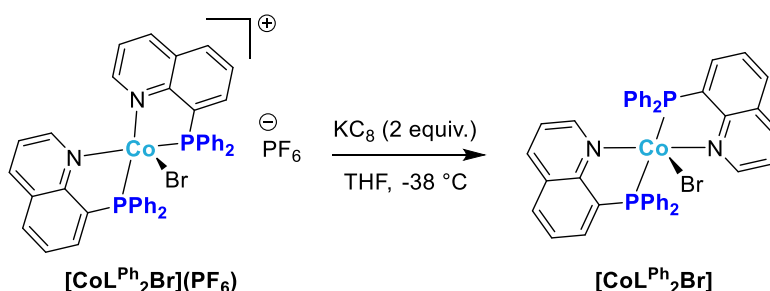


Schéma IV-27 : Réaction du complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ avec du KC_8 .

Le complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}]$ a été caractérisé seulement par cristallographie (Figure IV-5). Il possède une géométrie bipyramide trigonale similaire au complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}]$ obtenu précédemment. L'organisation de la sphère de coordination du complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}]$ est également similaire au complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}]$. Il possède deux ligands dont les phosphines sont positionnées en *trans* et un atome de brome. Cette organisation diffère de son précurseur $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$, où les phosphines étaient positionnées en *cis*.

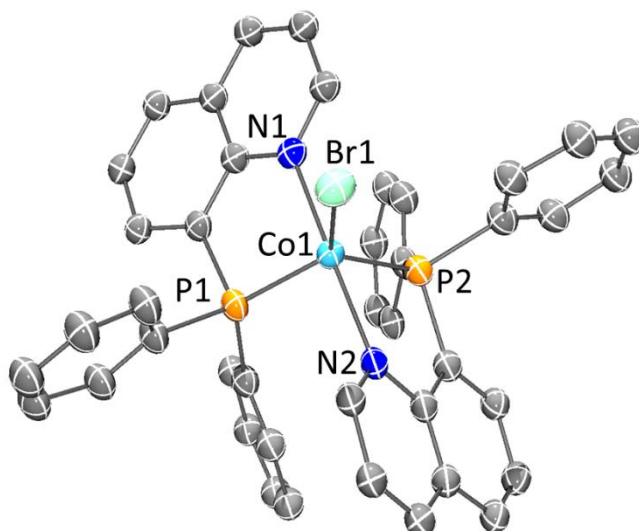


Figure IV-5 : Représentation ORTEP du complexe $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}]$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) : Co1-N1 2,15(2), Co1-N2 2,15(2), Co1-P1 2,217(6), Co1-P2 2,206(5), Co1-Br1 2,469(3) ; Angles (°) : N1-Co1-P2 81,7(4), P2-Co1-N2 94,0(4), N2-Co1-P1 96,4(4), P1-Co1-N1 82,5(4), N1-Co1-Br1 93,3(4), P1-Co1-Br1 126,2(2), N2-Co1-Br1 91,2(4), P2-Co1-Br1 127,5(2).

En conclusion, cette étude de réduction du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ a permis de mettre en évidence la formation d'un nouveau complexe de cobalt intéressant : $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$. Ce complexe a été formé grâce à un couplage entre deux ligands quinolines. Cependant, les derniers résultats obtenus ont montré des problèmes de reproductibilité au niveau de sa synthèse. Il serait donc important de mieux comprendre la stabilité de ce composé. Des expériences complémentaires seraient nécessaires afin d'optimiser la voie de synthèse du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$, pour ensuite pouvoir étudier sa réactivité et son application catalytique. Par ailleurs, la réduction des complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ a permis d'obtenir respectivement les complexes de Co^{I} $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}]$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}]$. Dans ces deux cas, le couplage des ligands quinolines n'a pas été observé. De plus, ces espèces de Co^{I} n'ont été obtenus qu'une seule fois et ne semblent pas très favorables et reproductibles. Dans le but de compléter cette étude, il serait intéressant de comparer si un complexe similaire à $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ pourrait être formé avec d'autres métaux de transition non nobles. C'est pourquoi dans la suite du projet, des complexes de nickel et de fer utilisant les mêmes ligands phosphinoquinolines ont été synthétisés dans le but de pouvoir les comparer avec ces complexes de cobalt. Des études de réductions pourront ensuite être réalisées.

3. Synthèse de complexes de nickel et de fer

Dans le but de comparer la réactivité observée avec le complexe de cobalt, une série de complexes de nickel et de fer employant les ligands préalablement synthétisés à base de phosphinoquinoline a été préparé.

3.1. Synthèse de complexes de nickel

Dans un premier temps, une série de complexes de nickel a été synthétisée. Cette série de complexes utilisait le même ligand, la phosphinoquinoline. Un précurseur de nickel, le $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ a été employé dans le but d'obtenir des complexes similaires à ceux obtenus avec les sels de cobalt. La présence du ligand diméthoxyéthane (dme) a permis d'augmenter la solubilité du précurseur de nickel dans le solvant (THF). Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant a été évaporé puis, le solide résiduel lavé à l'éther diéthylique. Le complexe de Ni^{II} a été obtenu après séchage sous pression réduite. La même procédure a été réalisée pour chaque complexe de la série utilisant la 8-(diisopropylphosphino)quinoline (L^{iPr}) et la 8-(diphénylphosphino)quinoline (L^{Ph}) avec un ou deux équivalents de ligand (Schéma IV-28).

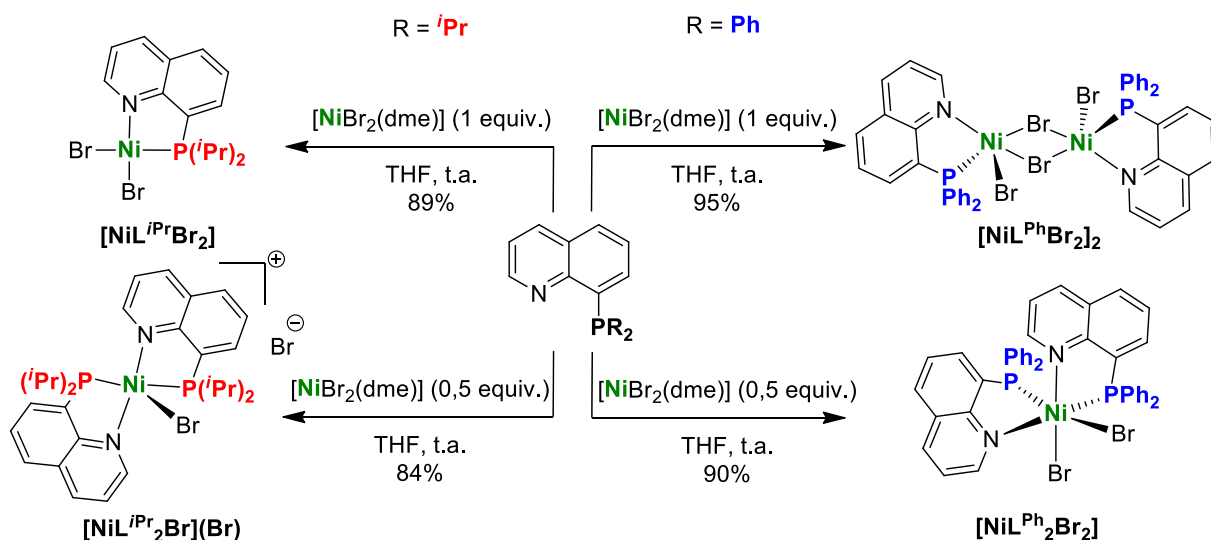


Schéma IV-28 : Synthèse des divers complexes de Ni^{II} .

Les réactions employant un équivalent de ligand ont permis de former les complexes correspondants $[\text{NiL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$. De même, l'utilisation de deux équivalents de ligand a mené à la formation des complexes $[\text{NiL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{Br})$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}_2]$. L'emploi du nickel a permis de former les espèces métalliques attendues. Une fois les complexes de nickel formés, ils ont été caractérisés par différentes techniques. D'abord, ces complexes ont été analysés par spectroscopie RMN multi-noyaux. Le spectre RMN ^{31}P de tous les complexes n'a montré aucun signal dû au paramagnétisme des complexes. Par ailleurs, chaque complexe de nickel a un spectre RMN ^1H différent. Le spectre RMN ^1H du complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ est relativement simple (Figure IV-6). Cinq singulets intégrants pour 1 proton entre 13 et 8 ppm sont observés, correspondant très probablement aux protons aromatiques de la quinoline, ainsi que deux singulets résonnant à 2,58 et 1,74 ppm (6H), correspondant aux méthyles des groupements *iso*-propyles présents sur la phosphine. Cependant, par rapport au nombre total de protons attendu, 3 protons ne sont pas observés.

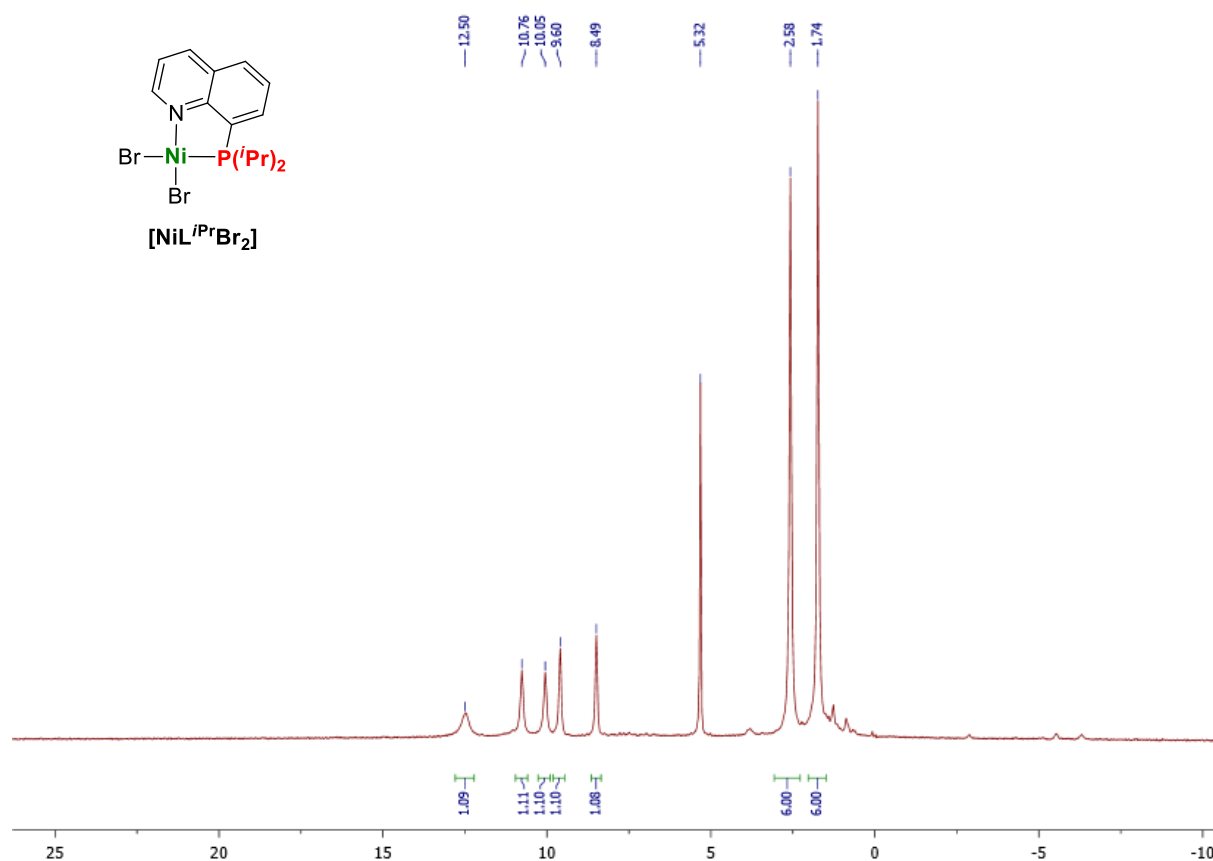


Figure IV-6 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 25°C).

En ce qui concerne les complexes $[\text{NiL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$, la présence de THF est observée sur les spectres RMN ^1H , montrant que les produits ne sont pas complètement secs. Pour le complexe $[\text{NiL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, des singulets entre 28 et -1,5 ppm sont observés, la somme de ces signaux intègre pour le nombre de protons attendu. Il est néanmoins plus difficile d'attribuer ces signaux, comparé au complexe $[\text{NiL}^{\text{Pr}}\text{Br}_2]$. Dans le cas des complexes $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$, seuls des protons aromatiques sous forme de singulets résonnant entre 13,5 et 8,5 ppm pour $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$, et 25,5 et 7,5 ppm pour $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$, ont été observés correspondant au nombre total de protons attendu.

Ensuite, le moment magnétique de ces complexes a été mesuré en utilisant la méthode d'Evans. Cette méthode est la même que celle employée dans le Chapitre 2. Les valeurs suivantes ont été obtenues : $0,97 \mu_{\text{B}}$ $[\text{NiL}^{\text{Pr}}\text{Br}_2]$, $0,74 \mu_{\text{B}}$ $[\text{NiL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, $1,03 \mu_{\text{B}}$ $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $0,78 \mu_{\text{B}}$ $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$. Ces valeurs sont assez étonnantes car nous nous attendrions à ce qu'un complexe de nickel soit diamagnétique ou paramagnétique avec un moment magnétique autour de 3-3,5 μ_{B} , correspondant à un nombre d'électron non apparié de 0 ou 2.¹⁸⁹ Dans notre cas, les valeurs obtenues semblent intermédiaires. Cependant, le groupe de Braunstein a décrit des complexes de nickel paramagnétiques portant des ligands bidentes *P,N* ayant également un moment magnétique proche de 1 μ_{B} .¹⁹⁰

Ces complexes ont été caractérisés par cristallographie sur monocristal. Les structures cristallographiques obtenues sont présentées sur la Figure IV-7. Le complexe $[\text{NiL}^{\text{Pr}}\text{Br}_2]$, qui porte un ligand L^{Pr} , a une géométrie plan carré. Par comparaison, le complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$, qui a également un seul ligand L^{Ph} par centre métallique, est sous forme d'une espèce dimérique, qui possède une géométrie bipyramide trigonale autour de chaque cobalt. Les complexes qui possèdent deux ligands ont quant à eux une géométrie bipyramide trigonale pour le complexe $[\text{NiL}^{\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, et une géométrie octaédrique pour le complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$. De manière surprenante le centre métallique tolère un environnement octaédrique quand le ligand L^{Ph} est employé, alors qu'un brome est expulsé de la sphère de coordination lorsque le ligand L^{Pr} est utilisé. La seule différence est la nature des substituants sur la phosphine. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que le ligand L^{Pr} soit plus donneur et/ou pour des raisons

¹⁸⁹ a) J. Flapper, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. van Leeuwen, C. J. Elsevier, P. C. Kamer, *Organometallics* **2009**, 28, 3272-3281 ; b) J. Flapper, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. van Leeuwen, C. J. Elsevier, P. C. Kamer, *Organometallics* **2009**, 28, 1180-1192.

¹⁹⁰ F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Organometallics* **2004**, 23, 2625-2632.

stériques. Dans le cas du complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, l'expulsion du brome de la sphère de coordination pourrait stabiliser le complexe. Dans le cas des substituants diphényles présents sur $[\text{NiL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}_2]$, moins riches en électrons et moins encombrants stériquement, une géométrie octaédrique est tolérée.

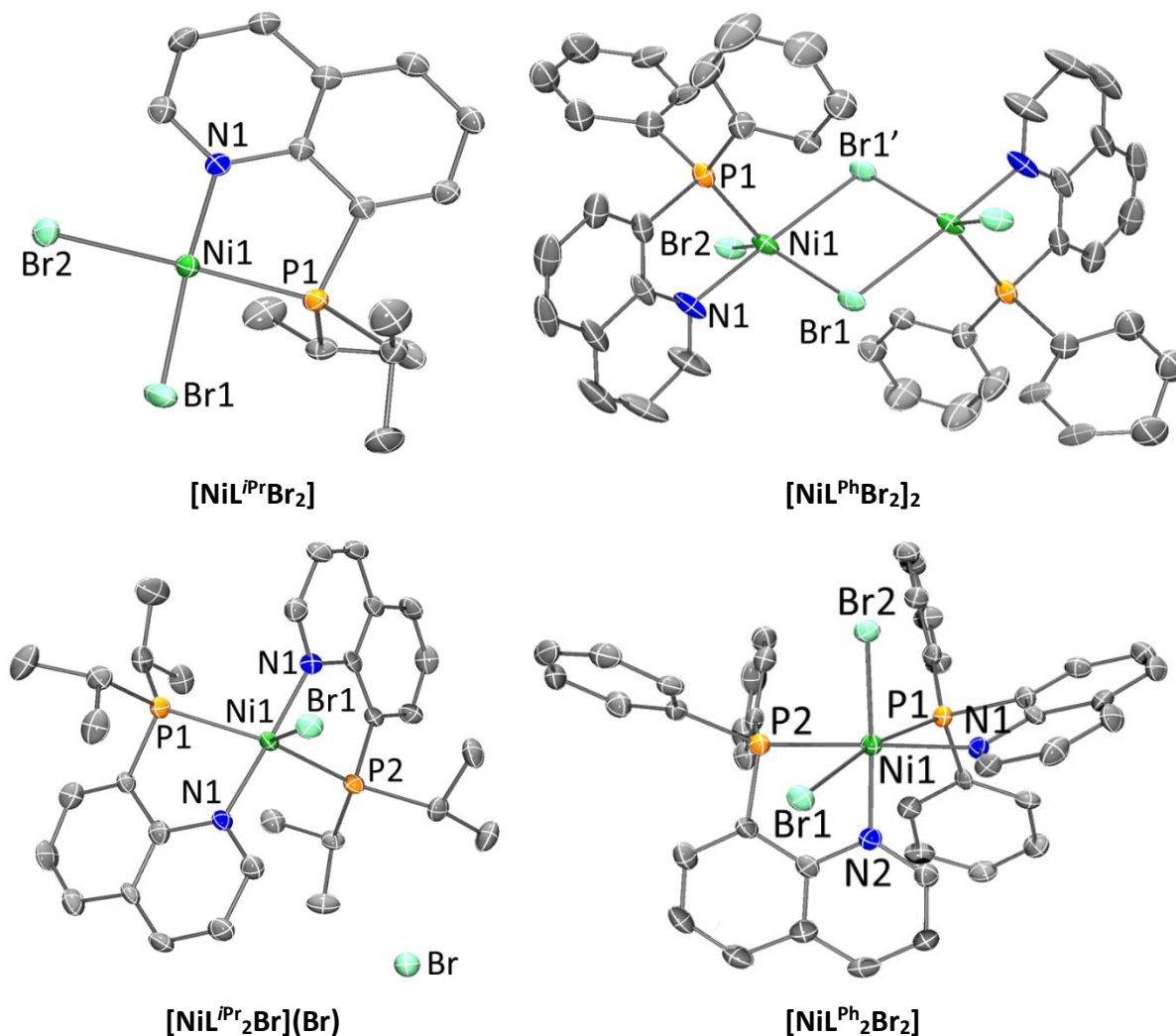


Figure IV-7 : Représentation ORTEP des complexes $[\text{NiL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}_2]$, $[\text{NiL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, $[\text{NiL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}_2]_2$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}_2]$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les longueurs de liaisons et angles des complexes sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	Longueurs de liaisons (Å)	Angles (°)	
[NiL^{iPr}Br₂]	P1-Ni1 = 2,1536(9) N1-Ni1 = 1,941(3) Br1-Ni1 = 2,3817(5) Br2-Ni1 = 2,2908(7)	P1-Ni1-N1 = 87,62(9) N1-Ni1-Br1 = 95,78(8) P1-Ni1-Br2 = 85,86(3) Br2-Ni1-Br1 = 91,60(2)	
[NiL^{iPr}₂Br](Br)	P1-Ni1 = 2,260(1) N1-Ni1 = 1,908(4) P2-Ni1 = 2,253(1) N2-Ni1 = 1,922(4) Br1-Ni1 = 2,6218(9)	P1-Ni1-N1 = 85,3(1) N1-Ni1-P2 = 93,2(1) P2-Ni1-N2 = 84,4(1) P1-Ni1-N2 = 94,7(1)	N2-Ni1-Br1 = 92,0(1) P2-Ni1-Br1 = 114,62(4) N1-Ni1-Br1 = 91,1(1) P1-Ni1-Br1 = 111,40(4)
[NiL^{Ph}Br₂]₂	P1-Ni1 = 2,2905(8) N1-Ni1 = 2,078(2) Br1-Ni1 = 2,4694(5) Br2-Ni1 = 2,3941(6) Br1'-Ni1 = 2,5986(4)	P1-Ni1-N1 = 83,43(7) N1-Ni1-Br1 = 89,05(6) Br1-Ni1-Br1' = 85,85(1) Br1'-Ni-P1 = 94,62(2)	N1-Ni1-Br2 = 93,70(6) P1-Ni1-Br2 = 113,05(2) Br2-Ni1-Br1 = 135,82(2) Br1'-Ni1-Br2 = 92,78(1)
[NiL^{Ph}₂Br₂]	P1-Ni1 = 2,339(1) N1-Ni1 = 2,129(4) P2-Ni1 = 2,431(2) N2-Ni1 = 2,126(4) Br1-Ni1 = 2,5824(9) Br2-Ni1 = 2,584(1)	P1-Ni1-N1 = 83,0(1) N1-Ni1-Br2 = 84,8(1) P1-Ni1-Br1 = 93,40(4) Br2-Ni1-Br1 = 94,80(3) N1-Ni1-N2 = 95,5(1) P2-Ni1-N1 = 91,2(1)	N2-Ni1-Br1 = 88,2(1) P2-Ni1-Br1 = 89,47(4) N2-Ni1-Br2 = 94,9(1) N2-Ni1-P2 = 80,4(1) P1-Ni1-Br2 = 85,48(4) P1-Ni1-P2 = 99,03(5)

Enfin, ces complexes de nickel ont été analysés par HR-MS, permettant de compléter leur caractérisation grâce à l'identification de leurs ions fragments caractéristiques (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 : Masses exactes des complexes [NiL^{iPr}Br₂], [NiL^{iPr}₂Br](Br), [NiL^{Ph}Br₂]₂ et [NiL^{Ph}₂Br₂].

Entrée	Complexe	Composition élémentaire de l'ion fragment	Masse théorique (uma)	Masse expérimentale (uma)
1	[NiL^{iPr}Br₂]	[C ₁₅ H ₂₀ BrNNiP] ⁺	381,9865	381,9860
2	[NiL^{iPr}₂Br](Br)	[C ₃₀ H ₄₀ BrN ₂ NiP ₂] ⁺	627,1198	627,1201
3	[NiL^{Ph}Br₂]₂	[C ₄₂ H ₃₂ Br ₃ N ₂ Ni ₂ P ₂] ⁺	978,8292	978,8264
4	[NiL^{Ph}₂Br₂]	[C ₄₂ H ₃₂ BrN ₂ NiP ₂] ⁺	763,0572	763,0598

Comparé aux complexes de nickel décrits dans la littérature, seulement un complexe possédant un ligand (diphénylphosphino)quinoline (**IV-N**) a été décrit par le groupe de Sun¹⁹¹ en 2002 (Figure IV-8, haut gauche). La différence entre ces deux complexes est nature du groupement halogène, chlorure dans le cas du complexe **IV-N** décrit par Sun et bromure dans le cas du complexe **[NiL^{Ph}Br₂]₂**. Ces complexes possèdent la même géométrie et la même organisation de leur sphère de coordination. Les longueurs des liaisons P-Ni et N-Ni sont également du même ordre de grandeur (**IV-N** P-Ni = 2,2865(10) Å et N-Ni = 2,093(3) Å ; **[NiL^{Ph}Br₂]₂** P1-Ni1 = 2,2905(8) Å et N1-Ni1 = 2,078(2) Å). Ces complexes sont donc très similaires. Par ailleurs, des complexes avec deux ligands bidentes *P,N* ont également été décrits. Ces dernières années, une série de complexes de nickel possédant des ligands similaires a été synthétisé par le groupe de Suzuki (Figure IV-8, haut droite et bas).¹⁹² Les complexes **IV-O** et **IV-P** se rapprochent du complexe **[NiL^{iPr}₂Br](Br)**, excepté que dans leur cas l'absence d'halogène a conduit à une géométrie plan carré. De plus, il est intéressant de noter que les phosphines de ces complexes sont en *cis* alors que dans le cas du complexe **[NiL^{iPr}₂Br](Br)** les phosphines sont positionnées en *trans*.

¹⁹¹ W.-H. Sun, Z. Li, H. Hu, B. Wu, H. Yang, N. Zhu, X. Leng, H. Wang, *New. J. Chem.* **2002**, 26, 1474-1478.

¹⁹² a) A. Hashimoto, H. Yamaguchi, T. Suzuki, K. Kashiwabara, M. Kojima, H. D. Takagi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 39-47 ; b) M. Mori, T. Suzuki, *Acta Cryst. E* **2020**, 76, 1813-1817 ; c) M. Mori, Y. Sunatsuki, T. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 18225-18240.

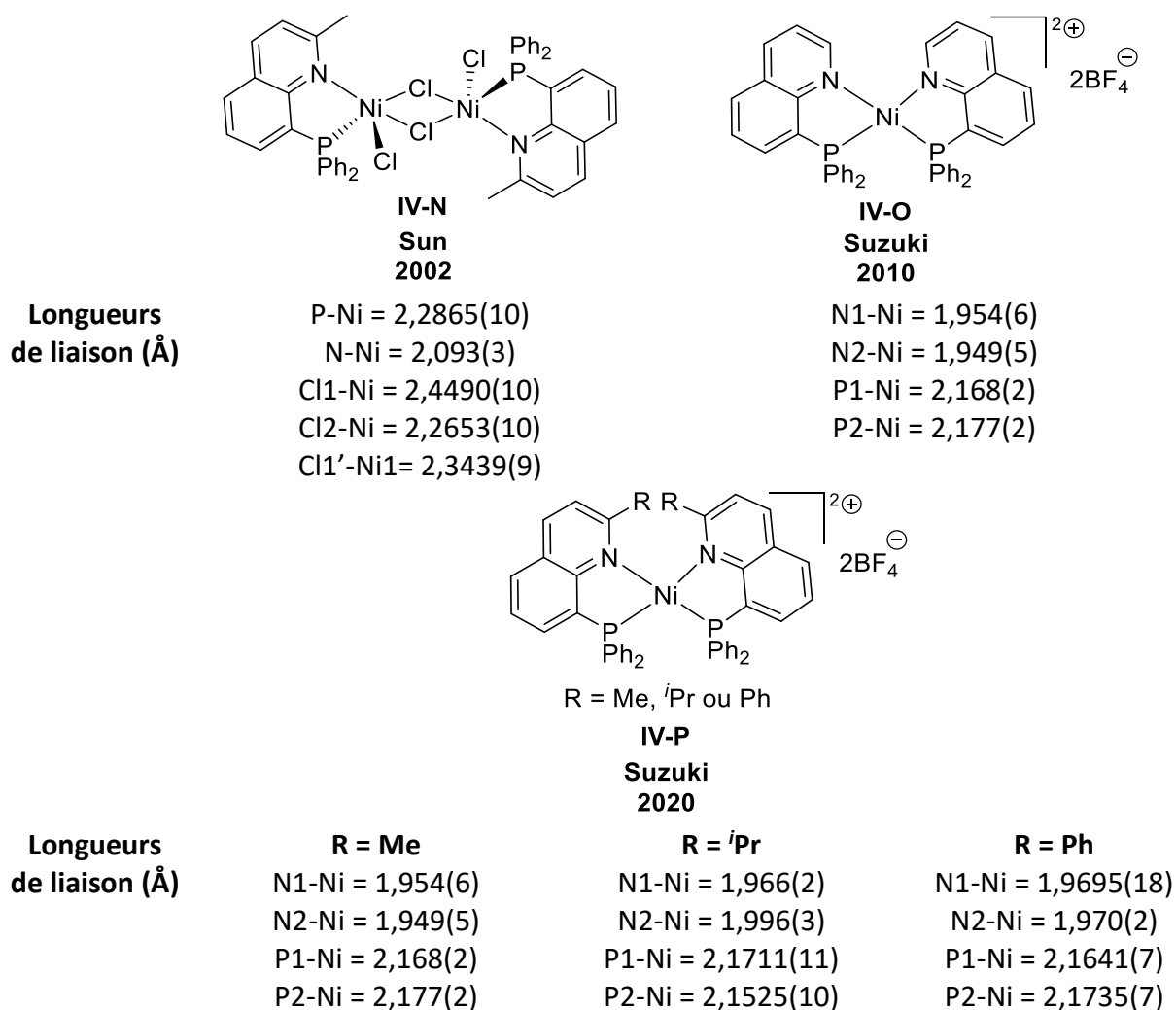


Figure IV-8 : Complexes de nickel avec des ligands bidentes P,N décrits dans la littérature.

3.2. Synthèse de complexes de fer

Dans un deuxième temps, une méthodologie similaire a été appliquée à la synthèse de complexes de fer. Un précurseur de fer, le $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$, a été utilisé en présence de ligands phosphinoquinolines dans le but de former les complexes correspondants. Un et deux équivalents des ligands L^{iPr} et L^{Ph} ont été employés (Schéma IV-29). Après une nuit de réaction à température ambiante, l'évaporation du THF a permis d'obtenir un solide résiduel. Ce solide a été lavé plusieurs fois avec de l'éther diéthylique permettant d'obtenir le complexe de fer souhaité après séchage sous pression réduite. Les complexes $[\text{FeL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{FeL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$ ont été obtenus avec de bons rendements. Dans le cas de la réaction entre un équivalent de $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$ et deux équivalents de ligand L^{iPr} , l'analyse RMN ^{31}P du milieu réactionnel a montré du ligand libre en solution. Après avoir isolé le complexe formé comme

décrit précédemment, le complexe $[\text{FeL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ a été obtenu. Cette réaction a donc mené à la formation d'un mélange de complexe $[\text{FeL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ avec du ligand L^{iPr} libre n'ayant pas réagi. Changer le précurseur métallique pour du FeBr_2 a mené à un résultat similaire. Une hypothèse serait qu'un seul ligand stabilise suffisamment le centre métallique.

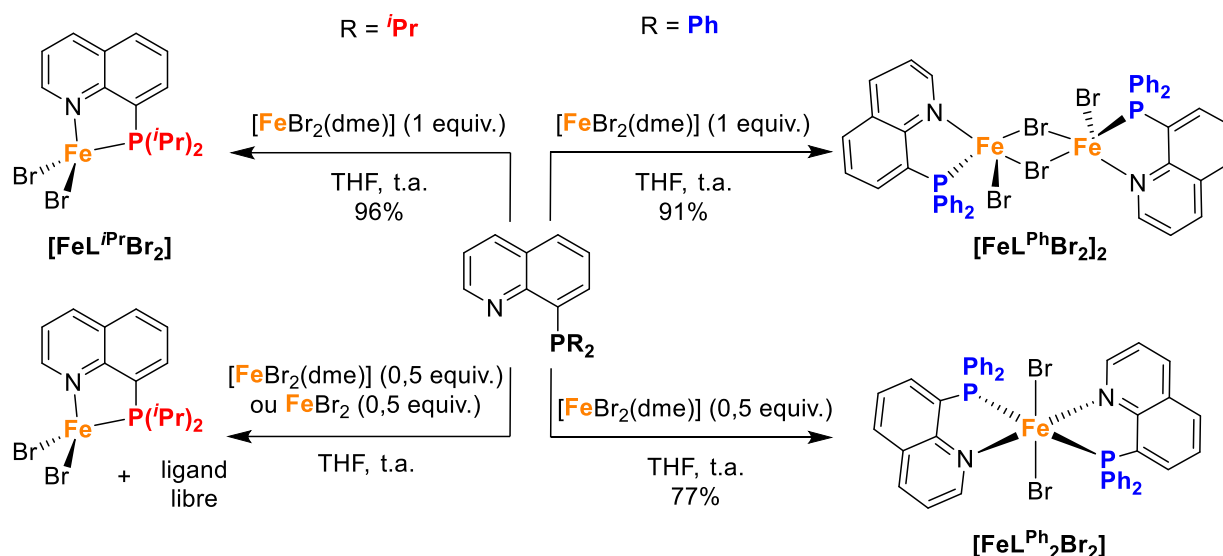


Schéma IV-29 : Synthèse des divers complexes de Fe^{II} .

Une fois ces complexes synthétisés, ils ont été caractérisés par différentes techniques. Dans un premier temps, une analyse par spectroscopie RMN multi-noyaux a été réalisée. La RMN ^{31}P n'a montré aucun signal, dû au paramagnétisme des complexes. La RMN ^1H a ensuite été réalisée donnant différents spectres pour chacun des composés. Le spectre RMN ^1H du complexe $[\text{FeL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ est présenté sur la Figure IV-9. Les signaux des protons résonnent entre 183 et -21 ppm sous formes de singulets. Six singulets intègrent pour 1 proton, correspondant très probablement aux protons de la quinoline. Deux singulets intègrent pour 6 protons et un singulet pour 2 protons correspondant certainement respectivement aux méthyles et au proton en α des méthyles du groupement *iso*-propyle sur la phosphine. Le nombre total de proton attendu est observé sur le spectre RMN ^1H .

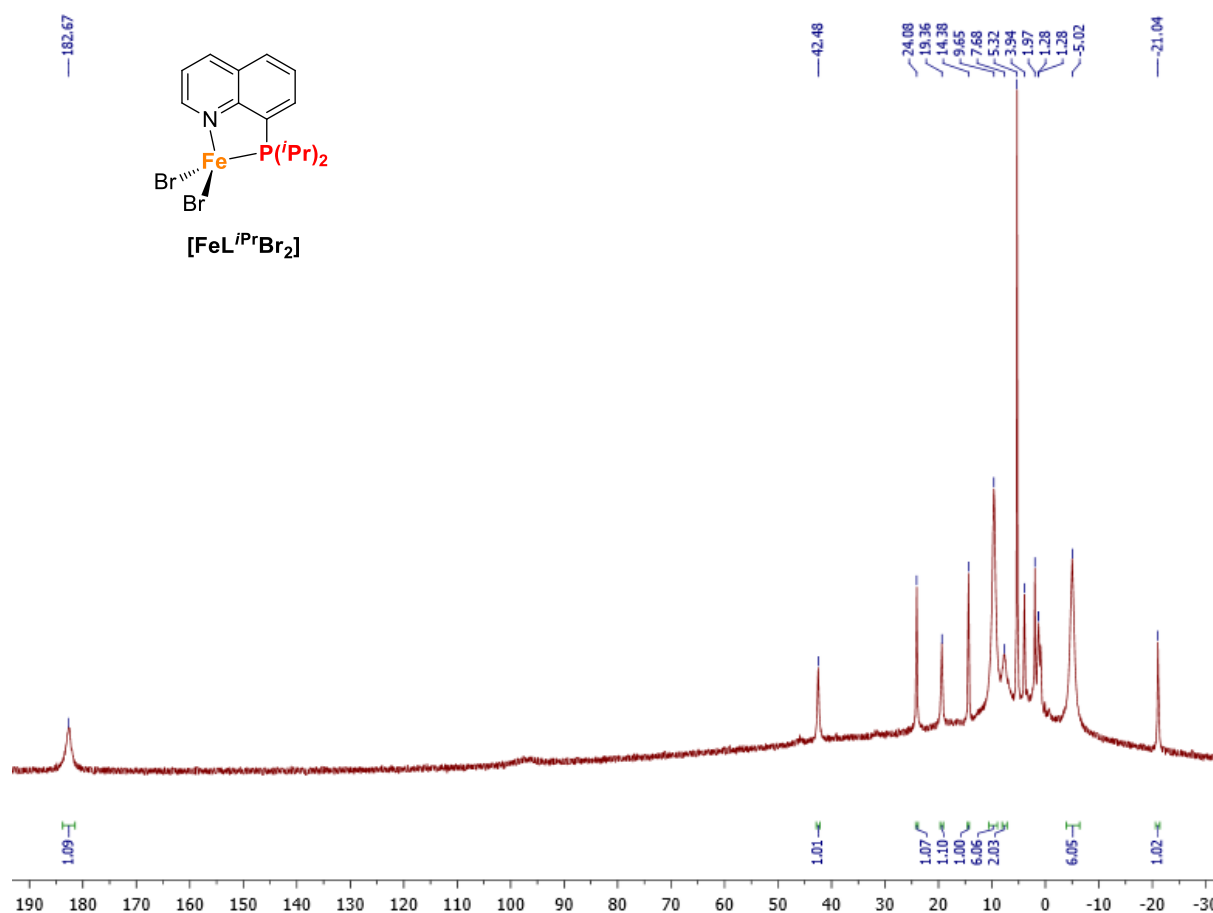


Figure IV-9 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 25°C).

Dans les cas des complexes $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{FeL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$, du THF est observé sur le spectre RMN ^1H , montrant que ces complexes ne sont pas complètement secs. Par ailleurs, le nombre de protons attendu est observé. Pour le complexe $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ des singulets entre 40 et -7 ppm sont observés alors que pour le complexe $[\text{FeL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$ la gamme de déplacements chimiques est plus réduite, entre 14 et 7,5 ppm.

Ensuite, le moment magnétique de ces complexes a été mesuré en utilisant la méthode d'Evans. Les valeurs suivantes ont été obtenues : $4,99 \mu_{\text{B}}$ $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, $5,03 \mu_{\text{B}}$ $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$, et $5,14 \mu_{\text{B}}$ $[\text{FeL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$, correspondant à des complexes haut spin ($S = 2$). Le fait que ces complexes de fer aient un ou deux ligands bidentes n'a donc pas d'influence sur leur moment magnétique.

Ces complexes ont également été caractérisés par cristallographie sur monocristal (Figure IV-10). Dans le cas de cette série de complexes de fer, chacun des complexes a une sphère de coordination différente. En ce qui concerne les complexes qui portent un seul ligand bidente, le complexe $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ a une géométrie tétraédrique alors que le complexe $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ est un

complexe dimérique où chaque atome de fer est pentacoordiné, lui conférant une géométrie bipyramide trigonale. Cette différence de géométrie peut s'expliquer par la différence de nature des groupements sur les phosphines. Dans le cas du ligand L^{iPr} , le caractère donneur est suffisant pour stabiliser le complexe monométallique $[FeL^{iPr}Br_2]$, alors qu'avec le ligand L^{Ph} , les halogènes pontant permettent d'aider à stabiliser le complexe et forment une espèce dimérique $[FeL^{Ph}Br_2]_2$. Par ailleurs, le complexe $[FeL^{Ph_2}Br_2]$ est directement coordonné par deux ligands L^{Ph} et deux atomes de brome, lui conférant une géométrie octaédrique. De plus, les ligands sont organisés de façon à ce que les phosphines soient en position en *trans*, limitant la gêne stérique.

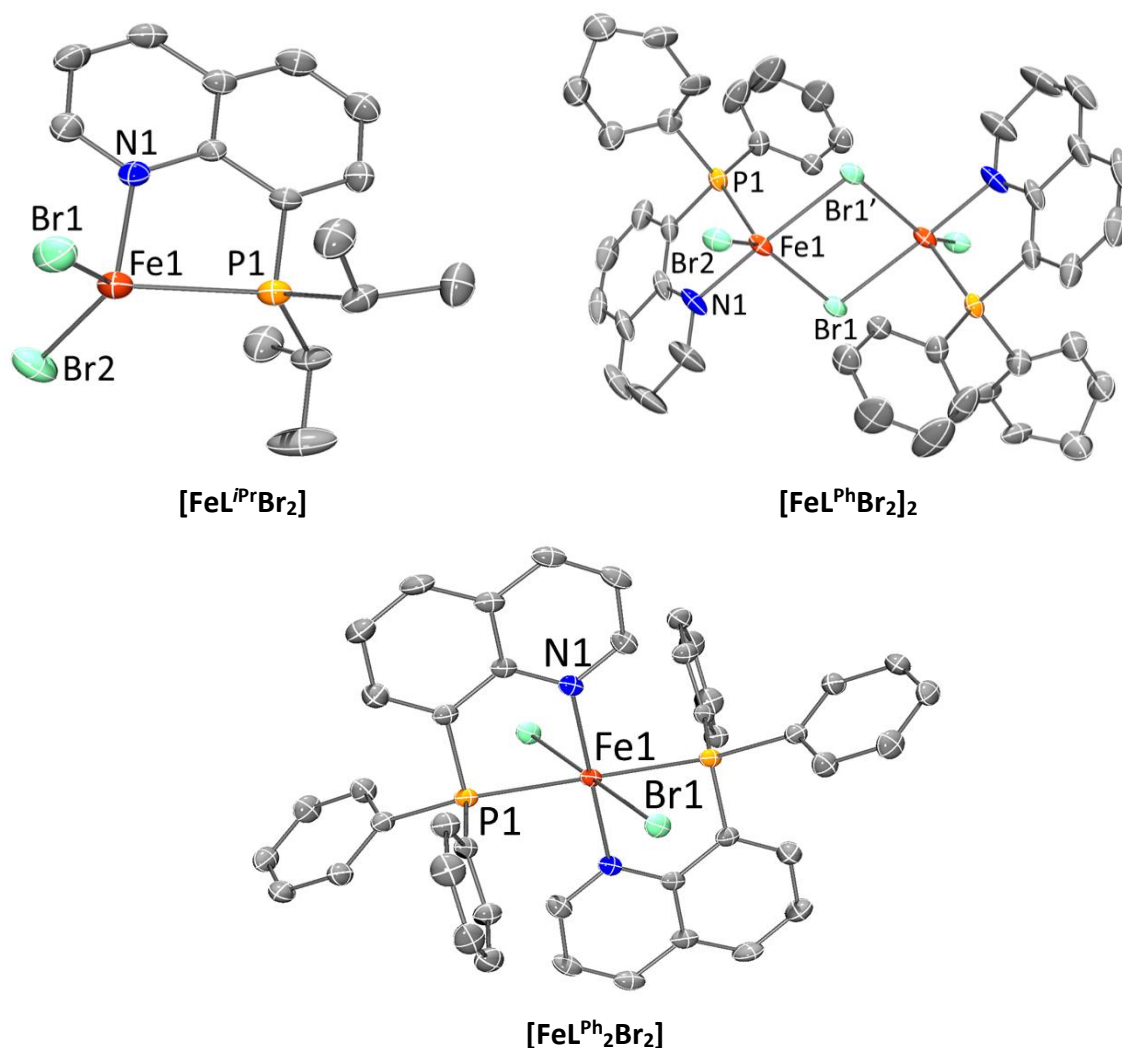


Figure IV-10 : Représentation ORTEP des complexes $[FeL^{iPr}Br_2]$, $[FeL^{Ph}Br_2]_2$ et $[FeL^{Ph_2}Br_2]$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les longueurs de liaisons et angles des complexes sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	Longueurs de liaisons (Å)	Angles (°)	
[FeL^{iPr}Br₂]	P1-Fe1 = 2,449(2) N1-Fe1 = 2,115(4) Br1-Fe1 = 2,401(1) Br2-Fe1 = 2,365(1)	P1-Fe1-N1 = 81,3(1) N1-Fe1-Br1 = 102,7(1) N1-Fe1-Br2 = 111,5(1)	P1-Fe1-Br1 = 120,46(5) P1-Fe1-Br2 = 112,86(5) Br2-Fe1-Br1 = 119,63(4)
[FeL^{Ph}Br₂]₂	P1-Fe1 = 2,423(1) N1-Fe1 = 2,215(3) Br1-Fe1 = 2,4909(7) Br2-Fe1 = 2,3949(9) Br1'-Fe1 = 2,7408(7)	P1-Fe1-N1 = 78,93(9) N1-Fe1-Br1 = 89,11(9) Br1-Fe1-Br1' = 86,33(2) Br1'-Fe-P1 = 92,89(3)	N1-Fe1-Br2 = 97,19(9) P1-Fe1-Br2 = 119,05(3) Br2-Fe1-Br1 = 125,31(3) Br1'-Fe1-Br2 = 94,64(2)
[FeL^{Ph}₂Br₂]	P1-Fe1 = 2,5907(8) N1-Fe1 = 2,244(2) Br1-Fe1 = 2,5292(3)	P1-Fe1-N1 = 76,69(6) P1-Fe1-Br1 = 89,20(2) N1-Fe1-Br1 = 89,70(6)	N1-Fe1-P1' = 103,31(6) N1-Fe1-Br1' = 90,30(6) P1-Fe1-Br1' = 90,80(2)

Ces complexes ont finalement été analysés par HR-MS, permettant d'obtenir les ions fragments caractéristiques des composés présentés dans le Tableau IV-3 ci-dessous. Il n'a pas été possible d'identifier d'ion fragment correspondant au complexe **[FeL^{iPr}Br₂]**, malgré plusieurs analyses sur des échantillons différents. Cependant, ce composé a été analysé par analyse élémentaire confirmant sa composition en éléments C, H et N (**[FeL^{iPr}Br₂]** 0,08(C₅H₁₂) valeur expérimentale : C 39,68%, H 4,40%, N 3,02% ; théorique : C 39,60%, H 4,49%, N 3,00%).

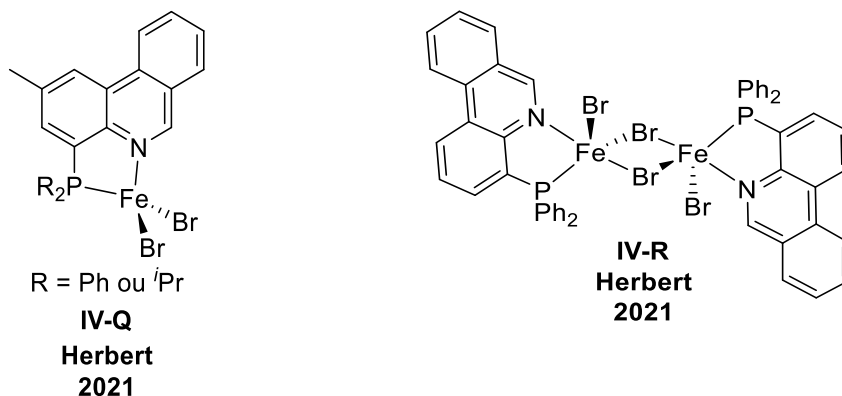
Tableau IV-3 : Masses exactes des complexes **[FeL^{Ph}Br₂]₂** et **[FeL^{Ph}₂Br₂]**.

Entrée	Complexe	Composition élémentaire de l'ion fragment	Masse théorique (uma)	Masse expérimentale (uma)
1	[FeL^{Ph}Br₂]₂	[C ₄₂ H ₃₂ Br ₃ Fe ₂ N ₂ P ₂] ⁺	974,8284	974,8318
2	[FeL^{Ph}₂Br₂]	[C ₄₂ H ₃₂ BrFeN ₂ P ₂] ⁺	761,0568	761,0580

Des complexes relativement similaires ont été décrits dans la littérature par le groupe de Herbert en 2021 (Figure IV-11).¹⁹³ Ces complexes possèdent un ligand (phosphino)phenanthridine, et sont également haut spin. Dans le cas du complexe dimérique **IV-R**, des longueurs de liaisons très proches sont observées entre le complexe synthétisé **[FeL^{Ph}Br₂]₂** et le complexe **IV-R** (**[FeL^{Ph}Br₂]₂** P1-Fe1 = 2,423(1) Å et N1-Fe1 = 2,215(3) Å, **IV-R** P1-Fe = 2,4210(16) Å et N1-Fe = 2,227(4) Å). Cependant, la comparaison des complexes

¹⁹³ R. Mondal, J. D. Braun, I. B. Lozada, R. Nickel, J. van Lierop, D. E. Herbert, *New. J. Chem.* **2021**, *45*, 4427-4436.

monométalliques $[\text{FeL}^{\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et **IV-Q** a montré une liaison Fe-P plus longue ($[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ 2,449(2) Å vs **IV-Q** 2,4210(8) Å) et une liaison Fe-N plus courte ($[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ 2,115(4) Å vs **IV-Q** 2,123(2) Å) dans le cas du complexe $[\text{FeL}^{\text{Pr}}\text{Br}_2]$, par rapport au complexe monométallique **IV-Q**. Par ailleurs, d'autres complexes de fer possédant des ligands avec des motifs à base phosphinoquinoline ont également été synthétisés. Ces ligands sont des ligands tridentes et ont donc des propriétés et réactivités différentes. Par exemple, un complexe de fer avec un ligand (phosphino)iminoquinoline a été décrit comme catalytiquement actif dans la polymérisation de l'éthylène¹⁹⁴ ou encore des complexes de fer avec des ligands (phosphino)iminoquinolines ont catalysé l'hydrosilylation d'alcènes ou l'hydroboration de liaisons C-H.¹⁹⁵



Longueurs de liaisons (Å)	R = Ph		R = <i>i</i> Pr		R = Ph	
	P1-Fe	2,4183(6)	2,4210(8)	2,4210(16)	N1-Fe	2,227(4)
N1-Fe	2,1075(16)	2,123(2)	2,123(2)	Br1-Fe	2,47384(10)	2,47384(10)
Br1-Fe	2,3592(4)	2,3702(5)	2,3702(5)	Br2-Fe	2,3777(10)	2,3777(10)
Br2-Fe	2,3704(4)	2,3689(5)	2,3689(5)	Br1'-Fe	2,7277(10)	2,7277(10)

Figure IV-11 : Complexes de fer avec des ligands bidentes P,N décrits dans la littérature.

3.3. Comparaison des différents complexes de cobalt, nickel et fer

Nous venons de présenter la synthèse de deux nouvelles séries de complexe à base de nickel et de fer avec le ligand bidente phosphinoquinoline (L^{Pr} et L^{Ph}). L'utilisation d'un ou deux équivalents de ces ligands a mené à la formation de divers complexes tous paramagnétiques

¹⁹⁴ D. Zhang, Y. Zhang, W. Hou, Z. Guan, Z. Huang, *Organometallics* **2017**, 36, 3758-3764.

¹⁹⁵ a) D. Basu, R. Gilbert-Wilson, D. L. Gray, T. B. Rauchfuss, A. K. Dash, *Organometallics* **2018**, 37, 2760-2768 ;
b) M. Kamitani, H. Kusaka, H. Yuge, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 898-901.

dont le résumé est présenté sur la Figure IV-12. L'objectif de cette partie est de comparer les différents résultats obtenus en fonction de la nature du métal employé.

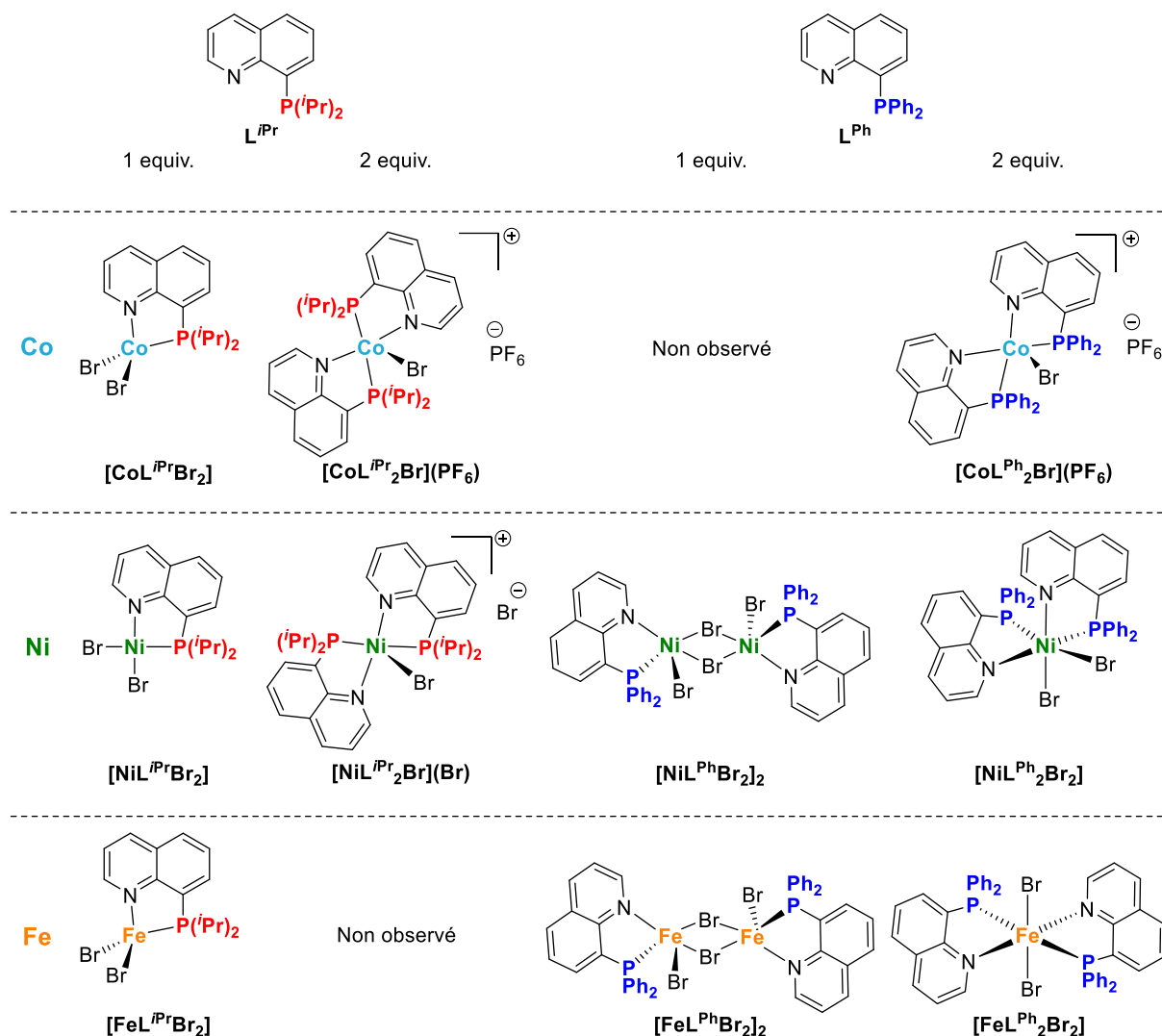


Figure IV-12 : Comparaison des complexes de cobalt, nickel et fer obtenus avec les ligands phosphinoquinolines.

D'abord, les complexes portant un ligand L^{iPr} sont comparés. L'utilisation d'un équivalent du ligand L^{iPr} a permis de former les complexes $[ML^{iPr}Br_2]$ ($M = Co, Ni$ ou Fe) possédant des géométries différentes. Les complexes de cobalt et de fer ont une géométrie tétraédrique alors que le complexe de nickel est plan carré. Ces complexes ont tous la même la sphère de coordination composée d'un ligand L^{iPr} et deux atomes de brome.

Ensuite, les complexes portant deux ligands L^{iPr} sont comparés. Dans ce cas, seuls les complexes de cobalt et de nickel ont été obtenus ($[ML^{iPr}_2Br](X)$, $M = Co$ ou Ni , $X = PF_6$ ou Br). Dans le cas du complexe de fer, il a été impossible d'introduire deux équivalents du ligand L^{iPr}

dans la sphère de coordination du métal. Les complexes $[\text{CoL}^{iPr_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ et $[\text{NiL}^{iPr_2}\text{Br}](\text{Br})$ ont la même géométrie bipyramide trigonale et la même organisation de leur sphère de coordination, composée de deux ligands L^{iPr} et d'un brome. Les phosphines sont positionnées en *trans*, probablement dans le but de limiter l'encombrement stérique. Cependant, leur contre ion n'est pas le même. Dans le cas du cobalt, une réaction de métathèse de sel a été réalisée pour échanger l'ion CoBr_3^- obtenu par un ion PF_6^- afin d'éviter toute interférence en catalyse. Dans le cas du nickel, un ion Br^- a directement été expulsé de la sphère de coordination.

Puis, les complexes avec un ligand L^{Ph} sont comparés. Dans ce cas, les complexes dimériques $[\text{ML}^{Ph}\text{Br}_2]_2$ (M = Ni ou Fe) ont été obtenus au détriment de la formation des complexes monométalliques. De plus, il n'a pas été possible de former l'espèce de cobalt correspondante. Avec le cobalt, le complexe $[\text{CoL}^{Ph_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ a directement été obtenu. Les complexes $[\text{NiL}^{Ph}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{FeL}^{Ph}\text{Br}_2]_2$ ont la même géométrie bipyramide trigonale et la même sphère de coordination. Chaque centre métallique est coordonné par un ligand L^{Ph} et trois atomes de brome. La présence de deux bromes pontant permet très probablement de stabiliser le complexe.

Enfin, les complexes portant deux ligands L^{Ph} sont comparés. L'emploi de deux équivalents de ce ligand a mené à la formation des complexes de cobalt, de nickel et de fer. Le complexe de cobalt $[\text{CoL}^{Ph_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ est pentacoordiné et possède une géométrie bipyramide trigonale. Comme dans le cas du complexe $[\text{CoL}^{iPr_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ un ion CoBr_3^- a été échangé par métathèse de sel par un ion PF_6^- . Par ailleurs, dans le cas du complexe $[\text{CoL}^{Ph_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ les phosphines sont positionnées en *cis*, pouvant s'expliquer par des interactions de type π . Les complexes $[\text{NiL}^{Ph_2}\text{Br}_2]$ et $[\text{FeL}^{Ph_2}\text{Br}_2]$ possèdent quant à eux une géométrie octaédrique. Cependant, l'organisation de leur sphère de coordination diffère par la position des groupements phosphines. Sur le complexe $[\text{NiL}^{Ph_2}\text{Br}_2]$, les phosphines sont en position *cis* alors que sur son analogue $[\text{FeL}^{Ph_2}\text{Br}_2]$, les phosphines sont positionnées en *trans*.

Par ailleurs, il a été remarqué que les complexes possédant les ligands L^{Ph} semblent tolérer un plus grand nombre de coordination comparé aux complexes avec les ligands L^{iPr} . Par exemple, les complexes avec un ligand ont formé des espèces monométalliques $[\text{ML}^{iPr}\text{Br}_2]$ (M = Co, Ni ou Fe) avec le ligand L^{iPr} alors que des espèces dimériques $[\text{ML}^{Ph}\text{Br}_2]_2$ (M = Ni ou Fe) ont été obtenues avec L^{Ph} . De plus, dans le cas du nickel, une espèce pentacoordinée $[\text{NiL}^{iPr_2}\text{Br}](\text{Br})$ a

été obtenue avec le ligand L^{iPr} alors qu'une espèce hexacoordinée $[NiL^{Ph}Br_2]$ a été formée avec le ligand L^{Ph} . Ces informations semblent suggérer que le caractère plus donneur du ligand L^{iPr} permettrait de mieux stabiliser le centre métallique comparé au ligand L^{Ph} , et/ou que l'encombrement stérique supérieur des groupements *iso*-propyles comparé aux phényles limiterait le nombre de coordination.

4. Etude de la réduction des complexes de métaux de transition non nobles précédemment synthétisés

Dans la première partie de ce chapitre, un complexe de cobalt, $[CoL^{iPr}Br](CoBr_3)$, a été synthétisé grâce à un couplage entre les ligands quinolines en milieu réducteur. L'objectif de cette étude est d'examiner cette réactivité sur les complexes de nickel et de fer préalablement synthétisés.

4.1. Etude de la réduction des complexes de nickel

Dans cette partie, l'étude de la réduction des complexes de Ni^{II} a été réalisée. D'abord, les mêmes conditions expérimentales employées lors de la formation du complexe $[CoL^{iPr}Br](CoBr_3)$ ont été appliquées aux complexes $[NiL^{iPr}Br_2]$ et $[NiL^{iPr_2}Br](Br)$, soit deux équivalents de KC_8 à $-38\text{ }^\circ\text{C}$ dans du THF (Schéma IV-30). Le produit $[NiL^{iPr}]_3$ a été obtenu après évaporation du THF et lavages au pentane. Les complexes de Ni^{II} ont été réduits en un complexe trimère de Ni^0 .

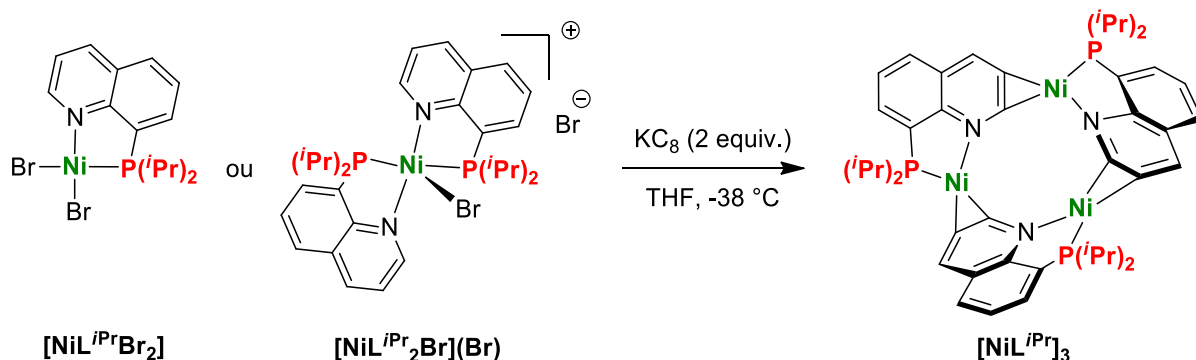


Schéma IV-30 : Réaction de réduction des complexes $[NiL^{iPr}Br_2]$ et $[NiL^{iPr_2}Br](Br)$.

Le complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ a d'abord été caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux. Le spectre RMN ^{31}P montre un singulet à 56,4 ppm correspondant probablement aux phosphines coordonnées du complexe. Deux complexes de nickel relativement similaires ont été décrits dans la littérature,¹⁹⁶ avec des groupements phosphines PPh_2 (**IV-S**) et $\text{P}(\text{iPr})_2$ (**IV-T**) (Figure IV-15). Les données phosphores de ces complexes sont respectivement 33,4 ppm (CD_2Cl_2) et 77,5 ppm (C_6D_6). Le spectre RMN ^1H du complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ montre des signaux entre 9 et 0 ppm, indiquant que ce complexe semble diamagnétique. Cependant, la résolution du spectre RMN ^1H réalisé avec des paramètres correspondant à la visualisation d'une espèce diamagnétique était très faible. Une meilleure résolution a été obtenue en réalisant le spectre avec des paramètres permettant d'observer les composés paramagnétiques. Cette faible résolution a pour conséquence que la multiplicité des signaux ne soit pas bien définie. La présence d'une impureté paramagnétique dans l'échantillon, comme par exemple du NiBr_4^{2-} , pourrait expliquer l'effet paramagnétique observé. En effet, la présence de CoBr_4^{2-} a été observée dans le cas des complexes de cobalt. Le spectre RMN ^1H du complexe montre deux signaux sous forme de singulets intégrant chacun pour 6 protons à 0,77 et 1,28 ppm correspondants aux méthyles des groupements *iso*-propyles. Le proton en α de ces méthyles résonne à 2,81 ppm (2H). Enfin, 6 protons aromatiques sont observés sous forme de multiplets faiblement définis entre 8,88 et 6,86 ppm. L'ensemble de ces protons correspond à un ligand L^{iPr} . Afin d'avoir une caractérisation par RMN plus précise, il faudrait réaliser la RMN du complexe cristallisé.

Le complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ a ensuite été caractérisé par cristallographie sur monocristal (Figure IV-13). Cette analyse a permis de mettre en évidence un complexe trimère qui a cristallisé dans un système cristallin hexagonal avec un axe de symétrie C_3 . Ce complexe a une géométrie plan carré autour de chaque atome de nickel, où le métal est dans le plan moyen des atomes coordonnant. Chaque atome de nickel est identique et est coordonné par un ligand L^{iPr} *via* les hétéroatomes P et N ainsi que par un autre ligand L^{iPr} *via* une double liaison de la quinoline. Dans la réduction des complexes de Ni^{II} $[\text{NiL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{NiL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, les atomes de bromes ont été éliminés permettant d'obtenir le complexe réduit $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$. De plus, seulement un ligand par nickel est présent dans ce complexe.

¹⁹⁶ a) H. Hoberg, D. Guhl, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 233-246 ; b) Z. R. Greenburg, D. Jin, P. G. Williard, W. H. Bernskoetter, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15990-15996.

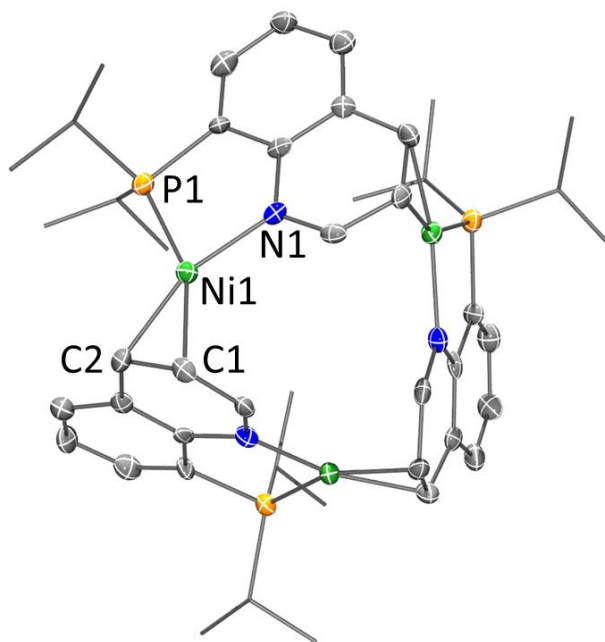


Figure IV-13 : Représentation ORTEP du complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ avec 50% de probabilité ellipsoïde, Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté, Longueurs de liaisons (Å) : P1-Ni1 2,150(3), N1-Ni1 1,960(6), Ni1-C1 1,985(9), Ni1-C2 1,981(7), C1-C2 1,459(12), Ni1-Ni1 4,836(2) ; Angles (°) : P1-Ni1-N1 88,7(2), N1-Ni1-C1 115,5(4), P1-Ni1-C3 113,0(3), C1-Ni1-C2 43,2(4), Ni1-Ni1-Ni1 60,0.

La même procédure a été appliquée aux complexes de nickel possédant le ligand L^{Ph} , $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$ (Schéma IV-31). Dans ce cas, un complexe très similaire à $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$, le complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$ a été obtenu.

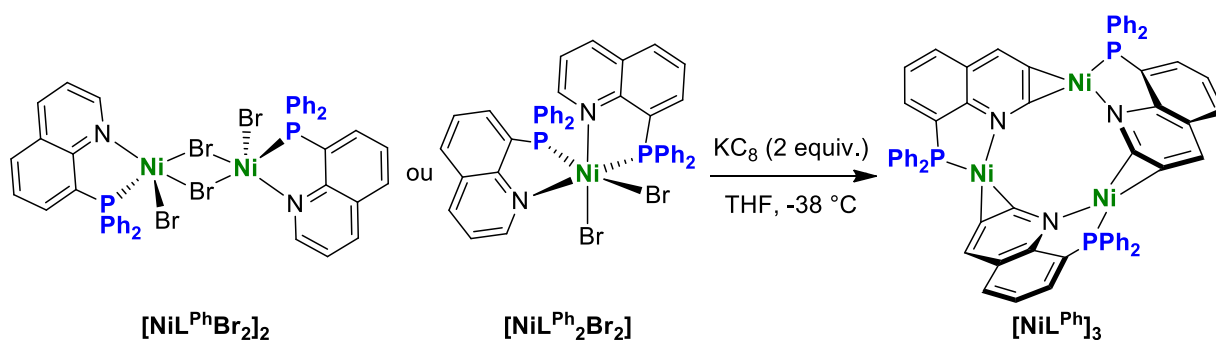


Schéma IV-31 : Réaction de réduction des complexes $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$.

D'abord, le complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$ a été analysé par spectroscopie RMN ^{31}P et ^1H . Le spectre RMN ^{31}P montre un signal à 28,7 ppm correspondant très probablement aux phosphines coordonnées. Dans ce cas également, une analyse RMN ^1H utilisant des paramètres d'analyses paramagnétique a été utilisé afin d'augmenter la résolution des signaux. La présence de signaux uniquement aromatiques et faiblement définis rend compliqué l'interprétation du spectre RMN ^1H . Des signaux entre 8,71 et 0 ppm sont observés, suggérant que le composé

est diamagnétique en présence d'une impureté paramagnétique. Réaliser la RMN du complexe cristallisé permettrait également d'avoir une caractérisation par RMN plus précise.

La structure cristallographique du complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$ est présentée sur la Figure IV-14. Ce complexe a une structure très similaire à son analogue $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$. Les atomes de nickel possèdent tous la même géométrie plan carré, où chaque métal est dans le plan moyen des atomes coordinant. Ils ont également la même organisation de leur sphère de coordination, avec une coordination d'un ligand L^{Ph} *via* les hétéroatomes P et N et *via* la double liaison d'un autre ligand L^{Ph} . Une différence est que dans le cas du complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$, le système a cristallisé d'une manière plus symétrique dans un groupe d'espace différent comparé au complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$. En effet, dans le complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ chaque atome de nickel est équivalent alors que ce n'est pas le cas dans le complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$. Par ailleurs, la longueur des liaisons C-Ni est dans l'ensemble la même pour les deux complexes alors que les liaisons P-Ni et N-Ni sont plus longues dans le complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ comparé au complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$ ($[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ P1-Ni1 = 2,150(3) et N1-Ni1 = 1,960(6) Å, $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$ P1-Ni1 = 2,134(1), P2-Ni2 = 2,1298(8), P3-Ni3 = 2,1350(9) Å et N1-Ni1 = 1,943(2), N2-Ni2 = 1,956(2), N3-Ni3 = 1,938(2) Å). Ces informations suggèrent un caractère plus donneur du ligand L^{iPr} comparé à L^{Ph} mais également un encombrement stérique plus important des groupements *iso*-propyles comparé aux phényles.

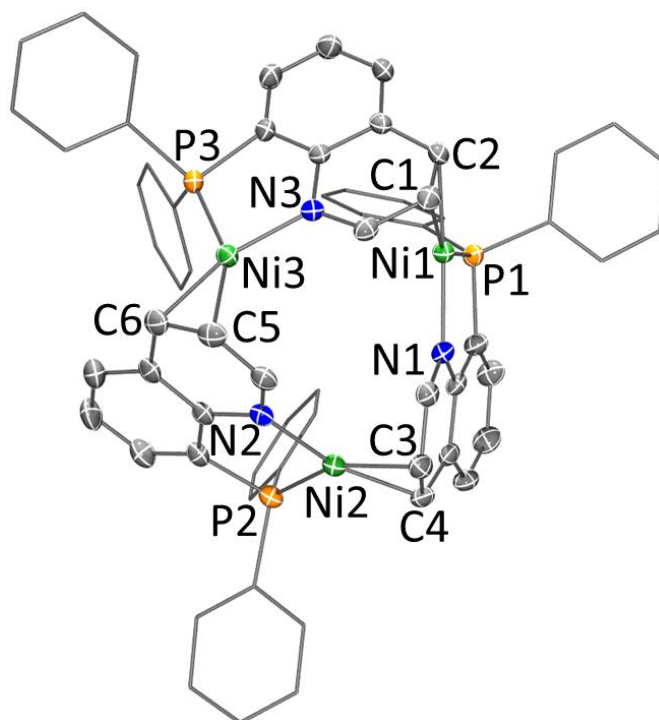


Figure IV-14 : Représentation ORTEP du complexe $[NiL^{Ph}]_3$ avec 50% de probabilité ellipsoïde. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les longueurs de liaisons et angles du complexe sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Longueurs de liaisons (Å)	Angles (°)
P1-Ni1 = 2,134(1)	P1-Ni1-N1 = 88,19(6)
N1-Ni1 = 1,943(2)	N1-Ni1-C1 = 121,41(9)
C1-Ni1 = 1,973(3)	P1-Ni1-C2 = 107,71(7)
C2-Ni1 = 1,979(2)	C1-Ni1-C2 = 42,6(1)
C1-C2 = 1,435(3)	
P2-Ni2 = 2,1298(8)	P2-Ni2-N2 = 88,48(6)
N2-Ni2 = 1,956(2)	N2-Ni2-C3 = 118,80(9)
C3-Ni2 = 1,989(2)	P2-Ni2-C4 = 110,78(7)
C4-Ni2 = 1,975(2)	C3-Ni2-C4 = 42,3(1)
C3-C4 = 1,431(3)	
P3-Ni3 = 2,1350(9)	P3-Ni3-N3 = 88,43(6)
N3-Ni3 = 1,938(2)	N3-Ni3-C5 = 118,97(9)
C5-Ni3 = 1,987(3)	P3-Ni3-C6 = 110,12(8)
C6-Ni3 = 1,955(2)	C5-Ni3-C6 = 42,7(1)
C5-C6 = 1,435(3)	
Ni1-Ni2 = 4,7081(6)	Ni2-Ni1-Ni3 = 61,23(1)
Ni2-Ni3 = 4,7322(5)	Ni1-Ni3-Ni2 = 60,70(1)
Ni1-Ni3 = 4,5816(6)	Ni3-Ni2-Ni1 = 58,07(1)

Seulement deux complexes relativement similaires aux complexes $[\text{NiL}]_3$ ont été décrits dans la littérature. D'abord dans les années 90, le groupe de Hoberg^{196a} a décrit un complexe de Ni^0 avec des ligands vinylpyridines et PPh_3 (**IV-S**) (Figure IV-15, gauche). Par la suite, le groupe de Bernskoetter^{196b} a développé des complexes de nickel permettant d'activer le CO_2 . Un de ces complexes est le complexe de Ni^0 (**IV-T**) présenté ci-dessous avec un ligand bidente *P,N* (phosphino)méthylpyridine et un ligand acrylonitrile (Figure IV-15, droite). Les deux complexes **IV-S** et **IV-T** ont des géométries plan carré similaires aux complexes $[\text{NiL}]_3$. En revanche, les longueurs des liaisons ne sont pas équivalentes. Si le complexe $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$ et le complexe **IV-S**, possédant tout deux des groupements PPh_3 , sont comparés il est remarqué que les liaisons P-Ni et N-Ni sont plus longues pour le complexe **IV-S**, ce qui est cohérent avec le fait que les ligands pyridines et PPh_3 soient monodentes ($[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$ P1-Ni1 = 2,134(1) et N1-Ni1 = 1,943(2) Å vs **IV-S** P1-Ni = 2,149(1) et N1-Ni = 1,965(2) Å). Dans le cas des complexes $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ et **IV-T**, les liaisons N-Ni sont de mêmes longueurs alors que la liaison P-Ni est plus longue dans le cas du complexe $[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ ($[\text{NiL}^{\text{iPr}}]_3$ P1-Ni1 = 2,150(3) et N1-Ni1 = 1,960(6) Å vs **IV-T** P-Ni = 2,137(2) et N-Ni = 1,968(3) Å).

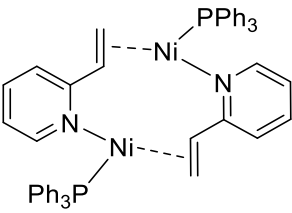
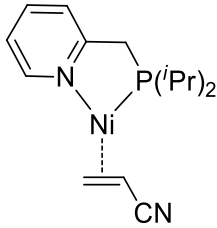
		
	IV-S Hoberg 1990	IV-T Bernskoetter 2014
RMN ³¹P δ (ppm)	33,4 (CD_2Cl_2)	77,5 (C_6D_6)
Longueurs de liaisons (Å)	P1-Ni = 2,149(1) C2-Ni = 1,971(4) P2-Ni = 2,142(1) C3-Ni = 2,002(3) N1-Ni = 1,965(2) C4-Ni = 1,957(4) N2-Ni = 1,986(2) C1-C2 = 1,433(5) C1-Ni = 2,006(3) C3-C4 = 1,414(5)	P- Ni = 2,137(2) N-Ni = 1,968(3) C-C = 1,46(1)

Figure IV-15 : Complexes de Ni^0 avec des ligands *P,N* et *C=C* décrits dans la littérature.

4.2. Etude de la réduction des complexes de fer

Enfin, la réduction des complexes de Fe^{II} préalablement synthétisés a été réalisée. Cette réduction a été effectuée en utilisant les mêmes conditions expérimentales que pour la formation du complexe de cobalt $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$. Ces conditions employaient deux équivalents de KC_8 dans du THF à $-38\text{ }^\circ\text{C}$ (Schéma IV-32). Dans ce cas, des changements de couleur des milieux réactionnels ont été observés indiquant une très probable réaction. Cependant, aucun cristal n'a pu être obtenu malgré de nombreuses tentatives de cristallisation. Il n'est donc pas encore possible de conclure sur la nature de la réaction.

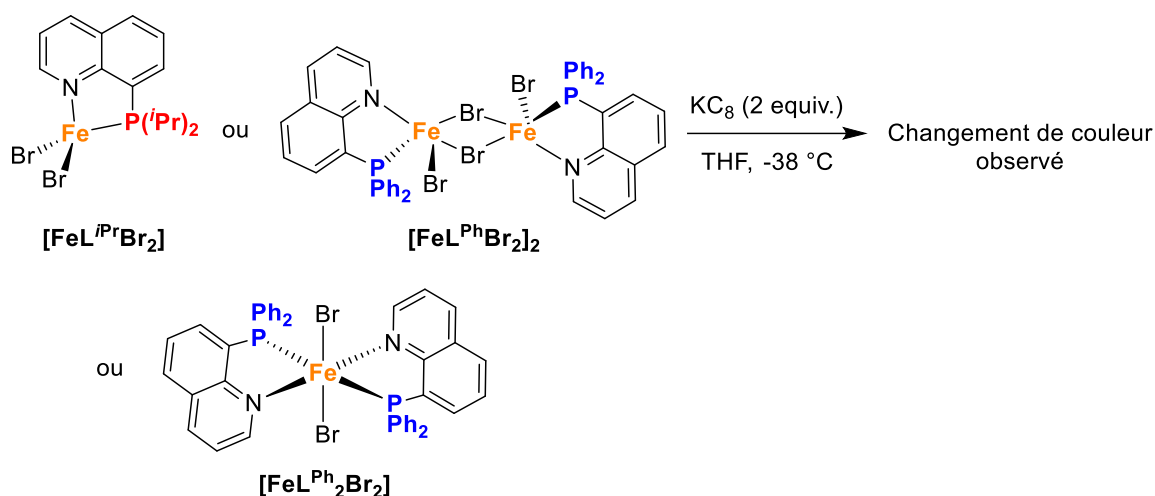


Schéma IV-32 : Réaction de réduction des complexes de fer $[\text{FeL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{FeL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$.

4.3. Comparaison des différents complexes de cobalt, nickel et fer

Dans la première partie de ce chapitre, la tentative de réduction du complexe de cobalt $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ par deux équivalents de manganèse ou KC_8 a mené à l'étonnante formation du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ (Figure IV-16, gauche). Dans la suite du projet, deux séries de complexes de Fe^{II} et de Ni^{II} ont été synthétisés avec les ligands phosphinoquinolines (L^{iPr} et L^{Ph}). Ensuite, les mêmes conditions expérimentales de réduction ont été appliquées à ces précurseurs dans le but d'examiner leur réactivité. En ce qui concerne les complexes de fer, aucun cristal n'a encore pu être obtenu, ne permettant pas de conclure sur la réactivité de ces espèces. Par ailleurs, concernant les complexes de nickel, leur réduction par deux équivalents de KC_8 a permis d'obtenir les complexes $[\text{NiL}]_3$ (Figure IV-16, milieu et droite). Dans ce cas, le centre métallique a été réduit en Ni^0 , ce qui était attendu dans une réaction de réduction,

permettant de former des espèces de nickel trimériques. Ces différents complexes de métaux de transition non nobles n'ont donc pas la même réactivité. Ces différences de réactivité peuvent être un avantage en catalyse car une variété de transformations chimiques peut être envisagée.

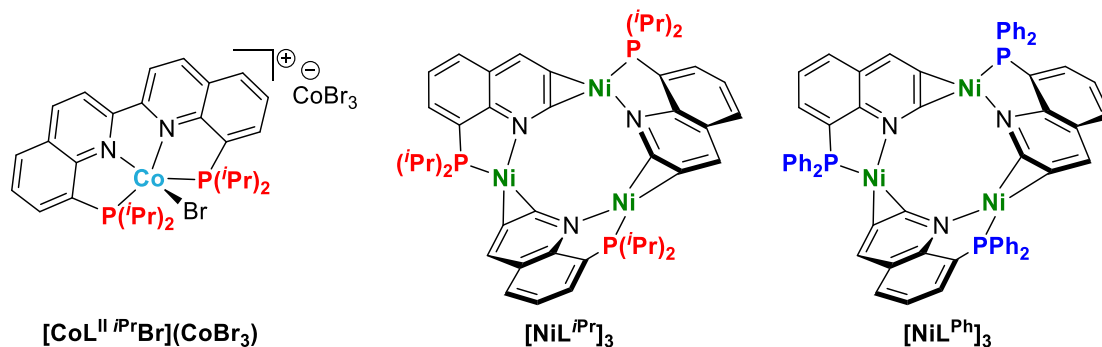


Figure IV-16 : Complexes de cobalt et de nickel obtenus après réduction de leurs précurseurs.

Afin de mieux comprendre pourquoi les complexes $[\text{ML}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ de cobalt, de nickel et de fer réagissent de manières différentes en présence du réducteur KC_8 , une étude électrochimique de ces composés a été réalisée. Ces expériences ont toutes été réalisées dans de l'acétonitrile, en utilisant le tétrabutylammonium tétrafluoroborate (TBABF_4) comme électrolyte support sous argon. D'abord, l'analyse électrochimique en réduction du ligand (L^{iPr}) seul a été réalisée à une vitesse de balayage de 0,05 V/s ne montrant aucun pic de réduction. Le ligand ne semble pas se réduire dans ces conditions expérimentales. Ensuite, le voltammogramme du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ a été enregistré (Figure IV-17). Le voltammogramme de gauche montre la présence de deux vagues de réduction réversibles. Une première vague est observée à un potentiel de réduction d'environ $E_p = -0,7$ V, suivie d'une deuxième vague de réduction entre $E_p = -0,84$ et $-0,88$ V en fonction de la vitesse employée (Figure IV-17, droite). Les voltammogrammes tracés sous la forme $i = f(E)$ ne permettent pas bien de mettre en évidence les phénomènes impliqués lors du transfert électronique. En traçant les voltammogrammes sous la forme $i/\sqrt{v} = f(E)$, il est possible de s'affranchir du fait que le courant faradique augmente proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ainsi, les équilibres entre différentes structures ou les différences de cinétiques pour les transferts électroniques peuvent être soulignées directement sur les voltammogrammes. Des vitesses de balayage allant de 0,05 à 1 V/s ont été employées montrant la tendance suivante, plus la vitesse de

balayage augmente, plus le potentiel de pic est décalé vers des valeurs négatives. Un autre phénomène observé est qu'à faible vitesse de balayage, l'intensité de la première vague de réduction a tendance à être plus importante, puis quand la vitesse augmente, l'intensité de la première vague tend à diminuer au profit de l'augmentation de l'intensité de la deuxième vague de réduction (Figure IV-17, droite). La présence de ces deux vagues de réduction, correspondant globalement à une réduction monoélectronique, suggère un équilibre entre deux structures de complexe différentes, possiblement une réorganisation de ligands et/ou un échange de ligands. L'acétonitrile étant un solvant coordinant, il est possible d'envisager la coordination d'une molécule d'acétonitrile sur le complexe, ou encore une réorganisation de la sphère de coordination du complexe, ce qui impliquerait un potentiel de réduction différent du complexe de départ.

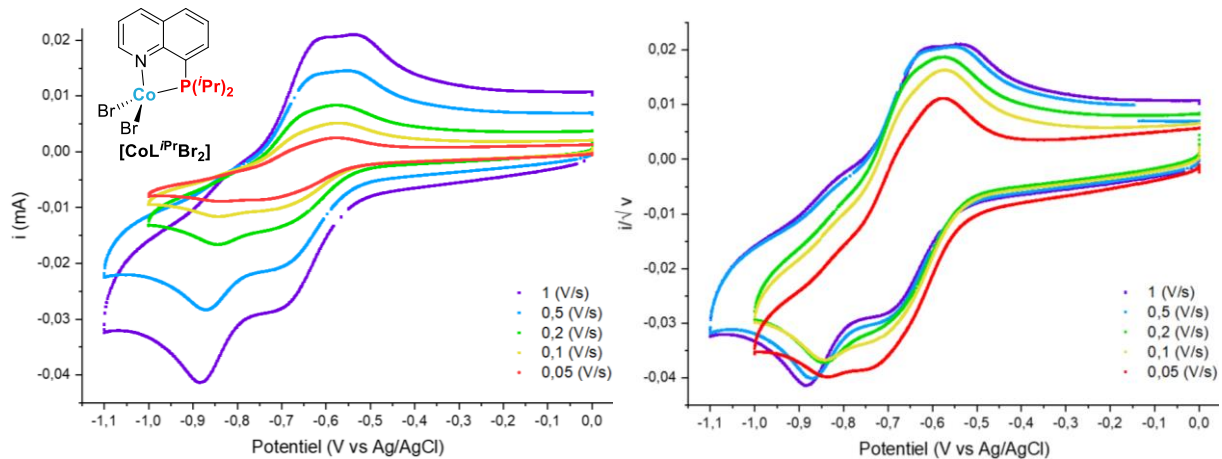


Figure IV-17 : Voltammétrie cyclique du complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ ($C = 1 \text{ mM}$) dans MeCN, TBABF_4 (0,1 M), argon ;
Gauche : $i = f(E)$; Droite : $i/\sqrt{v} = f(E)$.

La même expérience de réduction électrochimique employant plusieurs vitesses de balayage (de 0,05 à 1 V/s) a été réalisée sur le complexe $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ donnant les voltammogrammes suivants (Figure IV-18). Dans ce cas également, deux vagues de réduction sont observées. La première vague de réduction a un potentiel de réduction de $E_p = -0,36 \text{ V}$, suivie d'une deuxième vague de réduction réversible ayant un potentiel de réduction de $E_p = -0,53 \text{ V}$. A faibles vitesses de balayage, la première vague de réduction tend à être plus intense alors qu'à plus grandes vitesses de balayage la deuxième vague est de plus en plus grande, montrant la même tendance que pour le complexe de cobalt $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$. Dans ce cas également, il est possible d'envisager un réarrangement de ligands, suivi d'une réduction du complexe de nickel. La somme des deux vagues de réduction correspond à une réduction

monoélectronique. Au vu de ces résultats, il semble que le même phénomène se produise dans le cas des complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$.

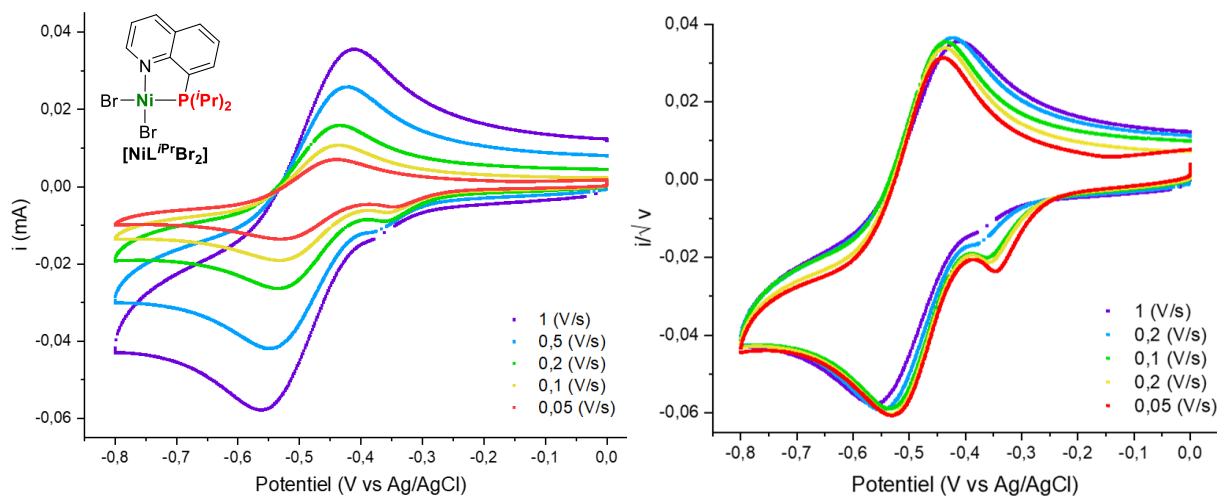


Figure IV-18 : Voltammétrie cyclique du complexe $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ ($C = 1 \text{ mM}$) dans MeCN , TBABF_4 ($0,1 \text{ M}$), argon ;
Gauche : $i = f(E)$; Droite : $i/\sqrt{v} = f(E)$.

Cette expérience de réduction électrochimique a également été réalisée sur le complexe $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$. Les voltammogrammes cycliques présentés sur la Figure IV-19 ont été obtenus. Dans ce cas également plusieurs vitesses de balayage allant de 0,05 à 1 V/s ont été employées. Les voltammogrammes cycliques de gauche (Figure IV-19) montrent deux vagues de réduction non réversibles des espèces en solution ainsi qu'une possible électrodéposition d'un composé. Les mesures ont été réalisées en augmentant la vitesse, ce qui pourrait corrélérer avec ce qui est observé, c'est-à-dire une augmentation de l'espèce électrodéposée au cours des analyses. L'accumulation de l'espèce électrodéposée combinée aux phénomènes de réductions des espèces en solution semblent compliqué à interpréter. Le comportement de $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ semble néanmoins différent de ce qui a été observé jusqu'à présent pour les complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$.

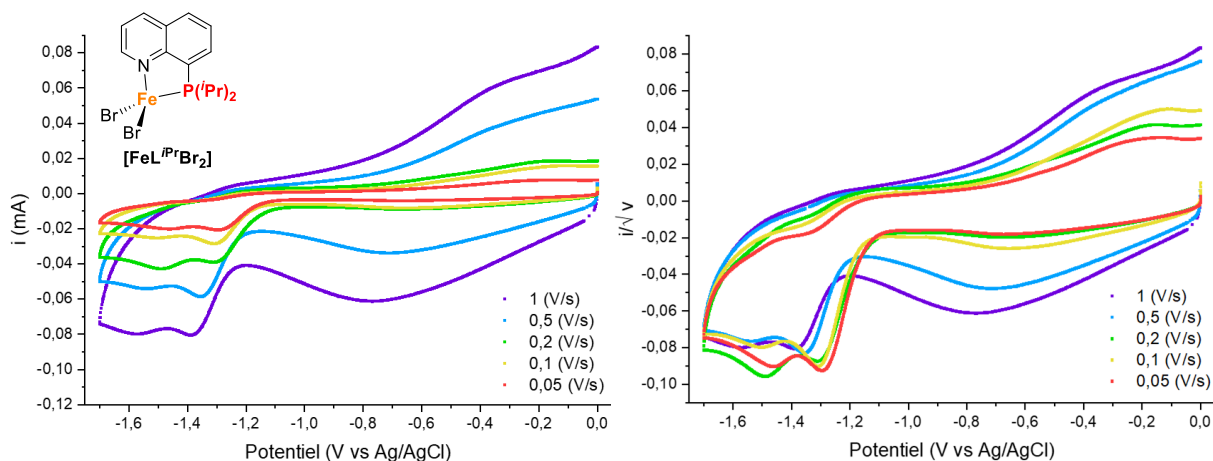


Figure IV-19 : Voltammétrie cyclique du complexe $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ ($C = 1 \text{ mM}$) dans MeCN , TBABF_4 ($0,1 \text{ M}$), argon ;
Gauche : $i = f(E)$; Droite : $i/\sqrt{v} = f(E)$.

La même expérience a été réalisée en polissant l'électrode de travail entre chaque analyse dans le but d'éliminer l'espèce électrodéposée sur l'électrode de travail entre chaque scan. Les résultats obtenus sont présentés sur les voltammogrammes cycliques de la Figure IV-20. Plusieurs vitesses de balayage de 0,05 à 1 V/s ont été utilisées. Le fait de polir l'électrode de travail a permis de limiter l'électrodéposition du composé car l'intensité de cette vague est plus faible comparé aux voltammogrammes sans polissage. Le fait de polir l'électrode de travail a un deuxième impact, l'intensité de la première vague a tendance à diminuer lorsque la vitesse de balayage augmente, donnant la même tendance que dans les cas des complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, ce qui n'était pas observé lorsque l'électrode n'était pas polie. Néanmoins, le fait de polir l'électrode de travail n'a pas eu d'influence sur la valeur des potentiels de réduction, dans les deux cas ils sont observés à $E_p = -1,31$ et $E_p = -1,46 \text{ V}$. Ces vagues de réduction ne sont pas réversibles, ce qui diffère des complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$.

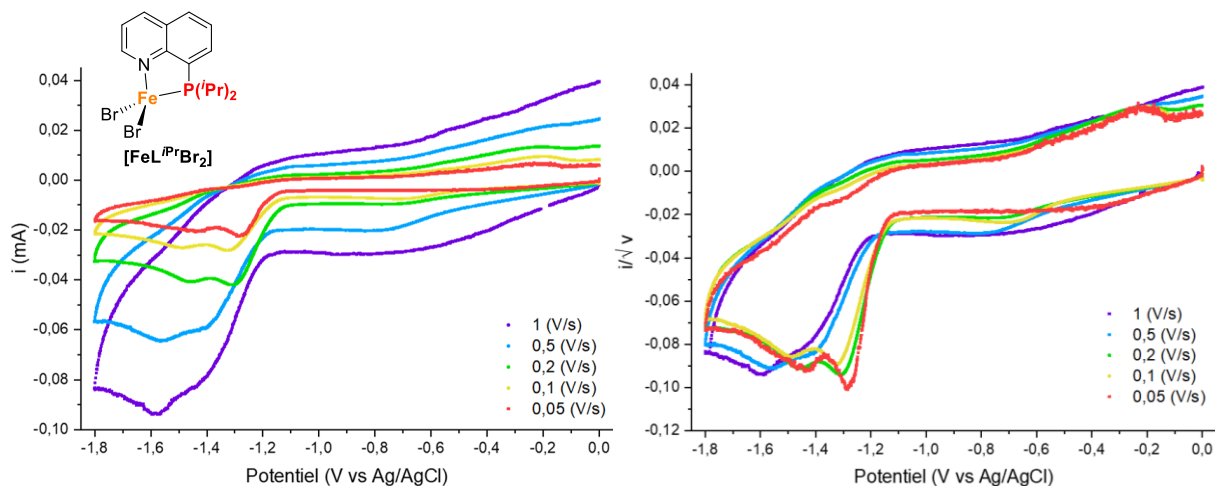


Figure IV-20 : Voltammétrie cyclique du complexe $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ ($C = 1 \text{ mM}$) dans MeCN , TBABF_4 ($0,1 \text{ M}$), argon ; avec polissage de l'électrode de travail entre deux mesures. Gauche : $i = f(E)$; Droite : $i/\sqrt{v} = f(E)$.

Ces trois complexes semblent donc se comporter de manière similaire en électrochimie. Deux vagues de réduction ont été observées, la première étant favorisée à faible vitesse de balayage, suivie par une deuxième vague qui devient plus intense à grande vitesse de balayage. Ce comportement suggère d'abord un échange de ligands suivi d'une réduction du complexe. Par ailleurs, le résumé des potentiels de réduction et potentiels de demi vague de ces complexes sont présentés dans le Tableau IV-4. Ces résultats montrent qu'il est plus facile de réduire le complexe $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, que le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et que le complexe $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$. Ces résultats semblent en accord avec ce qui a été observé dans l'étude de réactivité moléculaire. La réduction des complexes de nickel a permis de former les espèces de Ni^0 $[\text{Ni}_3\text{L}_3]$ alors que la réduction des espèces de cobalt a été plus fastidieuse et a mené au complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$.

Tableau IV-4 : Comparaison des valeurs de potentiels de réduction et de potentiels de demi vague des complexes $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$.

Potentiel (V) ($v = 0,2 \text{ V/s}$)	 $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$	 $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$	 $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$
E_p	-0,84 et -0,69	-0,53 et -0,36	-1,46 et -1,31 ^a
$E_{1/2}$	0,74 et 0,65	0,49	/

^aValeurs correspondantes aux expériences avec polissage de l'électrode de travail.

Pour la suite de cette étude, il serait intéressant de compléter ces travaux en réalisant d'autres expériences afin de mieux comprendre les intermédiaires moléculaires. Par exemple, il serait intéressant d'étudier l'influence de la concentration des espèces électroactives, de la nature du solvant, de la température ou encore de la vitesse de balayage.

5. Conclusions et perspectives

Dans cette étude, nous avons d'abord étudié la réduction de complexes de cobalt préalablement synthétisés. L'étude de la réduction du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ en présence de deux équivalents de manganèse ou de KC_8 a permis de former un nouveau complexe, $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$, où le centre métallique n'a pas été réduit mais les ligands quinolines ont été couplés en α de l'azote. La formation de ce complexe en milieu réducteur pourrait expliquer pourquoi le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ n'est pas un catalyseur adapté dans les réactions de couplage croisé réducteur. La caractérisation par cristallographie du complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ a permis de mettre en avant une géométrie relativement plane, qui rend ce complexe particulièrement attractif d'un point de vue réactivité. Des expériences complémentaires seraient également nécessaires afin d'optimiser sa voie de synthèse et pour résoudre les problèmes de reproductibilité rencontrés. Des études de réactivités et des applications catalytiques pourraient être envisagées par la suite. Par ailleurs, la réduction des complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ a été réalisée et a mené respectivement aux complexes de Co^{I} $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}]$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}]$. Dans ces deux cas, le couplage des ligands quinolines n'a pas été observé. Des réactivités différentes semblent donc se profiler en fonction des précurseurs de cobalt employés.

Dans le but de compléter cette étude, des complexes de nickel et de fer possédant les mêmes ligands phosphinoquinolines ont été synthétisés afin de les comparer avec les complexes de cobalt. Une série de complexes de nickel puis, de complexes de fer, employant les précurseurs métalliques $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ et $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$, ont été synthétisés *via* des réactions de coordination avec un et deux équivalents de ligands L^{iPr} et L^{Ph} . Ces réactions ont permis de synthétiser les complexes portant un ligand bidenté $[\text{NiL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, $[\text{FeL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, $[\text{NiL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ et $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$, ainsi que des complexes avec deux ligands bidentés $[\text{NiL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{Br})$, $[\text{NiL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$ et $[\text{FeL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}_2]$ avec de bons rendements. L'ensemble de ces complexes a été caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux, par la mesure du moment magnétique *via* la méthode

d'Evans, par HR-MS et par cristallographie. Cette dernière analyse a montré que ces complexes adoptent différentes géométries. Dans le cas des complexes $[\text{ML}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ (M = Ni ou Fe), le complexe de nickel est plan carré alors que le complexe de fer est tétraédrique. Tous les complexes pentacoordinés possèdent une géométrie bipyramide trigonale et les deux complexes hexacoordinés sont octaédriques. De plus, de mon point de vue, il semblerait que les complexes possédant les ligands L^{Ph} tolèrent un plus grand nombre de coordination comparé aux complexes avec les ligands $\text{L}^{i\text{Pr}}$. Cette observation suggère que le ligand $\text{L}^{i\text{Pr}}$ est plus donneur et permettrait de mieux stabiliser le centre métallique que le ligand L^{Ph} . Ces différentes propriétés seraient intéressantes à étudier dans des applications catalytiques.

Enfin, dans une dernière partie, les complexes de nickel et de fer synthétisés ont été étudiés en réduction. Les mêmes conditions réactionnelles que pour la formation du complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ ont été appliquées afin de comparer les complexes formés. En ce qui concerne les complexes de fer, l'étude de leur réduction n'a pas encore permis l'obtention de cristal. Il n'est donc pas possible de conclure sur la nature du produit. En revanche, la réduction des complexes de Ni^{II} a permis la formation de complexes trimériques de Ni⁰, $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}]_3$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$. Ces complexes ont pu être caractérisés par RMN ³¹P et ¹H et par cristallographie. Chaque atome de nickel possède une géométrie plan carré et est coordonné par un ligand *via* le phosphore et l'azote et par un autre ligand *via* une double liaison de la quinoline.

Une étude électrochimique a également été réalisée dans le but d'étudier la réduction électrochimique des complexes $[\text{ML}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ (M = Co, Ni ou Fe). Cette étude a montré que ces trois complexes montraient des tendances similaires, avec deux vagues de réduction successives. Cependant, leurs potentiels de réduction sont très différents montrant qu'il est plus facile de réduire le complexe $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$, puis $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ et enfin $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$. Ces résultats sont en accord avec les réductions moléculaires qui ont été réalisées car la réduction des complexes de nickel a permis d'obtenir les complexes de Ni⁰ $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}]_3$ et $[\text{NiL}^{\text{Ph}}]_3$, alors que la réduction des complexes de cobalt a été plus difficile et fastidieuse permettant d'obtenir le complexe $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ et deux espèces de Co^I $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}]$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}}_2\text{Br}]$ non reproductibles. Des expériences électrochimiques complémentaires pourraient être réalisées afin de mieux comprendre ces phénomènes de réductions.

Cette étude de réduction de divers complexes de métaux de transition non nobles a montré leurs diversités de réactivités. Cette différence est un réel atout pour leurs applicabilités en

catalyse car elle pourrait permettre de développer de nombreuses transformations chimiques en synthèse organique.

Conclusions générales et perspectives

1. Préparation de dérivés organozinciques d'alkyles par catalyse au cobalt et leur application en couplages croisés de Negishi

Dans une première partie, nous avons évoqué dans l'état de l'art le fait que la synthèse de composés organozinciques d'alkyles était relativement contraignante. En effet, les méthodes d'insertions directes décrites dans la littérature requièrent des conditions strictement inertes et anaérobiques ayant pour conséquence une faible tolérance de groupements fonctionnels. Dans l'étude qui a été développée dans le premier chapitre, nous avons démontré qu'utiliser le cobalt en tant que catalyseur avait permis de développer une méthode de formation de composés de bromures d'organozinciques d'alkyles par insertion directe utilisant des conditions douces avec des solvants non distillés sous air. Les conditions expérimentales optimisées sont présentées sur le Schéma 1. Nous avons déterminé que la présence de la pyridine en tant que co-solvant de l'acétonitrile était nécessaire à la formation du composé organozincique et que la bipyridine permettait de diminuer la quantité de sous-produit réduit formée au cours de la réaction. Ces deux paramètres sont essentiels à la réaction. Réaliser la réaction à température ambiante est également très important afin d'éviter de décomposer le dérivé organozincique formé. Cette nouvelle méthodologie est directe et simple d'utilisation.

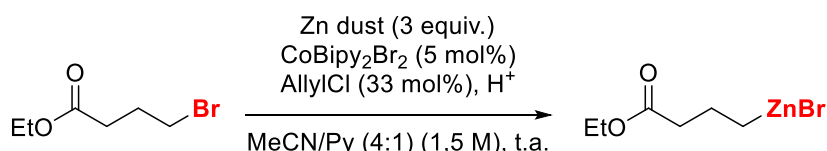


Schéma 1 : Conditions optimales de la formation de composés organozinciques d'alkyles catalysée au cobalt.

Une fois ces conditions optimales déterminées, elles ont été appliquées à divers composés de bromures d'alkyles. La formation de bromures organozinciques d'alkyles primaires a montré une bonne tolérance de nombreux groupements fonctionnels tels que des esters, des nitriles ou encore des halogènes. Des dérivés bromures organozinciques d'alkyles secondaires ont également été explorés montrant une bonne tolérance pour des substrats cycliques. Cependant, la réaction a semblé être sensible à l'encombrement stérique et à la température car pour des substrats ramifiés plus encombrés, une température inférieure a été nécessaire. Par ailleurs, des composés organozinciques possédant des substituants plus sensibles, comme une cétone et un aldéhyde, ont montré être bien tolérés. Des réactions d'optimisation plus

poussées pour ces substrats d'alkyles secondaires ramifiés et carbonyles seraient nécessaires afin d'augmenter les rendements en produit organozincique. Cette méthode de formation de bromures d'organozinciques d'alkyles est très versatile et permet l'obtention de nombreux substrats fonctionnalisés.

Dans la suite de ce projet, il serait intéressant d'étudier le mécanisme de la formation de ces composés organozinciques d'alkyles. En 2003, notre groupe a proposé un mécanisme de formation de composés organozinciques d'aryles.¹⁹⁷ La préparation de ces dérivés organozinciques d'aryles employait le simple sel de CoBr_2 en tant que catalyseur dans de l'acétonitrile. Le mécanisme proposé passe par la réduction du $\text{Co}^{\text{II}}\text{Br}_2$ en $[\text{Co}]^{\text{I}}$, puis l'addition oxydante par ArBr mène à une espèce $\text{Ar}[\text{Co}]^{\text{III}}\text{Br}$, qui est à son tour réduite pour former l'intermédiaire $\text{Ar}[\text{Co}]^{\text{II}}\text{Br}$ et enfin, la transmétallation avec ZnBr_2 permet d'obtenir l'espèce organozincique Ar-ZnBr et le $\text{Co}^{\text{II}}\text{Br}_2$ initial. La réalisation d'une étude mécanistique de la formation des espèces organozinciques d'alkyles permettrait de comparer leur chemin catalytique, qui à mon avis n'est pas identique au cycle catalytique proposé ci-dessous (Schéma 2).

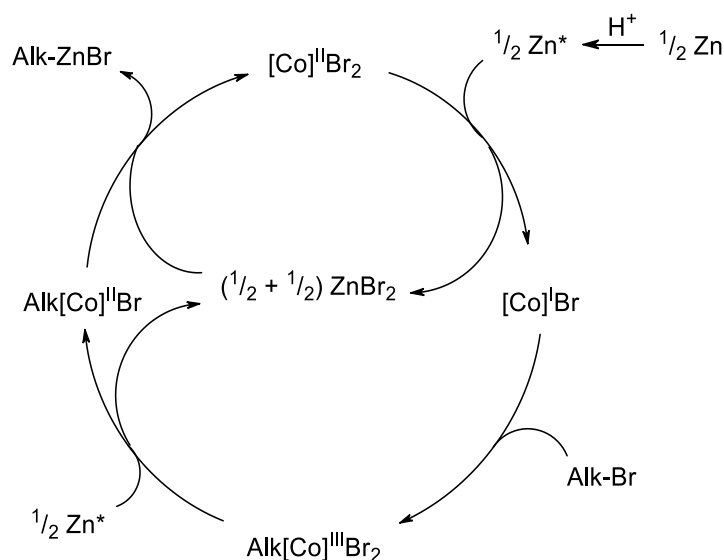
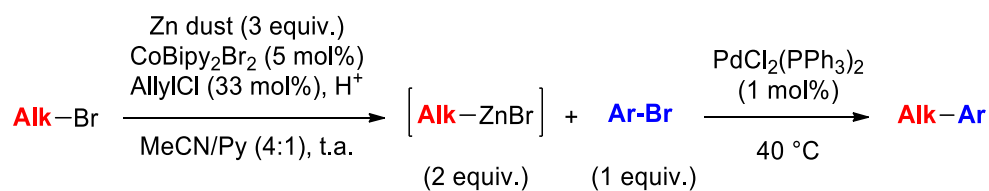


Schéma 2 : Mécanisme proposé pour la formation des composés organozinciques d'alkyles catalysée au cobalt.

Afin de prouver l'applicabilité de ces composés organozinciques d'alkyles, des réactions de couplage croisé de Negishi ont été réalisées. D'abord, des réactions de couplage croisé

¹⁹⁷ H. Fillon, C. Gosmini, J. Périchon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3867-3870.

catalysées au cobalt ont été examinées avec différents partenaires de couplage et différentes conditions expérimentales. Finalement, cette étude a montré que le système catalytique employé pour la formation du dérivé organozincique n'était pas adapté à la réaction de couplage croisé de Negishi, probablement dû à une dégradation du système catalytique au cours de la réaction ou au cours du temps. C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers un autre catalyseur connu comme étant actif dans les réactions de couplage croisé de Negishi, le palladium. Dans ce cas, seulement quelques paramètres expérimentaux ont été optimisés très succinctement, menant aux conditions expérimentales optimales présentées ci-dessous (Schéma 3). Dans ce couplage croisé de Negishi, le dérivé de bromure d'aryle fonctionnalisé et le palladium ont été directement ajoutés au milieu réactionnel contenant le dérivé organozincique sans aucun traitement, rendant cette méthode extrêmement pratique. De plus, les deux systèmes catalytiques à base de cobalt et de palladium étaient compatibles, montrant la robustesse de cette méthodologie.



Divers alkyles : CO₂Et, OAc, Ph, CN, F, Cy, THP, **MeCO**, **CHO**

Divers aryles : 4-OMe-C₆H₅, 4-(**MeCO**)-C₆H₅, 4-(**CHO**)-C₆H₅

Schéma 3 : Couplage croisé de Negishi entre un dérivé organozincique d'alkyle et un bromure d'aryle.

Cette méthode de couplage croisé de Negishi catalysée au palladium a ensuite été appliquée à divers substrats, permettant de produire une variété de produits de couplage fonctionnalisés tant sur la chaîne alkyle que sur le dérivé aryle, montrant une très bonne tolérance de nombreux groupements fonctionnels. Des rendements modérés ont été obtenus lors de l'emploi d'alkyles secondaires ou d'alkyles possédant des fonctions carbonyles. Une optimisation plus poussée des conditions expérimentales du couplage croisé permettrait d'augmenter ces rendements. Par exemple, il est possible d'envisager de diminuer la température de réaction afin de limiter la dégradation du dérivé organozincique. Il est également possible de considérer de changer le système catalytique, notamment au niveau des ligands. Cette optimisation permettrait d'accéder à une large gamme de produits hautement fonctionnalisés. L'efficacité de ce couplage croisé de Negishi prouve l'applicabilité

de ces composés organozinciques d'alkyles. Une perspective de ce projet serait de réaliser ce couplage croisé de Negishi *via* une catalyse au nickel puis, d'utiliser d'autres substrats que des bromures d'aryles en tant que partenaires de couplage, comme par exemple des bromures d'alkyles (Schéma 4).

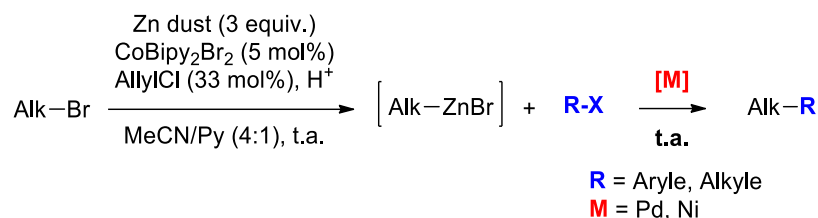


Schéma 4 : Perspective du couplage croisé de Negishi.

2. Synthèses, caractérisations et applications catalytiques de complexes de cobalt possédant des ligands bidentes P,N

Dans une deuxième partie, nous avons synthétisé puis étudié l'applicabilité en catalyse de plusieurs complexes de cobalt possédant des ligands bidentes P,N. Deux ligands, la phosphinoquinoline (L) et la phosphinophénylpyridine (L') (PⁱPr₂ ou PPh₂), ont été synthétisés puis, coordonnés avec un ou deux équivalents de sel de cobalt menant aux différents complexes présentés ci-dessous (Figure 1). Dans le cas de la série employant le ligand diphenylphosphinoquinoline (L^{Ph}), il n'a pas été possible de synthétiser le complexe portant un seul ligand, très probablement à cause des interactions électroniques de type π entre les cycles aromatiques qui ont favorisé la formation du complexe [CoL^{Ph}₂Br](PF₆). Dans le cas de la série des complexes utilisant les ligands phosphinophénylpyridine (L'), il a été impossible d'introduire deux équivalents de ligand dans la sphère de coordination du métal.

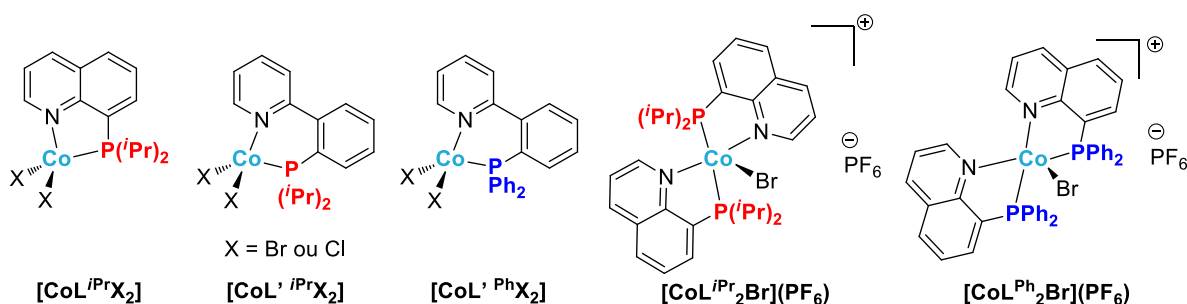


Figure 1 : Complexes de cobalt synthétisés.

L'activité catalytique de ces complexes a ensuite été testée dans diverses transformations organiques. D'abord, des réactions de couplages croisés réducteurs, aryle-aryle puis, aryle-alkyle n'ont permis la formation que de très faibles quantités de produit de couplage. Ces complexes ne semblent donc pas être des catalyseurs adaptés pour ce type de réaction. Ensuite, une réaction de transfert d'hydrogène sur la 4-méthoxyacétophénone employant les complexes $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$, $[\text{CoL}'^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ et $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ n'ont montré aucune activité, pouvant probablement s'expliquer par une faible solubilité de ces complexes dans l'isopropanol. Puis, des réactions d'hydrosilylation catalysées par le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ ont été testées. D'abord, l'hydrosilylation d'alcènes a montré une réactivité menant à la formation de multiples produits, puis l'hydrosilylation de l'acétophénone a été examinée. Des conditions expérimentales non optimisées ont démontré une bonne activité catalytique, cette réaction a donc été choisie comme application catalytique pour ces complexes de cobalt.

L'activité catalytique de ces complexes de cobalt a ainsi pu être étudiée dans l'hydrosilylation de carbonyles. Après optimisations des paramètres expérimentaux, cette étude a montré que le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ était le plus actif dans cette catalyse avec une faible charge catalytique d'1 mol%. De plus, l'utilisation d'un seul équivalent de Ph_2SiH_2 était suffisant, permettant d'être complètement économe en atome et plus éco-responsable (Schéma 5).

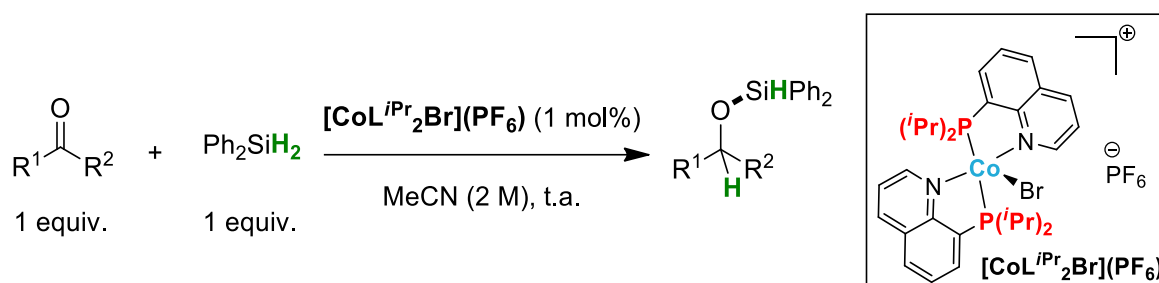


Schéma 5 : Réaction d'hydrosilylation de carbonyles catalysée au cobalt.

Cette méthodologie a été appliquée à divers substrats carbonyles et a montré une très bonne tolérance envers des dérivés d'acétophénone substitués par différents groupements électrodonneurs et électroattracteurs ainsi que des halogènes. Des phénones, des cétones aliphatiques et des cétones hétérocycliques ont également montré une bonne tolérance. Néanmoins, il semble que cette réaction soit sensible à l'encombrement stérique.

Dans la suite de ce projet, une étude mécanistique a été réalisée, basée sur la réalisation de diverses expériences. D'abord, le test de la goutte de mercure a mis en évidence que la

catalyse était homogène. Ensuite, des réactions stœchiométriques entre l'acétophénone, le silane ou le complexe $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}](\text{PF}_6)$ ont montré que le complexe était d'abord activé par le silane pour former une très probable espèce hydrure de cobalt. Des réactions impliquant des électrophiles ont confirmé de manière indirecte la très probable présence de cette espèce hydrure de cobalt. Par ailleurs, une réaction d'hydrosilylation employant Ph_2SiD_2 a permis de mettre en œuvre une étude cinétique et ainsi d'identifier l'étape impliquant la formation ou la rupture de la liaison métal-hydrure comme étant cinétiquement limitante. Enfin, toutes ces expériences nous ont permis de proposer une métathèse de liaison σ comme étape clé du mécanisme, et ainsi permettre au complexe de cobalt de conserver le même degré d'oxydation tout le long du cycle catalytique.

Pour la suite de ce projet, il est possible d'envisager d'appliquer cette méthodologie à d'autres substrats carbonylés moins réactifs, comme par exemple des esters ou des amides. Des expériences préliminaires ont montré que l'emploi des conditions optimales décrites précédemment permettrait de réduire le *N,N*-diméthylbenzamide en *N,N*-diméthylbenzylamine (Schéma 6). L'optimisation des conditions expérimentales telles que la charge catalytique, la nature du silane, la température ou encore la concentration pourrait permettre de développer une nouvelle méthodologie de réduction d'amides en amines. Une autre perspective à ce projet pourrait être de modifier la nature du ligand et de synthétiser d'autres ligands bidentes *P,N* qui ont prouvé avoir des réactivités intéressantes telles que celles présentées dans le chapitre 2. Il est également possible d'envisager la synthèse de ligands chiraux, par exemple grâce à la présence du groupement phosphine, afin de pouvoir réaliser ces catalyses de manière énantiosélective. Par ailleurs, d'autres réactions catalytiques employant ces complexes de cobalt pourraient être envisagées, comme par exemple des réactions d'hydroboration ou d'hydrogénation.

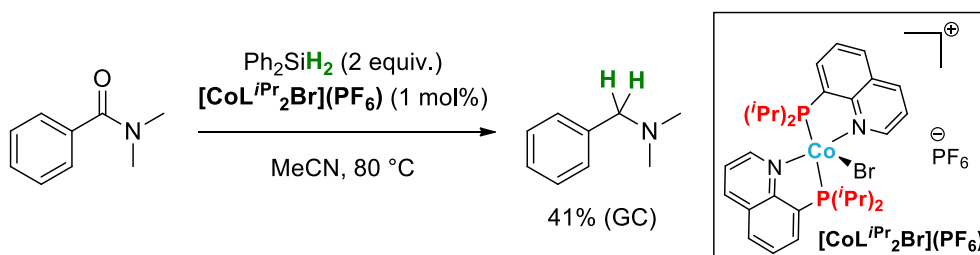


Schéma 6 : Réduction du *N,N*-diméthylbenzamide.

3. Synthèses et études de la réduction de complexes à base de métaux de transition non nobles

Dans une troisième partie, l'étude de la réduction des complexes de cobalt portant les ligands phosphinoquinolines (**L**) précédemment synthétisés a été réalisée menant à la formation des trois complexes de cobalt présentés sur la Figure 2.

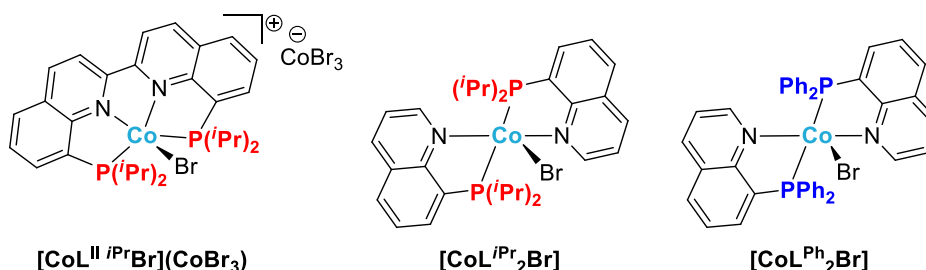


Figure 2 : Complexes de cobalt obtenus après réduction.

Deux complexes réduits de Co^{I} , $[\text{CoL}^{i\text{Pr}_2}\text{Br}]$ et $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}]$, ainsi qu'un complexe de Co^{II} , $[\text{CoL}^{\text{II } i\text{PrBr}}](\text{CoBr}_3)$, dont les ligands quinolines ont été couplés en position α de l'azote, ont été obtenus. La formation du complexe $[\text{CoL}^{\text{II } i\text{PrBr}}](\text{CoBr}_3)$ en milieu réducteur a permis de proposer une hypothèse expliquant pourquoi les complexes précédemment synthétisés n'étaient pas adaptés dans les réactions de couplage croisé réducteur testées dans le chapitre 2. Ces résultats montrent également qu'en fonction des précurseurs de cobalt employés, des réactivités différentes semblent se produire. Cependant, l'optimisation de la synthèse du complexe $[\text{CoL}^{\text{II } i\text{PrBr}}](\text{CoBr}_3)$ serait nécessaire, afin de résoudre des problèmes de reproductibilité. Pour la suite du projet, il est possible d'envisager de réaliser des études de réactivités sur le complexe $[\text{CoL}^{\text{II } i\text{PrBr}}](\text{CoBr}_3)$ puis, d'utiliser ce complexe en tant que catalyseur dans des réactions catalytiques, comme par exemple dans des réactions d'hydrofonctionnalisation, de transfert d'hydrogène ou encore d'hydrogénation (Schéma 7).

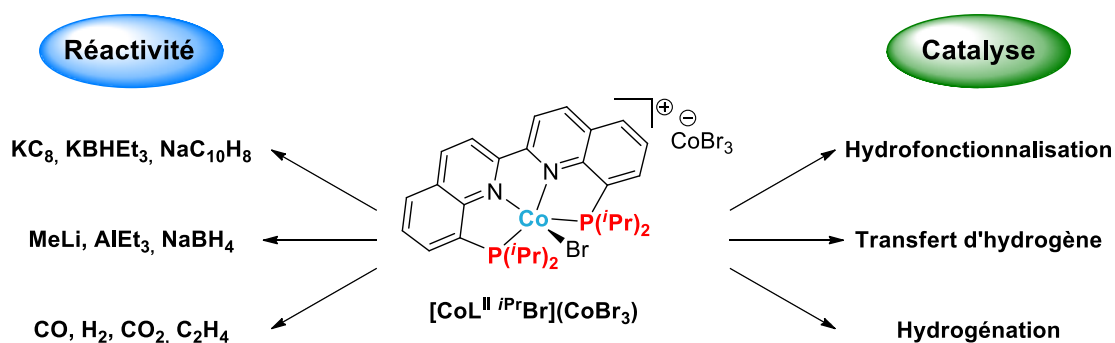


Schéma 7 : Etude de la réactivité et applications catalytiques envisagées avec le complexe $[\text{CoL}^{\text{II } i\text{PrBr}}](\text{CoBr}_3)$.

Dans le but de comparer les réactivités observées, deux séries de complexes de nickel et de fer ont été synthétisées employant un ou deux équivalents du même ligand phosphinoquinoline (L). Les deux séries de complexes obtenus sont présentées ci-dessous (Figure 3). Seul le complexe de fer utilisant deux équivalents du ligand L^{iPr} n'a pas pu être synthétisé, un mélange de $[FeL^{iPr}Br_2]$ et de ligand L^{iPr} libre a été obtenu. Dans la suite de cette étude, ces complexes ont été étudiés en réduction. Cependant, il est tout à fait envisageable de les utiliser directement en tant que catalyseur dans diverses transformations organiques.

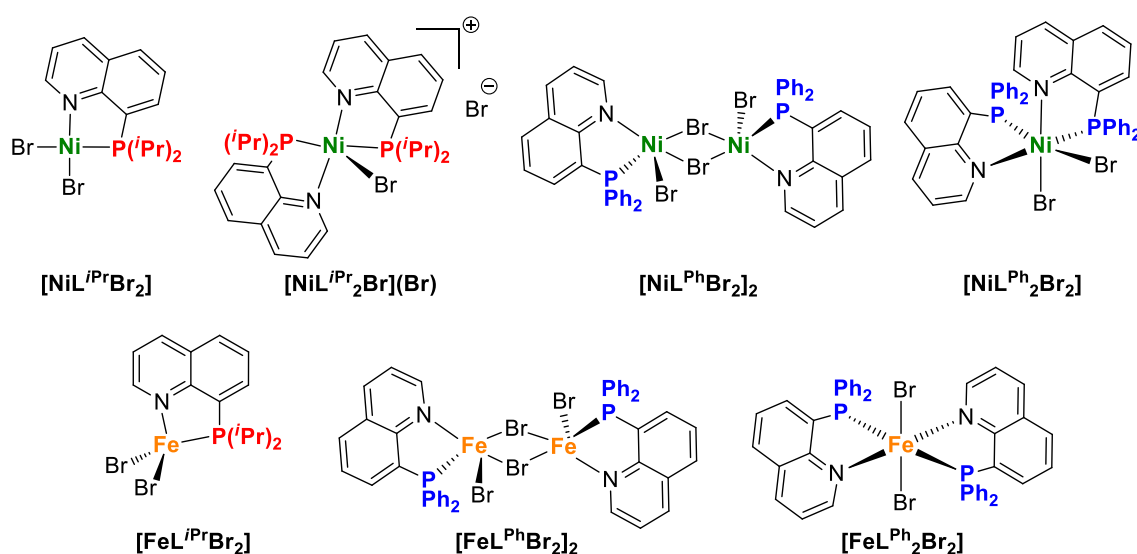


Figure 3 : Complexes de nickel et fer obtenus.

Ces complexes de nickel et de fer ont ensuite été étudiés en réduction, dans les mêmes conditions réactionnelles que pour la formation du complexe $[CoL^{iPr}Br](CoBr_3)$. En ce qui concerne les complexes de fer, pour le moment aucun résultat ne permet de conclure sur la nature de la réaction. En revanche, la réduction des complexes de nickel a mené à la formation de complexes trimériques de Ni^0 , $[NiL^{iPr}]_3$ et $[NiL^{Ph}]_3$ (Figure 4).

Une étude électrochimique a également été réalisée sur les complexes $[ML^{iPr}Br_2]$ ($M = Co, Ni$ ou Fe), dans le but d'étudier leur réduction électrochimique. Cette étude a montré que ces complexes montraient des tendances de réduction similaires. Néanmoins, leurs potentiels de réduction sont très différents, montrant qu'il est plus facile de réduire le complexe $[NiL^{iPr}Br_2]$, puis $[CoL^{iPr}Br_2]$ et enfin $[FeL^{iPr}Br_2]$. Ces résultats électrochimiques sont en accord avec les réductions chimiques. La réalisation d'expériences électrochimiques complémentaires permettrait de mieux comprendre ces phénomènes de réductions. Cette étude de réduction

de divers complexes de métaux de transition non nobles a montré leurs diversités de réactivités, ce qui un réel atout pour leurs applicabilités en catalyse.

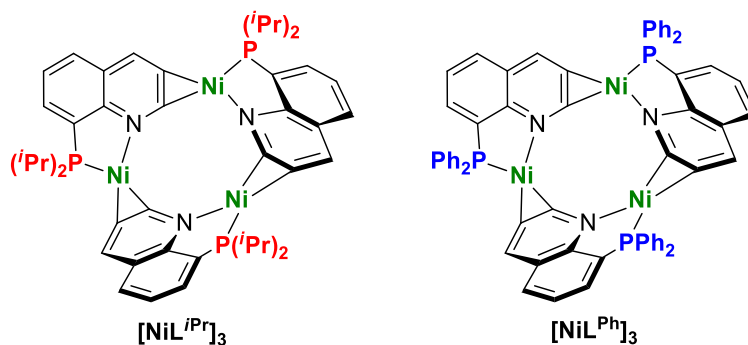


Figure 4 : Complexes de nickel obtenus après réduction.

Pour la suite de ce projet, de nombreuses pistes sont envisageables. D'abord, comme présenté précédemment, il serait possible d'employer ces complexes de fer et de nickel directement en catalyse. Il est également possible de considérer utiliser les complexes réduits en catalyse après une complète caractérisation et étude de leurs réactivités. Ces nouvelles espèces réduites semblent très prometteuses pour des applications catalytiques comme par exemple dans le couplage croisé de Negishi (Schéma 8) ou dans l'activation de petites molécules.



Schéma 8 : Perspective de l'application des complexes $[\text{NiL}]_3$ dans un couplage croisé de Negishi.

Nous avons évoqué lors de ces différents chapitres que le cobalt pouvait être utilisé comme catalyseur dans diverses transformations organiques. Il peut être employé tant sous forme de sels de cobalt associés à des ligands commerciaux ou synthétisés, que sous forme de complexes de cobalt définis. Ses applications peuvent ainsi être très variées, comme montré dans les exemples développés au cours de cette thèse, dans les réactions de couplage croisé de Negishi ou encore dans l'hydrosilylation de carbonyles. Néanmoins, de nombreuses autres réactions catalysées au cobalt restent encore à développer.

Partie expérimentale

1. General information

1.1. Materials

All air and moisture sensitive reactions were performed under inert atmosphere using a vacuum line, inert Schlenk techniques (N_2) and a glove box (Ar, <0.1 ppm H_2O , <0.1 ppm O_2) with oven-dried glassware unless other notified. All other reagents were used as received from commercially available suppliers (Acros Organics, Alfa Aesar, Fluorochem, Sigma Aldrich and TCI) without further purification unless otherwise noticed. THF, pentane, ether, toluene, CH_2Cl_2 were taken from solvent purification system (MBraun-SPS). Acetonitrile was distilled and degassed using freeze-pump technique. CD_2Cl_2 , C_6D_6 , THF- d_8 and CD_3CN were degassed using freeze-pump technique.

1.2. Methods

1.2.1. Column chromatography

Flash chromatography was performed using an Isolera Prime Biotage preparative chromatography machine equipped with UV detector and using pre-packaged Biotage silica column of 50 μm particle size. TLC were realized using TCL silica gel plates from Merck (60 F254) and visualized by UV detector and permanganate solution heated as developing agent.

1.2.2. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy

NMR spectra were recorded on a Bruker AC-300 SY spectrometer at 300 MHz for 1H , 120 MHz for ^{31}P , 75 MHz for ^{13}C and 290 MHz for ^{19}F . Solvent peaks were used as internal references for 1H and ^{13}C chemical shifts (ppm). ^{31}P $\{^1H\}$ NMR spectra are relative to an 85% H_3PO_4 external reference. Unless otherwise mentioned, NMR spectra were recorded at 300 K. The abbreviations used to indicate the multiplicity of signals are: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiple), v (virtual) or a combination of the above. The coupling constants J were expressed in hertz. The spectra were analysed with MestReNova software.

1.2.3. Gas Chromatography (GC)

Gas chromatography (GC) was performed on a Bruker Scion 436-GC equipped with a split-mode, capillary injection system and flame ionization detectors using a SGE apolar IDBP5 (15m x 0.25mm (0.25 μ m)) column.

1.2.4. High-Resolution Mass Spectrometry (HR-MS)

Mass spectrometry experiments were performed on a Tims-TOF mass spectrometer (Bruker, France). Electrospray source has been used in positive and negative modes. Samples are prepared in acetonitrile with 0.1% formic acid at μ M concentration. 2 to 10 μ L were introduced without separation with Elute UHPLC module (Bruker) at a 100 μ L.min⁻¹ flow rate into the interface of the instrument. Capillary and end plate voltages were set at 4.5 kV and 0.5 kV for ESI experiments. Nitrogen was used as the nebulizer and drying gas at 2 bar and 8 L.min⁻¹, respectively, with a drying temperature of 220 °C for ESI source. Tuning mix (Agilent, France) was used for calibration.

1.2.5. Crystallography

X-ray crystallography data were collected at 150 K on a Bruker Kappa APEX II diffractometer using a Mo- κ ($\lambda = 0.71069$ Å) X-ray source and a graphite monochromator. The crystal structures were solved using Shelxt¹⁹⁸ or olex¹⁹⁹ and refined using Shelxl-97 or Shelxl-2014.¹⁹⁸ ORTEP drawings were made using ORTEP III²⁰⁰ for Windows or Mercury.

1.2.6. Elemental analysis

The elemental compositions of all ions were determined with the instrument software Data Analysis, the precision of mass measurement was less than 3 ppm. Elemental analyses were performed to the School of Human Sciences, Science Centre, London Metropolitan University.

¹⁹⁸ G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.

¹⁹⁹ O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.

²⁰⁰ L. Farrugia, in *ORTEP-3 program*, Department of Chemistry, University of Glasgow, **2001**.

1.2.7. Infrared analysis (IR)

The IR analyses were performed with an FT-IR Nicolet IS5 spectrometer (Thermo Scientific) equipped with a Pike MIRacle module for ATR measurements in the spectral range from 4000 to 600 cm^{-1} and operated with the Omnic software for IR spectroscopy.

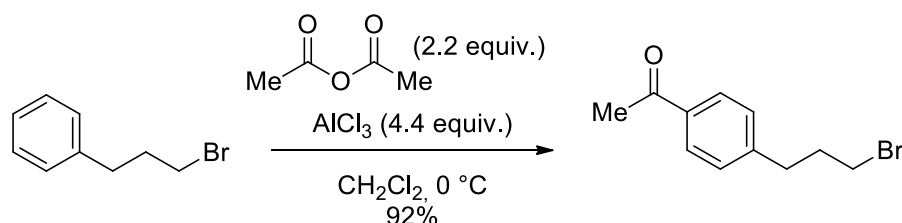
1.2.8. Electrochemistry

The working electrode was a 3-mm diameter glassy carbon (GC) which was polished on a Lam Plan polishing machine (Smartlam® 2.0) using different diamond suspensions (1, 3 and 6 M; Bio DIAMANT) sprayed on polishing cloths with different roughness, for each cloth 2 minutes of polishing at 250 rpm. The electrode was then ultrasonically rinsed in absolute ethanol and dried over a stream of compressed air before use. The counter electrode was a platinum wire (Goodfellow) and the reference electrode an aqueous silver chloride electrode. All experiments were carried out under saturated argon solutions obtained after 15 minutes of gas bubbling. Cyclic voltammograms were obtained with a SP-200 BioLogic potentiostat. Experiments were made in MeCN purchased from Sigma Aldrich dry 99.9% and used without purification and using a 0,1 M solution of tetrabutylammonium tetrafluoroborate in MeCN as supporting electrolyte.

2. Chapitre 1 : Préparation de dérivés organozinciques d'alkyles par catalyse au cobalt et leur application en couplages croisés de Negishi

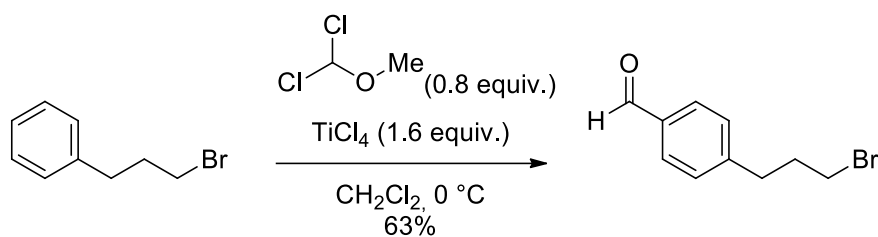
2.1. Synthesis of alkylzinc reagents using cobalt catalysis

2.1.1. Preparation and characterisation of alkyl halides



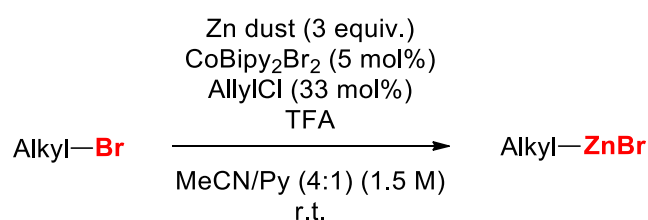
1-(4-(3-bromopropyl)phenyl)ethanone:²⁰¹ A solution of AlCl₃ (29.4 g, 220 mmol, 4.4 equiv.) in CH₂Cl₂ (130 mL) was cooled down to 0 °C. A solution of acetic anhydride (10.5 mL, 111 mmol, 2.2 equiv.) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added dropwise over 30 min at 0 °C. 15 min after the end of the addition, a solution of 1-bromo-3-phenylpropane (7.6 mL, 50 mmol, 1 equiv.) was added dropwise over 45 min at 0 °C. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 2 h and then poured in a beaker filled with ice. Layers were separated. Aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (50 mL). The combined organic layers were washed with a solution of HCl (2 M, 3 x 70 mL), with a saturated solution of NaHCO₃ (3 x 70 mL), with brine (70 mL), dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. Crude product was purified by flash chromatography (SiO₂, 0 to 10% pentane/EtOAc), leading to 1-(4-(3-bromopropyl)phenyl)ethanone as a yellow solid (11.1 g, 46 mmol, 92%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ 7.90 (2H, d, ³J_{H-H} 8.5 Hz), 7.30 (2H, d, ³J_{H-H} 8.5 Hz), 3.40 (2H, t, ³J_{H-H} = 6.6 Hz), 2.85 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz), 2.60 (3H, s), 2.19 (2H, tt, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, ³J_{H-H} = 6.6 Hz) ppm. ¹³C NMR {H} (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) δ 197.74, 146.36, 135.48, 128.83, 128.73, 34.01, 33.74, 32.78, 26.62 ppm.

²⁰¹ L. Todd Banner, S. Tekobo, F. Garay, B. T. Clayton, Z. P. Thomas, E. Lindner, A. G. Richter, E. Pinkhassik, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2248-2254.



(4-bromopropyl)benzaldehyde:²⁰² A solution of 1-bromo-3-phenylpropane (13 mL, 85 mmol, 1 equiv.) in CH_2Cl_2 (120 mL) was cooled down to 0 °C. TiCl_4 (14.9 mL, 136 mmol, 1.6 equiv.) was added to the mixture, followed by the dropwise addition of dichloromethylmethylether (6.15 mL, 68 mmol, 0.8 equiv.) over 30 min. The reaction mixture was slowly warmed up to room temperature and then heated to 35 °C for 15 min. It was poured in a beaker filled with ice and layers were separated. Aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (2 x 150 mL). The combined organic layers were washed with a saturated solution of NaHCO_3 (2 x 100 mL), dried over anhydrous MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. Crude product was purified by flash chromatography (SiO_2 , 0 to 5% pentane/EtOAc), leading to (4-bromopropyl)benzaldehyde as a yellow oil (9.7 g, 42.7 mmol, 63%).¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 9.99 (1H, s), 7.83 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz), 7.38 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz), 3.40 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 2.88 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 2.20 (2H, quint, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz) ppm. ¹³C NMR {H} (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 191.89, 148.01, 134.89, 130.12, 129.31, 34.22, 33.67, 32.71 ppm.

2.1.2. General procedure for the formation of alkylzinc derivatives



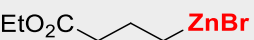
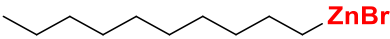
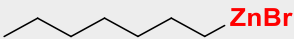
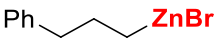
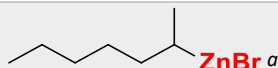
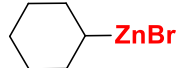
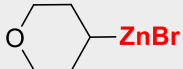
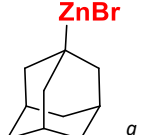
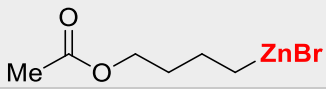
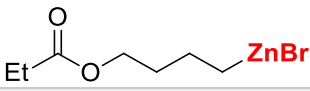
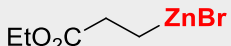
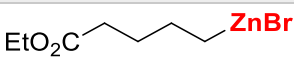
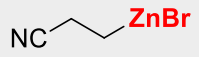
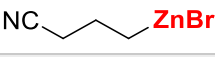
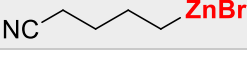
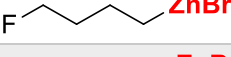

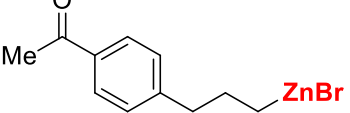
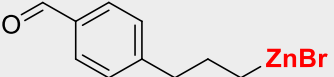
Zinc powder (1.5 g, 23 mmol, 3 equiv.), CoBr_2 (82 mg, 0.375 mmol, 5 mol%) and MeCN (4 mL) were vigorously stirred for 5 min. Then, allyl chloride (200 μL , 2.45 mmol, 33 mol%) followed by TFA (100 μL , 1.3 mmol, 17 mol%) were added resulting in an increase of the temperature. Reaction mixture was let to cool down to room temperature and pyridine (1 mL), bipyridine (117 mg, 0.75 mmol, 10 mol%) and alkyl bromide (7.5 mmol, 1 equiv.) were added. The

²⁰² C. B. Minkenberg, F. Li, P. van Rijn, L. Florusse, J. Boekhoven, M. C. A. Stuart, G. J. M. Koper, R. Eelkema, J. H. van Esch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3421-3424.

reaction mixture was stirred at room temperature until full consumption of alkyl bromide. Reaction mixture was analyzed by gas chromatography after iodolysis. Conversions and yields were determined by GC using decane as internal standard.

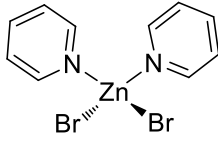
Iodolysis procedure and sample preparation: Iodine was introduced in a tube, heated to sublimation and cooled down to room temperature. Sample of the reaction mixture was poured on the sublimated iodine. EtOAc was added followed by a saturated aqueous solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Organic layer was passed through a pipette filled with silica and the sample was analyzed by GC.

2.1.3. GC data of substrates

Substrate		Reaction time (h)	R-H (%)	R-Br (%)	R-I (%)	R-R (%)
	I-2	15	6	6	85	1
	I-6	16	0	5	95	1
	I-7	15	0	9	91	0
	I-8	14	0	26	74	0
	I-9	4 ^a	0 ^a	60 ^a	40 ^a	0 ^a
	I-10	14	3	19	78	0
	I-11	4	0	4	96	0
	I-12	4 ^a	Decomposition ^a			
	I-13	16	0	1	99	0
	I-14	5	3	7	90	0
	I-15	1.5	0	1	70	29
	I-16	7	5	4	84	7
	I-17	0,5	0	1	99	0
	I-18	2	0	1	99	0
	I-19	4	0	9	91	0
	I-20	6	0	4	96	0
	I-21	7	0	6	85	9
	I-22	9	15	10	75	0
	I-23	6 ^b	21 ^b	26 ^b	53 ^b	0 ^b

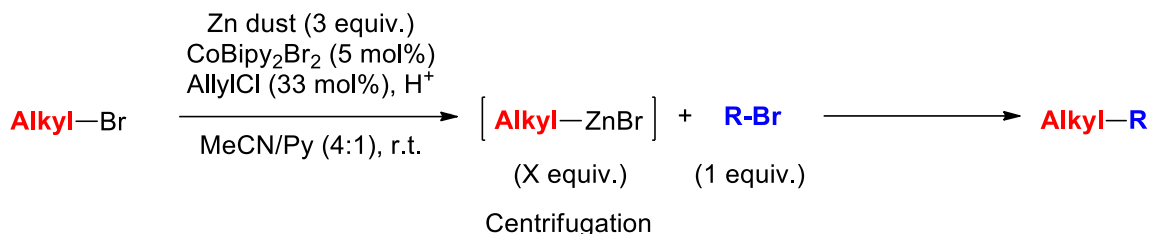
^aTemperature 0°C. ^bUse of 15 mol% of CoBipy₂Br₂ instead of 5 mol% and concentration at 0.75 M instead of 1.5 M.

2.1.4. Crystallography data

Compound	 ZnPy₂Br₂
Molecular formula	C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ N ₂ Zn
Molecular weight	383.39
Space group	P2 ₁ /c
T (K)	150.0
V (Å³)	1279.1(4)
a (Å)	8.4691(16)
b (Å)	18.328(3)
c (Å)	8.4148(16)
α (°)	90
β (°)	101.683(6)
γ (°)	90
Z	4
ρ (g.cm⁻³)	1.991
F (000)	736.0
θ_{max}	27.729
Reflections measured	19558
Unique data	3311
R_{int}	0.1052
wR₂	0.1017
R₁	0.0524
GoF	1.095

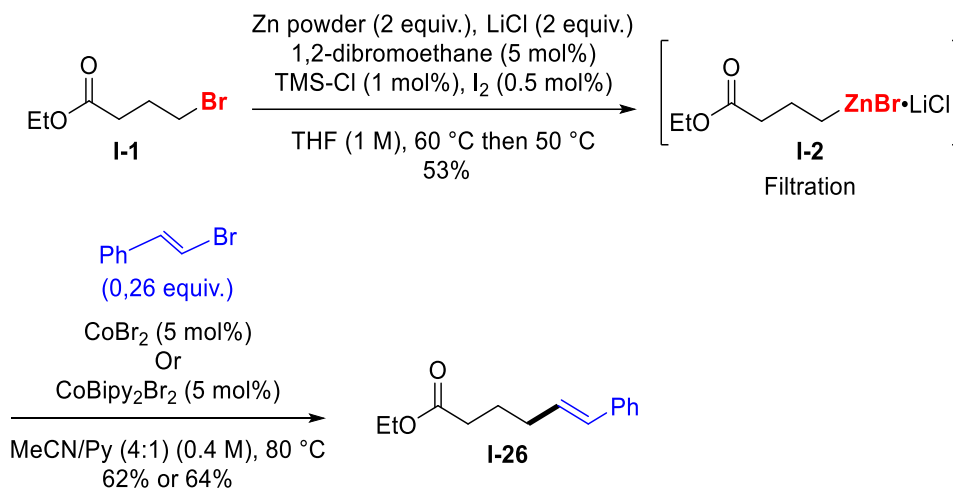
2.2. Negishi type cross-coupling reactions between alkylzinc halides and Csp² electrophiles

2.2.1. General procedure for cobalt-catalysed Negishi cross-coupling



Alkylzinc compounds were prepared using previous procedure. Reaction mixture of the alkylzinc was centrifuged (5 min, 3000 tr/min). After iodolysis of an aliquot to ensure completion, the liquid phase was transferred into another vial and electrophile was added as well as additives if necessary and the vial was capped. Reaction mixture was stirred for 7 h. A sample of the reaction was analyzed by gas chromatography.

2.2.2. Procedure for alkylzinc preparation using Knochel's method and cobalt-catalysed Negishi cross-coupling



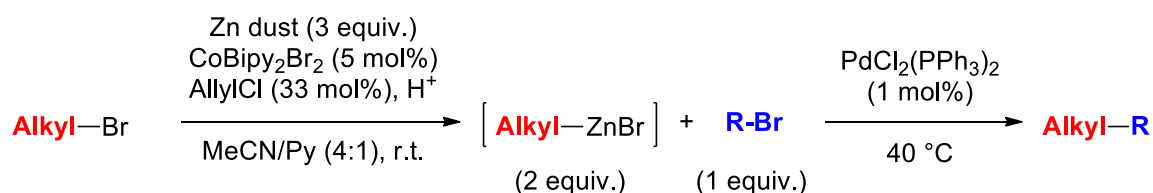
Following a modification of the procedure reported by Knochel,²⁰³ Zn powder (2 g, 30 mmol, 2 equiv.) and anhydrous LiCl (1.3 g, 30 mmol, 2 equiv.) were introduced in a flame-dried 50 mL sealed vial and heated with a heat gun for 10 min under high vacuum, cooled to room

²⁰³ A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6040-6044.

temperature, and then backfilled with N₂. Dry THF (15 mL) and 1,2-dibromoethane (65 μL, 0.65 mmol, 5 mol%) were added and the reaction mixture was heated to 60 °C for 30 min. After cooling to room temperature, freshly distilled TMS-Cl (19 μL, 0.15 mmol, 1 mol%) followed by a solution of I₂ (0.075 mmol, 0.5 mol%) in THF (150 μL, 0.5 M) were added and the reaction mixture was heated again at 60 °C for 30 min. After cooling to room temperature, **I-1** (2.15 mL, 15 mmol, 1.0 equiv.) was added dropwise (1 drop/min) to the mixture and the reaction was heated at 50 °C for 18 h. The reaction mixture was cooled down to room temperature and let to settle before the supernatant fluid was filtrated to another flame-dried 50 mL vial. The concentration of **I-2** was determined by iodometric titration using Knochel's procedure:²⁰⁴ First, anhydrous LiCl was heated with a heat gun for 10 min under high vacuum. After cooling the vial to room temperature, a solution of I₂ (0.5 M) in THF (0.5 mL) was added. The alkylzinc solution was then added dropwise until a change of colour from brown to colourless was observed corresponding to 53% yield of **I-2**.

CoBr₂ (42 mg, 0.19 mmol, 5 mol%), bipyridine (59 mg, 0.38 mmol, 10 mol%), if necessary, MeCN (2mL) and pyridine (0.5 mL) were introduced in a 20 mL vial under N₂. Then, bromostyrene (0.13 mL, 1 mmol, 0.26 equiv.) was added followed by the previously prepared alkylzinc **I-2**. Reaction mixture was stirred for 20 h at 80 °C. Sample of the reaction was analyzed by gas chromatography using decane as internal standard. **I-26** was obtained with 62% yield using CoBr₂ and 64% yield using CoBipy₂Br₂ as catalytic system.

2.2.3. General procedure for palladium-catalysed Negishi cross-coupling

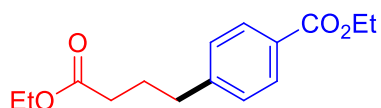


Alkylzinc compounds were prepared using cobalt-catalyzed procedure. Aryl bromide (3.75 mmol, 0.5 equiv.) and PdCl₂(PPh₃)₂ (26 mg, 0.0375 mmol, 0.5 mol%) were added to the crude mixture of alkyl zinc and reaction mixture was stirred at 40 °C for 7 h. Then HCl solution (2 M, 20 mL) and EtOAc (20 mL) were added and the aqueous layer was extracted with EtOAc

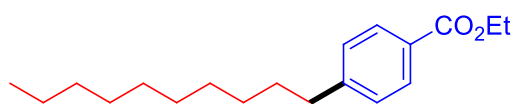
²⁰⁴ A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, 890-891.

(3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. Crude product was purified by flash column chromatography (SiO₂) leading to the desired product.

2.2.4. Characterization data of products



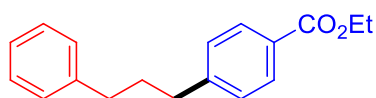
Ethyl 4-(4-ethoxy-4-oxobutyl)benzoate (I-30) (CAS 38632-65-4):²⁰⁵ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-(4-ethoxy-4-oxobutyl)benzoate was obtained as a yellow oil (814 mg, 82%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ 7.95 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.2 Hz), 7.23 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.2 Hz), 4.35 (2H, q, ³J_{H-H} = 7.1 Hz), 4.12 (2H, q, ³J_{H-H} = 7.2 Hz), 2.70 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz), 2.31 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz), 1.96 (2H, vquint, ³J_{H-H} = 7.4 Hz), 1.38 (3H, t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz), 1.24 (3H, t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz) ppm. ¹³C NMR {H} (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) δ 173.39, 166.71, 146.93, 129.82, 128.58, 128.46, 60.92, 60.47, 35.22, 33.63, 26.31, 14.47, 14.36 ppm.



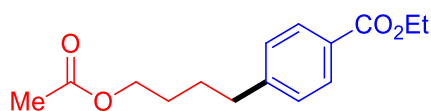
Ethyl 4-decylbenzoate (I-32) (CAS 226991-77-1):²⁰⁶ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-decylbenzoate was obtained as a yellow oil (760 mg, 70%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ 7.96 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 7.24 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 4.36 (2H, q, ³J_{H-H} = 7 Hz), 2.65 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 1.62 (2H, m), 1.39 (3H, t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz), 1.26 (14H, m), 0.88 (3H, t, ³J_{H-H} = 7 Hz), ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) δ 166.84, 148.51, 129.69, 128.49, 128.05, 60.85, 36.14, 32.03, 31.31, 29.73, 29.70, 29.59, 29.46, 29.38, 22.82, 14.49, 14.25 ppm.

²⁰⁵ M. Amatore, C. Gosmini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5848-5852.

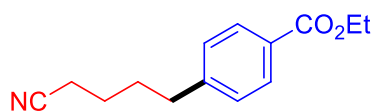
²⁰⁶ A. Krasovskiy, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3818-3821.



Ethyl 4-(3-phenylpropyl)benzoate (I-33) (CAS 959023-25-7):²⁰⁵ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-(3-phenylpropyl)benzoate was obtained as a colourless oil (823 mg, 3.07 mmol, 82%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ 7.98 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz), 7.24 (7H, m), 4.38 (2H, q, ³J_{H-H} = 7.3 Hz), 2.69 (4H, vquint, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 1.99 (2H, quint t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 1.41 (3H, t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) δ 166.80, 147.83, 142.05, 129.78 (2 signals overlapping), 128.54 (2 signals overlapping), 128.28, 125.99, 60.90, 35.54, 35.46, 32.74, 14.49 ppm.



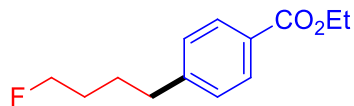
Ethyl 4-(4-acetoxybutyl)benzoate (I-34): Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 5%). Ethyl 4-(4-acetoxybutyl)benzoate was obtained as a yellow oil (576 mg, 68%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ 7.96 (2H, d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.23 (2H, d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 4.36 (2H, q, ³J_{H-H} = 7 Hz), 4.07 (2H, t, ³J_{H-H} = 6 Hz), 2.69 (2H, t, ³J_{H-H} = 6 Hz), 2.04 (3H, s), 1.67 (4H, m), 1.38 (3H, t, ³J_{H-H} = 7 Hz) ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) δ 171.30, 166.74, 147.51, 129.80, 128.49, 128.35, 64.31, 60.92, 35.58, 28.25, 27.54, 21.12, 14.48 ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₅H₂₁O₄]⁺: 265.1434; found: 265.1439. FT-IR (25 °C): 2939 (ν C-H), 1736 (ν C=O), 1712 (ν C=O), 1610 (ν C=C), 1273 (ν C-O), 1237 (ν C-O), 1102 (ν C-O) cm⁻¹.



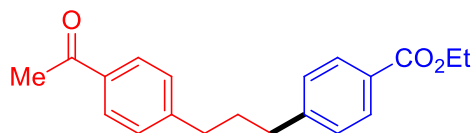
Ethyl 4-(4-cyanobutyl)benzoate (I-35) (CAS 915203-89-3):²⁰⁷ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-(4-cyanobutyl)benzoate was obtained as a yellow oil (726 mg, 84%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ 7.96 (2H, d, ³J_{H-H} = 8 Hz), 7.23 (2H, d, ³J_{H-H} = 8 Hz), 4.36 (2H, q, ³J_{H-H} = 7 Hz), 2.71 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz), 2.36 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz), 1.80 (2H, m), 1.68 (2H, m), 1.38 (3H, t, ³J_{H-H} = 7 Hz) ppm. ¹³C NMR {H} (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C)

²⁰⁷ B. L. Truesdell, T. B. Hamby, C. S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5884-5893.

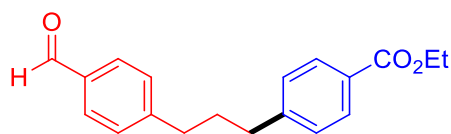
δ 166.63, 146.64, 129.88, 128.57, 128.43, 119.58, 60.95, 35.11, 30.02, 24.91, 17.17, 14.46 ppm.



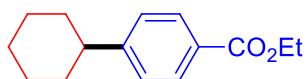
Ethyl 4-(4-fluorobutyl)benzoate (I-36): Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 5%). Ethyl 4-(4-fluorobutyl)benzoate was obtained as a yellow oil (647 mg, 82%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 7.96 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz), 7.24 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz), 4.44 (2H, dt, $^2J_{\text{F-H}} = 50$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz), 4.36 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz) 2.71 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz), 1.72 (4H, m), (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 166.73, 147.48, 129.78, 128.49, 128.34, 83.93 (d, $^1J_{\text{F-C}} = 164.3$ Hz), 60.91, 35.53, 29.99 (d, $^2J_{\text{F-C}} = 20$ Hz), 26.85, (d, $^3J_{\text{F-C}} = 5.1$ Hz), 14.46 ppm. ^{19}F NMR (CDCl_3 , 290 MHz, 25 °C) -218.57 (1F, tt, $^2J_{\text{F-H}} = 48$ Hz, $^3J_{\text{F-H}} = 25$ Hz) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{FO}_2]^+$: 225.1285; found: 225.1282. FT-IR (25 °C): 2965 (ν C-H), 1711 (ν C=O), 1613 (ν C=C), 1271 (ν C-O), 1179 (ν C-F), 1100 (ν C-O) cm^{-1} .



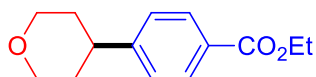
Ethyl 4-(3-(4-acetylphenyl)propyl)benzoate (I-38): Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 1%). Ethyl 4-(3-(4-acetylphenyl)propyl)benzoate was obtained as a yellow oil (652 mg, 2.10 mmol, 56%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 7.97 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz), 7.89 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz), 7.25 (4H, m), 4.37 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 2.70 (4H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 2.59 (3H, s), 1.99 (2H, vquint, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 1.39 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 197.91, 166.72, 147.85, 147.35, 135.27, 129.82, 128.73, 128.68, 128.51, 128.42, 60.91, 35.43, 35.40, 32.32, 26.66, 14.47 ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for $[\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3]^+$: 311.1642; found: 311.1646. FT-IR (25 °C): 2959 (ν C-H), 1679 (ν C=O), 1607 (ν C=C), 1270 (ν C-O) cm^{-1} .



Ethyl 4-(3-(4-formylphenyl)propyl)benzoate (I-39): Coupling performed on 1.65 mmol scale instead of 3.75 mmol. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-(3-(4-formylphenyl)propyl)benzoate was obtained as a yellow oil (96 mg, 0.32 mmol, 20%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 9.98 (1H, s), 7.97 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.81 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.34 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.23 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 4.37 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 2.72 (4H, td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz), 2.01 (2H, m), 1.39 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 192.11, 166.75, 149.55, 147.25, 134.72, 130.13, 129.87, 129.23, 128.53, 128.47, 60.98, 35.65, 35.47, 32.33, 14.50 ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3]^+$: 297.1485; found: 297.1483. FT-IR (25 °C): 2980 (ν C-H), 1716 (ν C=O), 1589 (ν C=C), 1270 (ν C-O), 1102 (ν C-O) cm^{-1} .

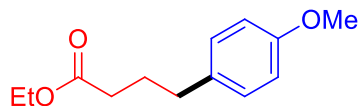


Ethyl 4-cyclohexylbenzoate (I-40) (CAS 959141-01-6):²⁰⁵ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-cyclohexylbenzoate was obtained as a yellow oil (222 mg, 0.96 mmol, 25%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 7.97 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.26 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 4.36 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 2.56 (1H, m), 1.86 (4H, m), 1.77 (1H, m), 1.30 (8H, m) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 166.70, 153.34, 129.63, 128.05, 126.80, 60.71, 44.67, 34.14, 26.73, 26.03, 14.36 ppm.

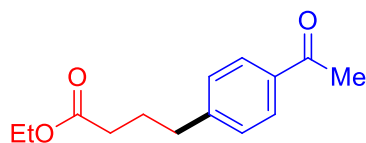


Ethyl 4-(tetrahydro-2H-pyran-4-yl)benzoate (I-41) (CAS 1848244-52-9):²⁰⁷ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 2 to 10%). Ethyl 4-(tetrahydro-2H-pyran-4-yl)benzoate was obtained as a yellow oil (266 mg, 30%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 8.00 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.28 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 4.36 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz), 4.09 (2H, dt, $^3J_{\text{H-H}} = 11.8$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz), 3.53 (2H, td, $^3J_{\text{H-H}} = 11.8$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 3$ Hz), 2.82 (1H, sept, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz), 1.80 (4H, m), 1.38 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz) ppm.

^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 166.63, 151.06, 129.96, 128.74, 126.85, 68.33, 60.94, 41.75, 33.71, 14.47.

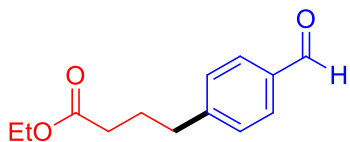


Ethyl 4-(4-methoxyphenyl)butanoate (I-42) (CAS 4586-89-4):²⁰⁸ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-(4-methoxyphenyl)butanoate was obtained as a yellow oil (575 mg, 69%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 7.10 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 6.83 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 4.13 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz), 3.78 (3H, s), 2.60 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 2.31 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 1.92 (2H, vquint, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 1.25 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 173.56, 157.92, 133.52, 129.41, 113.81, 60.25, 55.24, 34.26, 33.65, 26.84, 14.30 ppm.



Ethyl 4-(4-acetylphenyl)butanoate (I-43) (CAS 71665-59-3):²⁰⁸ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-(4-acetylphenyl)butanoate was obtained as a yellow oil (628 mg, 71%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C) δ 7.87 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 7.26 (2H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 4.11 (2H, q, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz), 2.70 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 2.57 (3H, s), 2.31 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 1.96 (2H, vquint, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 1.24 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C) δ 197.91, 173.33, 147.36, 135.32, 128.80, 128.68, 60.48, 35.20, 33.63, 26.69, 26.26, 14.36 ppm.

²⁰⁸ D. A. Everson, B. A. Jones, D. J. Weix, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6146-6159.

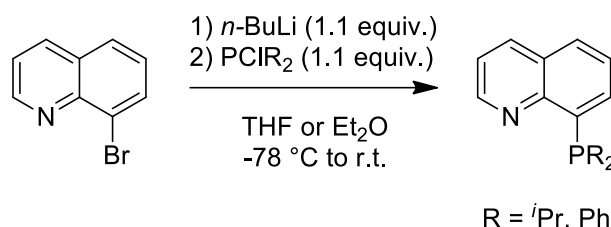


Ethyl 4-formylbenzenebutanoate (I-44) (CAS 177736-20-8):²⁰⁵ Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 10%). Ethyl 4-formylbenzenebutanoate was obtained as a yellow oil (561 mg, 68%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) δ 9.97 (1H, s), 7.80 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.2 Hz), 7.34 (2H, d, ³J_{H-H} = 8.2 Hz), 4.12 (2H, q, ³J_{H-H} = 7.4 Hz), 2.73 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 2.33 (2H, t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 1.98 (2H, vquint, ³J_{H-H} = 7.7 Hz) 1.25 (3H, t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz) ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) δ 192.12, 173.28, 149.02, 134.77, 130.10, 129.28, 60.52, 35.42, 33.63, 26.22, 14.37 ppm.

3. Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations de complexes de cobalt possédant des ligands bidentes de type P,N

3.1. Ligand synthesis

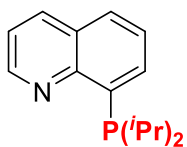
3.1.1. General procedure for 8-phosphinoquinoline ligand synthesis (L^{iPr} and L^{Ph})



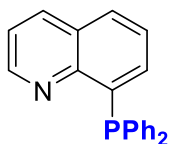
8-(diisopropylphosphino)quinoline L^{iPr} : A solution of 8-bromoquinoline (1.009 g, 4.9 mmol, 1 equiv.) in THF (50 mL) was cooled down to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and *n*-BuLi solution (1.6 M in hexane, 3.3 mL, 5.3 mmol, 1.1 equiv.) was added dropwise. After 1 h, the solution was added by cannula to a colourless solution of chlorodiisopropylphosphine (0.83 mL, 5.2 mmol, 1.1 equiv.) in THF (40 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for few minutes and then warmed up to room temperature for 2 days. Volatiles were removed under vacuum and pentane (10 mL) was added. The suspension was filtered through alumina and washed with pentane (2 x 5 mL). Volatiles were removed under vacuum leading to L^{iPr} as a viscous yellow oil (1178 mg, 4.8 mmol, 98%).

8-(diphenylphosphino)quinoline L^{Ph} : Same procedure as for ligand L^{iPr} was used with 8-bromoquinoline (1.475 g, 7.1 mmol, 1 equiv.), *n*-BuLi solution (1.6 M in hexane, 4.7 mL, 7.5 mmol, 1.05 equiv.) and chlorodiphenylphosphine (1.37 mL, 7.4 mmol, 1.05 equiv.) in Et₂O (50 mL). 8-(diphenylphosphino)quinoline L^{Ph} was obtained as a pale-yellow solid (1.55 g, 4.95 mmol, 70%).

3.1.2. Characterization data of products

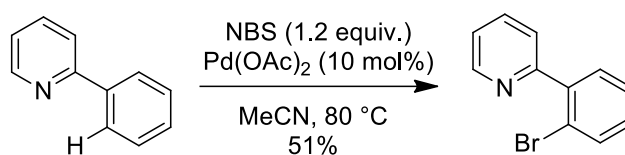


8-(diisopropylphosphino)quinoline L^{iPr}: ¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz, 25 °C): δ 8.76 (1H, dd, ³J_{H-H} = 4.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.88 (1H, td, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.51 (1H, dd, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.37 (1H, dd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.19 (1H, dd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 6.75 (1H, dd, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, ³J_{H-H} = 4.0 Hz), 2.75 (2H, septd, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, ²J_{P-H} = 3.5 Hz), 1.27 (6H, dd, ³J_{P-H} = 13.0 Hz, ³J_{H-H} = 7 Hz), 1.01 (6H, dd, ³J_{P-H} = 13.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.0 Hz) ppm. ³¹P {H} NMR (C₆D₆, 120 MHz, 25 °C): δ 10.52 (s) ppm. ¹³C NMR (C₆D₆, 75 MHz, 25 °C): δ 151.3 (d, ²J_{P-C} = 8.0 Hz), 149.2 (s), 138.9 (d, ¹J_{P-C} = 27.0 Hz), 136.5 (d, ²J_{P-C} = 20.0 Hz), 136.2 (s), 129.0 (s), 128.7 (d, ³J_{P-C} = 1.0 Hz), 126.0 (d, ³J_{P-C} = 6.8 Hz), 121.0 (s), 24.2 (d, ¹J_{P-C} = 15.0 Hz), 21.1 (d, ²J_{P-C} = 20.0 Hz), 20.9 (d, ²J_{P-C} = 13.0 Hz) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₅H₂₁NP]⁺: 246.1412; found: 246.1406.

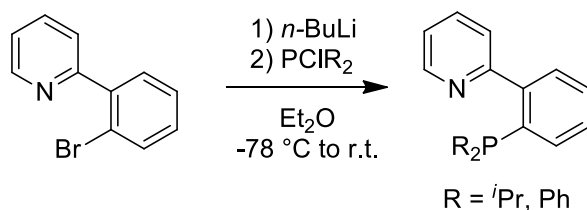


8-(diphenylphosphino)quinoline L^{Ph} (CAS 28225-52-7): ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ 8.87 (1H, dd, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 3.0 Hz), 8.16 (1H, dd, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 3.0 Hz), 7.82 (1H, d, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.43 (1H, t, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.39 (1H, dd, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, ³J_{H-H} = 6.0 Hz), 7.31 (10 H, m), 7.12 (1H, ddd, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 3.0 Hz, ³J_{H-H} = 3.0 Hz) ppm. ³¹P {H} NMR (CDCl₃, 120 MHz, 25 °C): δ -16.34 (s) ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): δ 149.8 (s), 149.4 (d, ²J_{P-C} = 17.0 Hz), 138.4 (d, ¹J_{P-C} = 13.0 Hz), 137.4 (d, ¹J_{P-C} = 11.0 Hz), 136.1 (s), 134.3 (s), 134.1 (d, ²J_{P-C} = 20.0 Hz), 128.7 (s), 128.5 (s), 128.3 (d, ²J_{P-C} = 8 Hz), 127.9 (s), 126.5 (s), 121.4 (s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₂₁H₁₇NP]⁺: 314.1099; found: 314.1084.

3.1.3. General procedure for phosphinophenylpyridine ligand synthesis (L'^{iPr} and L'^{Ph})



2-(2-bromophenyl)pyridine:²⁰⁹ 2-Phenylpyridine (1.2 g, 7.8 mmol, 1 equiv.), *N*-bromosuccinimide (1.7 g, 9.5 mmol, 1.2 equiv.), palladium acetate (200 mg, 0.9 mmol, 10 mol%) and acetonitrile (45 mL) were stirred and heated to 100 °C for 1.5 days. When the yellow mixture was cooled down to room temperature, water (50 mL) and ethyl acetate (50 mL) were added. Layers were separated and aqueous layer was extracted with ethyl acetate (4 x 50 mL). Combined organic layers were washed with brine (150 mL), dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The brown crude product was purified over flash column chromatography (SiO₂, 0 to 20 % pentane/Et₂O). 2-(2-bromophenyl)pyridine was obtained as a yellow oil (922 mg, 3.9 mmol, 51 %).



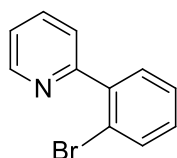
2-((2-diisopropylphosphino)phenyl)pyridine L'^{iPr} : N₂ was bubbled through a pale yellow solution of 2-(2-bromophenyl)pyridine (1 g, 4.3 mmol, 1 equiv.) in Et₂O (20 mL) for 10 min. The solution was cooled down to -78 °C and *n*-BuLi solution (1.6 M in hexane, 2.8 mL, 4.5 mmol, 1.05 equiv.) was added dropwise. The dark yellow mixture was stirred at -78 °C for 2 h and then a colourless solution of chlorodiisopropylphosphine (0.75 mL, 4.71 mmol, 1.1 equiv.) was added by cannula at -78 °C. The mixture was stirred at -78 °C for 20 min and then warm up to room temperature overnight. The suspension was filtered and volatiles removed under vacuum. Toluene (5 mL) was added, the suspension was filtered and volatiles

²⁰⁹ K. Niedermann, J. M. Welch, R. Koller, J. Cvengroš, N. Santschi, P. Battaglia, A. Togni, *Tetrahedron* **2010**, 66, 5753-5761.

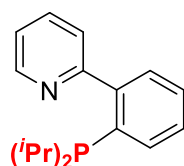
removed under vacuum. 2-((2-diisopropylphosphino)phenyl)pyridine oil was obtained as an orange oil (1159 mg, 4.27 mmol, 99 %).

2-((2-diphenylphosphino)phenyl)pyridine L' ^{Ph}: Same procedure as for ligand L' ^{iPr} was used with 2-(2-bromophenyl)pyridine (1.314 g, 5.6 mmol, 1 equiv.), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 2.3 mL, 5.7 mmol, 1.02 equiv.) and chlorodiphenylphosphine (1.09 mL, 5.9 mmol, 1.1 equiv.) in Et₂O (50 mL). 2-((2-diphenylphosphino)phenyl)pyridine was obtained as a yellow solid (1.38 g, 4.6 mmol, 82%).

3.1.4. Characterization data of products

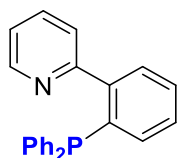


2-(2-bromophenyl)pyridine (CAS 109306-86-7): ¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz, 25 °C): δ 8.57 (1H, d, ³J_{H-H} = 6 Hz), 7.54 (1H, dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 3 Hz), 7.44 (1H, d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.33 (1H, d, ³J_{H-H} = 9 Hz), 7.08 (1H, td, ³J_{H-H} = 9 Hz, ⁴J_{H-H} = 3 Hz), 6.96 (1H, t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 6.73 (1H, td, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 3 Hz), 6.64 (1H, dd, ³J_{H-H} = 9 Hz, ³J_{H-H} = 6 Hz) ppm. ¹³C {H} NMR (C₆D₆, 75 MHz, 25 °C): δ 158.8, 149.5, 141.9, 135.1, 133.2, 131.9, 129.5, 127.3, 124.5, 122.1, 122.0 ppm.



2-((2-diisopropylphosphino)phenyl)pyridine L' ^{iPr}: ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ 8.67 (1H, d, ³J_{H-H} = 6 Hz), 7.69 (1H, td, ³J_{H-H} = 8 Hz, ⁴J_{H-H} = 3 Hz), 7.60 (1H, dt, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 3 Hz), 7.50 (1H, m), 7.47 (1H, m), 7.43 (1H, m), 7.40 (1H, m), 7.22 (1H, ddd, ³J_{H-H} = 8 Hz, ³J_{H-H} = 6 Hz, ⁴J_{H-H} = 3 Hz), 2.10 (2H, quintd, ³J_{H-H} = 8 Hz, ²J_{P-H} = 3 Hz), 1.01 (6H, dd, ³J_{P-H} = 12 Hz, ³J_{H-H} = 8 Hz), 0.94 (6H, dd, ³J_{P-H} = 12 Hz, ³J_{H-H} = 8 Hz) ppm. ³¹P {H} NMR (CDCl₃, 120 MHz, 25 °C): δ -4.35 (s) ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): δ 160.3 (d, ³J_{P-C} = 5 Hz), 149 (s), 148.9 (d,

$^2J_{C-P} = 35$ Hz), 135.1 (s), 134.1 (d, $^1J_{P-C} = 30$ Hz), 132.5 (d, $^2J_{P-C} = 4$ Hz), 130.1 (d, $^3J_{P-C} = 8$ Hz), 128.7 (s), 127.6 (s), 126.4 (d, $^3J_{P-C} = 10$ Hz), 121.8 (s), 24.5 (d, $^1J_{P-C} = 17$ Hz), 20.0 (d, $^2J_{P-C} = 38$ Hz), 19.9 (s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₇H₂₃NP]⁺: 272.1568; found: 272.1563.



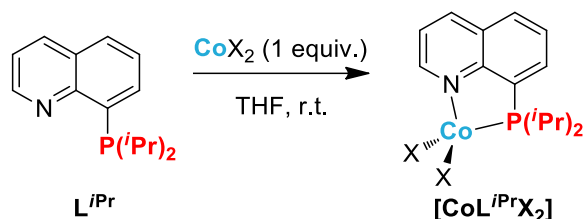
2-((2-diphenylphosphino)phenyl)pyridine L' Ph: 1H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ 8.52 (1H, d, $^3J_{H-H} = 5$ Hz), 7.61 (1H, d, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz), 7.58 (1H, td, $^3J_{H-H} = 6$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.5$ Hz), 7.44 (1H, td, $^3J_{H-H} = 6$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.5$ Hz), 7.41 (1H, dd, $^3J_{H-H} = 7$ Hz, $^4J_{H-H} = 1$ Hz), 7.33 (1H, dd, $^3J_{H-H} = 6$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.5$ Hz), 7.29 (10H, m), 7.15 (1H, ddd, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H-H} = 5$ Hz, $^4J_{H-H} = 1$ Hz), 7.09 (1H, ddd, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H-P} = 4$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.5$ Hz) ppm. ^{31}P {H} NMR (CDCl₃, 120 MHz, 25 °C): δ -7.6 (s) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): δ 159 (s), 148.5 (s), 145.8 (s), 138.1 (d, $^1J_{P-C} = 14$ Hz), 136.2 (s), 135.7 (s), 134.5 (s), 133.8 (d, $^1J_{P-C} = 20$ Hz), 129.6 (d, $^3J_{P-C} = 5$ Hz), 128.7 (d), 128.3 (s), 128.2 (s) (2 signals overlapping), 124.1 (s), 121.9 (s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₂₃H₁₉NP]⁺: 340.1255; found: 340.1249.

3.1.5. Crystallography data

Compound	L ^{iPr}	L ^{Ph}	L ^{iPr}	L ^{Ph}
Molecular formula	C ₁₅ H ₂₀ NP	C ₂₁ H ₁₆ NP	C ₁₇ H ₂₂ NP	C ₂₃ H ₁₈ NP
Molecular weight	245.29	313.32	271.32	339.35
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
T (K)	150.0	150.0	150.0	150.0
V (Å³)	1368.25(10)	1612.0(2)	1575.2(2)	1784.4(2)
a (Å)	9.4098(4)	10.7466(9)	7.1308(6)	9.7659(7)
b (Å)	10.1830(4)	16.6367(12)	9.3985(8)	9.7870(6)
c (Å)	14.5590(6)	9.7626(6)	23.504(2)	21.6111(15)
α (°)	90	90	90	92.804(2)
β (°)	101.247(3)	112.545(4)	90	94.280(2)
γ (°)	90	90	90	119.477(2)
Z	4	4	4	4
ρ (g.cm⁻³)	1.191	1.291	1.144	1.263
F (000)	528.0	656.0	584.0	712.0
θ_{max}	30.208	25.552	28.415	33.35
Reflections measured	23224	18341	35877	48552
Unique data	4061	3716	3955	13749
R_{int}	0.0567	0.0684	0.0862	0.0618
wR₂	0.0907	0.1060	0.0863	0.1171
R₁	0.0366	0.0469	0.0400	0.0505
GoF	1.019	1.033	1.045	1.076

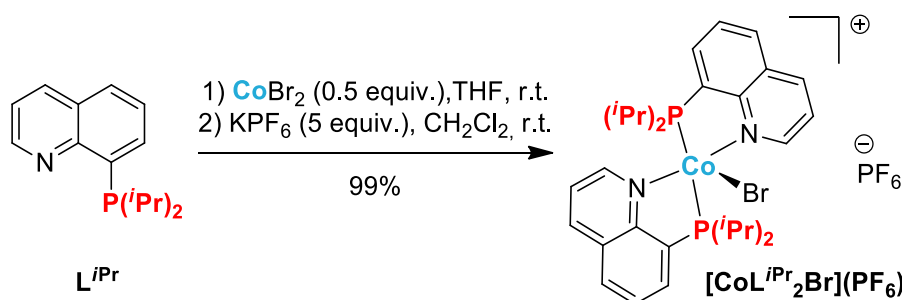
3.2. Coordination with cobalt salts

3.2.1. General procedure for cobalt complexes synthesis with 8-phosphinoquinoline ligands



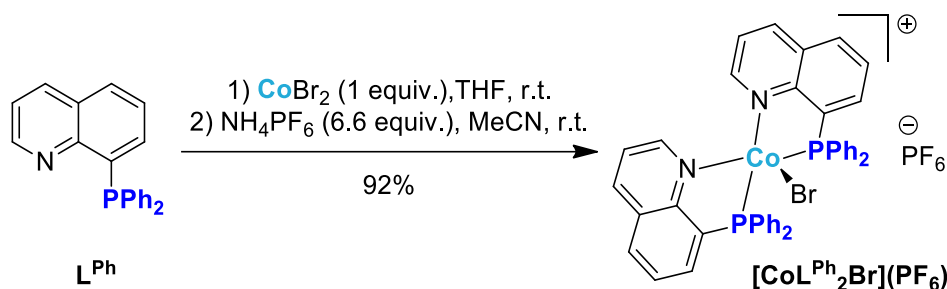
[CoL^{iPr}Br₂]: A yellow solution of 8-(diisopropylphosphino)quinoline **L^{iPr}** (540 mg, 2.2 mmol, 1.1 equiv.) in THF (20 mL) was added by cannula to a blue solution of cobalt bromide (437 mg, 2 mmol, 1 equiv.) in THF (20 mL) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature overnight. Volatiles were removed under vacuum and the green emerald solid was washed with ether (3 x 10 mL). After drying, **[CoL^{iPr}Br₂]** was obtained as a green emerald solid (921 mg, 1.98 mmol, 99%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded emerald crystals.

[CoL^{iPr}Cl₂]: Same procedure as for complex **[CoL^{iPr}Br₂]** was used with **L^{iPr}** (123 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) and CoCl₂ (64 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL). **[CoL^{iPr}Cl₂]** was obtained as a forest green solid (153 mg, 0.41 mmol, 83%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded blue crystals.



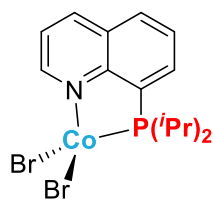
[CoL^{iPr}₂Br](PF₆): A yellow solution of 8-(diisopropylphosphino)quinoline **L^{iPr}** (741 mg, 3.02 mmol, 2 equiv.) in THF (20 mL) was introduced by cannula to a blue solution of cobalt bromide (330 mg, 1 mmol, 1 equiv.) in THF (20 mL) at room temperature. The mixture was stirred at this temperature for 3 days. Volatiles were removed under vacuum and the brown

solid was washed with ether (3 x 10 mL). After drying, KPF₆ (465 mg, 2.53 mmol, 5 equiv.) and CH₂Cl₂ (30 mL) were introduced. The mixture was stirred at room temperature for 3 days. The mixture was let to settle and filtered. Volatiles were removed under vacuum leading to **[CoL^{iPr}₂Br](PF₆)** as a brown solid (657 mg, 0.85 mmol, >99%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded brown crystals.

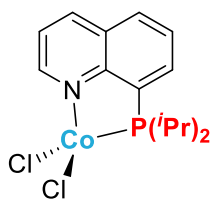


[CoL^{Ph}₂Br](PF₆): Same procedure as for complex **[CoL^{iPr}₂Br](PF₆)** was used with **L^{Ph}** (626 mg, 2 mmol, 1.04 equiv.) and CoBr₂ (435 mg, 2 mmol, 1 equiv.) in THF (40 mL) which led to **[CoL^{Ph}₂Br](CoBr₃)** (1 g, 1 mmol, quanti.). Then **[CoL^{Ph}₂Br](CoBr₃)** (449 mg, 0.4 mmol, 1. equiv.) with NH₄PF₆ (455 mg, 2.8 mmol, 6.6 equiv.) in MeCN (12 mL) were used for the salt metathesis. **[CoL^{Ph}₂Br](PF₆)** was obtained as a brown solid (352 mg, 0.39 mmol, 92%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded brown crystals.

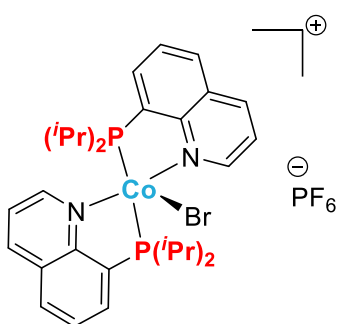
3.2.2. Characterization data of products



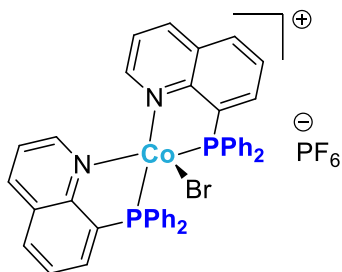
[CoL^{iPr}₂Br]₂⁺: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 198.87 (~1.7H, s), 120.06 (~0.7H, s), 39.34 (1H, s), 28.80 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 17.61 (1H, s), 14.01 (1H, s), 9.78 (6H, s), -6.99 (6H, s), -11.63 (1H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₅H₂₀BrCoNP]⁺ ([M-Br]⁺): 382.9843; found: 382.9850. Elemental analysis for C₁₅H₂₀Br₂CoNP: calc (%) C 38.82; H 4.34; N 3.02; found C 38.62; H 4.31; N 2.93. Evans method (C = 0.027 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.53 μ_B, S = 3/2.



[CoL^{iPr}Cl₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 188.18 (~0.5H, s), 38.33 (1H, s), 28.10 (1H, s), 16.51 (1H, s), 13.12 (1H, s), 10.38 (6H, s), -6.12 (6H, s), -10.38 (1H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₅H₂₀ClCoNP]⁺ ([M-Cl]⁺): 339.0348; found: 339.0338. Evans method (C = 0.033 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.31 μ_B, S = 3/2.



[CoL^{iPr₂}Br](PF₆): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 200.78 (~3.4H, s), 121.69 (~0.4H, s), 39.78 (2H, s), 29.21 (2H, s), 17.89 (2H, s), 14.38 (2H, s), 9.67 (12H, s), -7.24 (12H, s), -11.46 (2H, s) ppm. ³¹P {¹H} NMR (CD₂Cl₂, 120 MHz, 25 °C): δ -138.85 (quint, J_{P-F} = 715 Hz) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₃₀H₄₀CoN₂P₂]⁺ ([M-Br]⁺): 549.1993; found: 549.2002. Elemental analysis for C₂₃H₁₈Br₂CoNP: calc (%) C 46.53; H 5.21; N 3.62; found C 46.75; H 5.22; N 3.35. Evans method (C = 0.012 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 2.19 μ_B, S = 1/2.

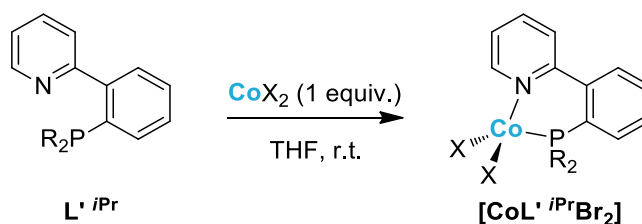


[CoL^{Ph₂}Br](PF₆): HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₄₂H₃₂BrCoN₂P₂]²⁺: 382.0273; found: 382.0284. Elemental analysis for [C₄₂H₃₂BrCoN₂P₂].PF₆ 2(CH₂Cl₂) 0.8(CH₃CN): calc (%) C 49.16; H 3.45; N 3.52; found C 48.78; H 3.56; N 3.93. Evans method (C = 0.012 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 1.91 μ_B, S = 1/2.

3.2.3. Crystallography data

Compound	[CoL ^{iPr} Br ₂]	[CoL ^{iPr} Cl ₂]	[CoL ^{iPr} ₂ Br](PF ₆)	[CoL ^{Ph} ₂ Br](PF ₆)
Molecular formula	C ₁₅ H ₂₀ Br ₂ CoNP	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ CoNP	C ₃₀ H ₄₀ BrCoF ₆ N ₂ P ₃	C ₄₂ H ₃₂ BrCoN ₂ P ₂
Molecular weight	464.04	375.12	774.39	765.47
Space group	P2 ₁ /c	I4 ₁ /a	P-1	C2/c
T (K)	150.0	150.0	150.0	150.0
V (Å³)	1762.0(3)	7021.2(14)	1625.9(2)	9282.8(15)
a (Å)	10.6671(9)	14.3179(13)	8.8548(7)	19.8518(19)
b (Å)	12.2531(11)	14.3179(13)	12.5212(11)	28.784(3)
c (Å)	13.4965(11)	34.249(3)	15.3029(12)	16.4152(14)
α (°)	90	90	81.073(2)	90
β (°)	92.776(2)	90	81.590(2)	98.256(3)
γ (°)	90	90	77.618(2)	90
Z	4	16	2	8
ρ (g.cm⁻³)	1.749	1.419	1.582	1.095
F (000)	916.0	3088.0	790.0	3120.0
θ_{max}	28.281	27.476	31.505	28.200
Reflections measured	28719	25861	37347	135200
Unique data	4374	4030	10809	11378
R_{int}	0.0728	0.0576	0.0617	0.0864
wR₂	0.0611	0.1378	0.0785	0.1521
R₁	0.0337	0.0537	0.0378	0.0531
GoF	1.001	1.045	1.011	1.023
CCDC number	2149630	/	2149631	2149632

3.2.4. General procedure for cobalt complexes synthesis with phosphinophenylpyridine ligands



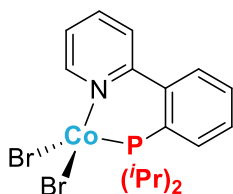
[CoL' ^{iPr}Br₂]: A yellow solution of 2-((2-diisopropylphosphino)phenyl)pyridine **L' ^{iPr}** (703 mg, 2.59 mmol, 1 equiv.) in THF (15 mL) was introduced by cannula to a blue solution of cobalt bromide (565 mg, 2.58 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL) at room temperature. After 3 h of stirring, volatiles were removed under vacuum and the blue solid was washed with ether (2 x 5 mL). After drying, a blue solid was obtained (1.039 g, 2.12 mmol, 82%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded blue crystals.

[CoL' ^{iPr}Cl₂]: Same procedure as for complex **[CoL' ^{iPr}Br₂]** was used with **L' ^{iPr}** (210 mg, 0.8 mmol, 1 equiv.) and CoCl₂ (102 mg, 0.8 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL). **[CoL' ^{iPr}Cl₂]** was obtained as a blue solid (167 mg, 0.42 mmol, 55%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded royal blue crystals

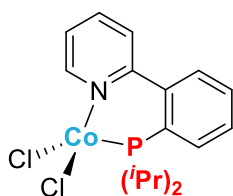
[CoL' ^{Ph}Br₂]: Same procedure as for complex **[CoL' ^{iPr}Br₂]** was used with **L' ^{Ph}** (380 mg, 1 mmol, 1 equiv.) and CoBr₂ (221 mg, 1 mmol, 1 equiv.) in THF (20 mL). **[CoL' ^{Ph}Br₂]** was obtained as a turquoise blue solid (543 mg, 0.97 mmol, 96%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded turquoise blue crystals

[CoL' ^{Ph}Cl₂]: Same procedure as for complex **[CoL' ^{iPr}Br₂]** was used **L' ^{Ph}** (169 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) and CoCl₂ (65 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) in THF (8 mL). **[CoL' ^{Ph}Cl₂]** was obtained as a turquoise blue solid (107 mg, 0.23 mmol, 46%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded blue crystals

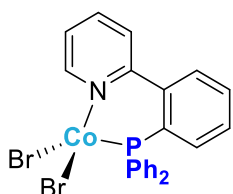
3.2.5. Characterization data of products



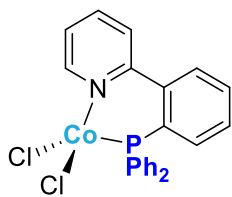
[CoL' ^{iPr}Br₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 147.89 (~0.6H, s), 127.88 (~0.9H, s), 75.80 (1H, s), 39.63 (1H, s), 25.63 (1H, s), 20.35 (1H, s), 4.74 (6H, s), 0.11 (1H, s), -2.67 (1H, s), -3.51 (6H, s), -8.13 (1H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₇H₂₂BrCoNP]⁺ ([M-Br]⁺): 409.0000; found: 408.9989. Evans method (C = 0.026 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.55 μ_B, S = 3/2.



[CoL' ^{iPr}Cl₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 139.45 (~0.3H), 127.9 (~0.7H, d), 74.71 (1H, s), 40.11 (1H, s), 24.91 (1H, s), 19.80 (1H, s), 5.90 (6H, s), 0.25 (1H, s), -2.12 (1H, s), -4.19 (6H, s), -6.79 (1H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₇H₂₂ClCoNP]⁺ ([M-Cl]⁺): 365.0505; found: 365.0492. Evans method (C = 0.029 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.51 μ_B, S = 3/2.



[CoL' ^{Ph}Br₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 154.91 (~0.3H, s), 71.68 (1H, s), 49.94 (1H, s), 24.19 (1H, s), 20.95 (1H, s), 16.11(5H, s), 3.15 (1H, s), -5.58 (2H, s), -7.38 (3H, s), -10.91 (1H, s), -17.98(1H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₂₃H₁₈BrCoNP]⁺ ([M-Br]⁺): 476.9687; found: 476.9683. Evans method (C = 0.020 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.49 μ_B, S = 3/2.



[CoL' PhCl₂]⁺: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 156.40 (~0.3H, s), 71.30 (1H, s), 50.23 (1H, s), 23.70 (1H, s), 20.19 (1H, s), 15.91 (5H, s), 3.72 (1H, s), -5.20 (1H, s), -6.44 (5H, s), -9.78 (1H, s), -16.69 (1H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₂₃H₁₈ClCoNP]⁺ ([M-Cl]⁺): 433.0192; found: 433.0180. Evans method (C = 0.021 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.62 μ_B, S = 3/2.

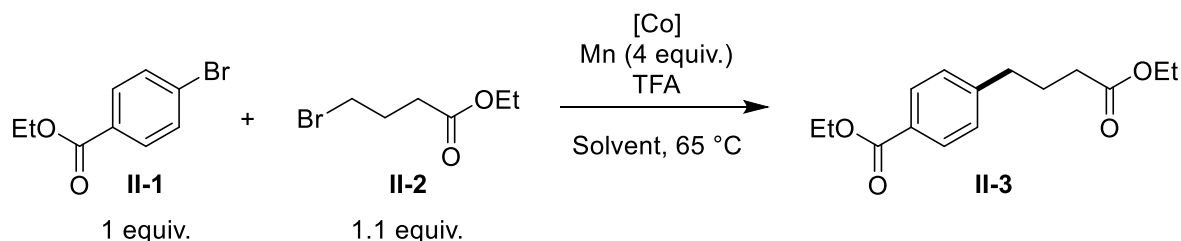
3.2.6. Crystallography data

Compound	[CoL' ⁱ PrBr ₂]	[CoL' ⁱ PrCl ₂]	[CoL' ^{Ph} Br ₂]	[CoL' ^{Ph} Cl ₂]
Molecular formula	C ₁₇ H ₂₂ NPCoBr ₂	C ₁₇ H ₂₂ Cl ₂ CoNP	C ₂₃ H ₁₈ Br ₂ CoNP	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₂ CoNP
Molecular weight	490.07	401.15	558.10	469.18
Space group	P2 ₁ /n	Cc	C2/c	P2 ₁ /n
T (K)	150.0	150.0	150.0	150.0
V (Å³)	1909.8(3)	1.8397(3)	4324.2(6)	2097.1(7)
a (Å)	8.7682(6)	8.7415(7)	20.8165(15)	10.711(2)
b (Å)	14.5343(12)	13.5062(11)	14.1176(11)	17.308(3)
c (Å)	15.3594(13)	16.0472(12)	17.7989(13)	11.420(2)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	102.658(3)	103.826(2)	124.239(2)	97.884(6)
γ (°)	90	90	90	90
Z	4	4	8	4
ρ (g.cm⁻³)	1.704	1.448	1.715	1.486
F (000)	972.0	828.0	2200.0	956.0
θ_{max}	29.762	31.505	33.213	28.281
Reflections measured	37081	17105	52133	35571
Unique data	5425	5812	8273	5207
R_{int}	0.0549	0.0507	0.0911	0.1208
wR₂	0.0592	0.0623	0.0666	0.1050
R₁	0.0293	0.0324	0.0385	0.0479
GoF	1.033	1.022	1.006	1.036

3.3. Reactivity of these cobalt complexes as catalyst

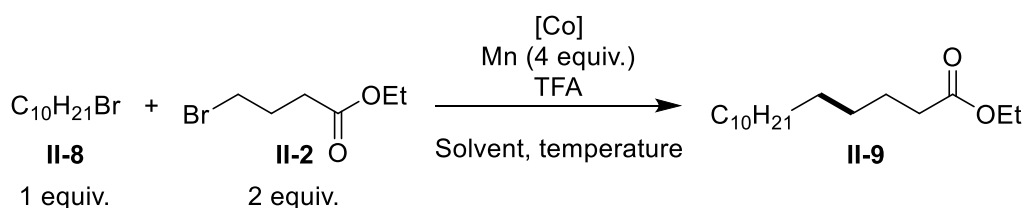
3.3.1. Reductive cross-coupling reactions

3.3.1.1. General procedure for reductive cross-coupling between an aryl halide and an alkyl halide



Mn powder (110 mg, 2 mmol, 4 equiv.), solvent (2.5 mL) and TFA (50 μ L) were introduced in a 20 mL vial. After few minutes of stirring, ethyl-4-bromobenzoate **II-1** (80 μ L, 0.5 mmol, 1 equiv.) and ethyl-4-bromobutyrate **II-2** (80 μ L, 0.55 mmol, 1.1 equiv.) were added, followed by cobalt species (5 mol%) and pyridine if necessary. The vial was capped and filled with N_2 . Reaction mixture was stirred at 65 °C for one day. A sample of the reaction mixture was analysed by gas chromatography.

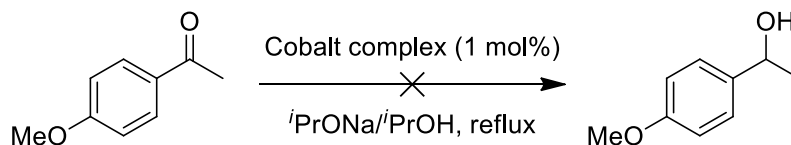
3.3.1.2. General procedure for reductive cross-coupling between two alkyl halides



Mn powder (523 mg, 9.5 mmol, 4 equiv.), MeCN (3 mL) and TFA (50 μ L) were introduced in a 20 mL vial. After few minutes of stirring, pyridine (0.5 mL), bromodecane **II-8** (520 μ L, 2.5 mmol, 1 equiv.) and ethyl-4-bromobutyrate **II-2** (715 μ L, 5 mmol, 2 equiv.) were added, followed by cobalt species (5, 10 or 15 mol%) and ligand (15 or 30 mol%) if necessary. The vial was capped and filled with N_2 . Reaction mixture was stirred at 80 °C for one day. A sample of the reaction mixture was analysed by gas chromatography.

3.3.2. Hydrogen transfer reaction

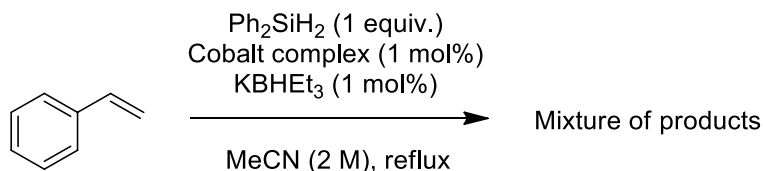
General procedure for the cobalt-catalysed hydrogen transfer reaction of 4-methoxyacetophenone.



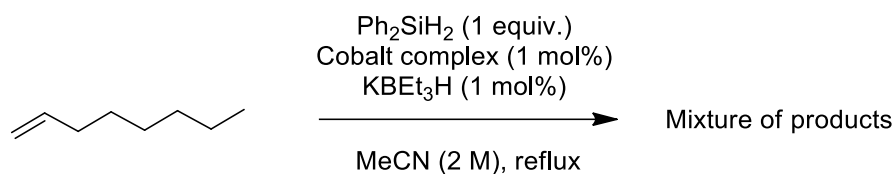
Cobalt complex (0.01 mmol, 1 mol%), NaO^{*i*}Pr (8 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), 4-methoxyacetophenone (0.12 mL, 1 mmol, 1 equiv.) and isopropanol (5 mL, 0.2 M) were introduced in a 20 mL vial under N₂. Reaction mixture was stirred at reflux for four days. 1,3,5-trimethoxybenzene (55 mg, 0.33 mmol) was added and volatiles removed under vacuum. Crude mixture was analysed by ¹H NMR spectroscopy (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C).

3.3.3. Hydrosilylation reactions

3.3.3.1. General procedure for the hydrosilylation of alkene

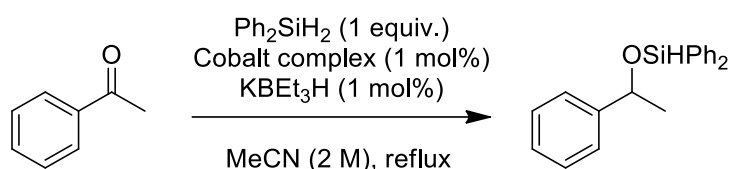


Reaction with styrene: In the glovebox, cobalt complex (0.02 mmol, 1 mol%), Ph₂SiH₂ (0.37 mL, 2 mmol, 1 equiv.), styrene (0.23 mL, 2 mmol, 1 equiv.), MeCN (1 mL, 2 M) and if necessary a solution of KBET₃H (0.02 mmol, 1 mol%) in THF (20 μL, 1.0 M) were introduced in a 20 mL vial. Reaction mixture was stirred at reflux for two days. Reaction mixture was cooled down to room temperature and EtOAc (10 mL) was added followed by a saturated aqueous solution of NH₄Cl (6 mL). Layers were separated, organic layer was dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. Crude product was analysed by ¹H NMR spectroscopy (C₆D₆, 300 MHz, 25 °C).



Reaction with 1-octene: In the glovebox, cobalt complex (0.02 mmol, 1 mol%), Ph_2SiH_2 (0.37 mL, 2 mmol, 1 equiv.), 1-octene (0.31 mL, 2 mmol, 1 equiv.), MeCN (1 mL, 2 M) and KBEt_3H (20 μL of a solution of 1.0 M in THF, 0.02 mmol, 1 mol%) were introduced in a 20 mL vial. Reaction mixture was stirred at reflux for three days. Reaction mixture was cooled down to room temperature, filtered over a pad of silica and concentrated under reduced pressure. Crude product was analysed by ^1H NMR spectroscopy (C_6D_6 , 300 MHz, 25 $^\circ\text{C}$).

3.3.3.2. General procedure for the hydrosilylation of acetophenone

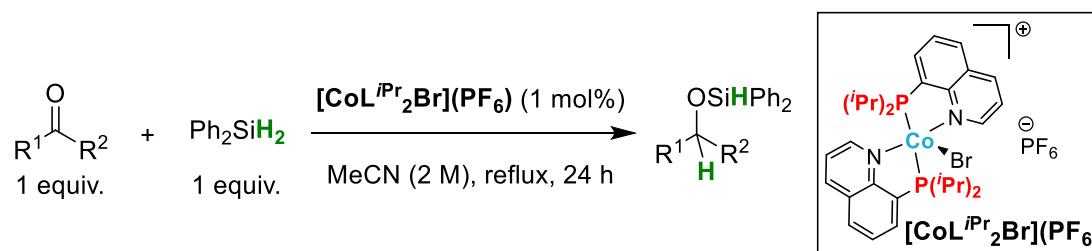


In the glovebox, cobalt complex (0.02 mmol, 1 mol%), Ph_2SiH_2 (0.37 mL, 2 mmol, 1 equiv.), acetophenone (0.23 mL, 2 mmol, 1 equiv.), KBEt_3H (20 μL of a solution of 1.0 M in THF, 0.02 mmol, 1 mol%) and MeCN (1 mL, 2 M) were introduced in a 20 mL vial. Reaction mixture was stirred at reflux for one day. 1,3,5-trimethoxybenzene (112 mg, 0.66 mmol) was added and volatiles removed under vacuum. Reaction mixture was analysed by ^1H NMR spectroscopy (CDCl_3 , 300 MHz, 25 $^\circ\text{C}$).

4. Chapitre 3 : Application en catalyse des complexes de cobalt précédemment synthétisés : hydrosilylation de carbonyles

4.1. General procedure of the hydrosilylation of ketones

4.1.1. General procedure A

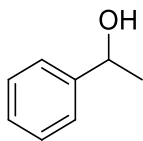


In the glovebox, complex [CoLⁱPr₂Br](PF₆) (8 mg, 0.01 mmol, 1 mol%) was introduced in a 20 mL catalytic vial and the vial was capped. Ph₂SiH₂ (0,19 mL, 1 mmol, 1 equiv.) and ketone derivative (1 mmol, 1 equiv.) were added followed by MeCN (0.5 mL, 2 M). After stirring 24 h at reflux, 1,3,5-trimethoxybenzene (55 mg, 0.33 mmol) was added and volatiles removed under vacuum. Reaction mixture was analyzed by ¹H NMR spectroscopy (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C).

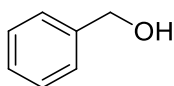
4.1.2. General procedure B

In the glovebox, complex [CoLⁱPr₂Br](PF₆) (31 mg, 0.04 mmol, 1 mol%) was introduced in a 20 mL catalytic vial and the vial was capped. Ph₂SiH₂ (0,74 mL, 4 mmol, 1 equiv.) and the ketone derivative (4 mmol, 1 equiv.) were added followed by MeCN (2 mL, 2 M). After stirring 24 h at reflux, the reaction mixture was analyzed by GC. Then MeOH (4 mL) and aqueous NaOH (10%) (6 mL) were added. After 2 h of stirring at room temperature, water (20 mL) and EtOAc (20 mL) were added and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with brine (60 mL), dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO₂) leading to the desired product.

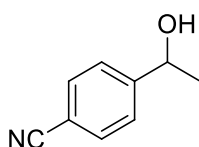
4.2. Characterization data of products



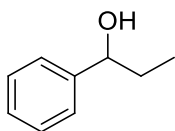
1-Phenylethanol (III-2) (CAS 98-85-1): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/Et₂O 0 to 40%). 1-Phenylethanol was obtained as a colourless oil (425 mg, 87%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ 7.50 – 7.35 (m, 1H), 7.25 – 7.13 (m, 4H), 4.78 (qd, *J*_{H-H} = 6.6, 1.8 Hz, 1H), 1.75 (s, 1H), 1.38 (d, *J*_{H-H} = 6.5 Hz, 3H) ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): δ 145.75, 128.16, 127.03, 125.30, 69.81, 24.94 ppm.



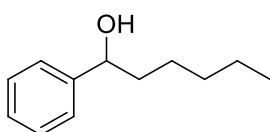
Benzyl alcohol (III-3) (CAS 100-51-6): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 20%). Benzyl alcohol was obtained as a colourless oil (382 mg, 88%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ 7.51 – 6.96 (m, 5H), 4.58 (s, 2H), 1.73 (s, 1H) ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): δ 140.69, 128.29, 127.29, 126.89, 64.51 ppm.



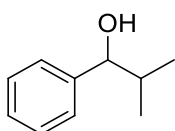
4-(1-Hydroxyethyl)benzonitrile (III-16) (CAS 52067-35-3): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 50%). 4-(1-Hydroxyethyl)benzonitrile was obtained as a colourless oil (453 mg, 74%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): δ 7.62 (d, *J*_{H-H} = 8.2 Hz, 2H), 7.47 (d, *J*_{H-H} = 8.2 Hz, 2H), 4.95 (qd, *J*_{H-H} = 6.5, 3.7 Hz, 1H), 2.32 (d, *J*_{H-H} = 3.7 Hz, 1H), 1.48 (d, *J*_{H-H} = 6.5 Hz, 3H) ppm. ¹³C {H} NMR (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): δ 151.42, 131.91, 125.87, 118.68, 109.98, 68.89, 24.91 ppm.



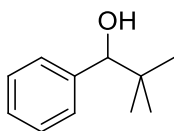
1-Phenyl-1-propanol (III-19) (CAS 93-54-9): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 20%). 1-Phenyl-1-propanol was obtained as a colourless oil (212 mg, 39%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.39 – 7.26 (m, 5H), 4.56 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 1H), 2.43 (s, 1H), 1.90 – 1.67 (m, 2H), 0.92 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): δ 144.65, 128.37, 127.43, 126.05, 75.93, 31.87, 10.19 ppm.



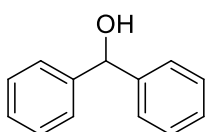
1-Phenylhexan-1-ol (III-20) (CAS 4471-05-0): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 15%). 1-Phenylhexan-1-ol was obtained as a white solid (338 mg, 47%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.37 – 7.26 (m, 5H), 4.66 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 1H), 1.94 (s, 1H), 1.83 – 1.67 (m, 2H), 1.46 – 1.3 (m, 6H), 0.88 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): δ 145.01, 128.24, 127.23, 125.95, 74.43, 39.03, 31.75, 25.49, 22.59, 14.06 ppm.



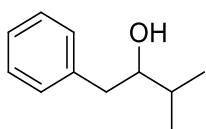
2-Methyl-1-phenylpropan-1-ol (III-21) (CAS 611-69-8): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 15%). 2-Methyl-1-phenylpropan-1-ol was obtained as a colourless oil (168 mg, 28%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.38 – 7.28 (m, 5H), 4.34 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 1H), 2.12 (s, 1H), 1.88 (voct, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 1H), 1.01 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 3H), 0.81 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 3H) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): δ 143.79, 128.09, 127.27, 126.63, 79.88, 35.25, 19.00, 18.35 ppm.



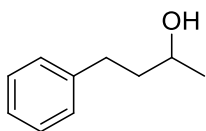
2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol (III-22) (CAS 3835-64-1): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 15%). 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol was obtained as a colourless oil (109 mg, 17%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.33 – 7.27 (m, 5H), 4.39 (s, 1H), 2.00 (s, 1H), 0.94 (s, 9H) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): δ 142.28, 127.70, 127.59, 127.30, 82.40, 35.66, 26.02 ppm.



Diphenylmethanol (III-23) (CAS 91-01-0): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 20%). Diphenylmethanol was obtained as a white solid (181 mg, 25%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.25 – 7.16 (m, 10H), 5.74 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, 1H), 2.29 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, 1H) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): δ 143.82, 128.44, 127.47, 126.60, 76.05 ppm.



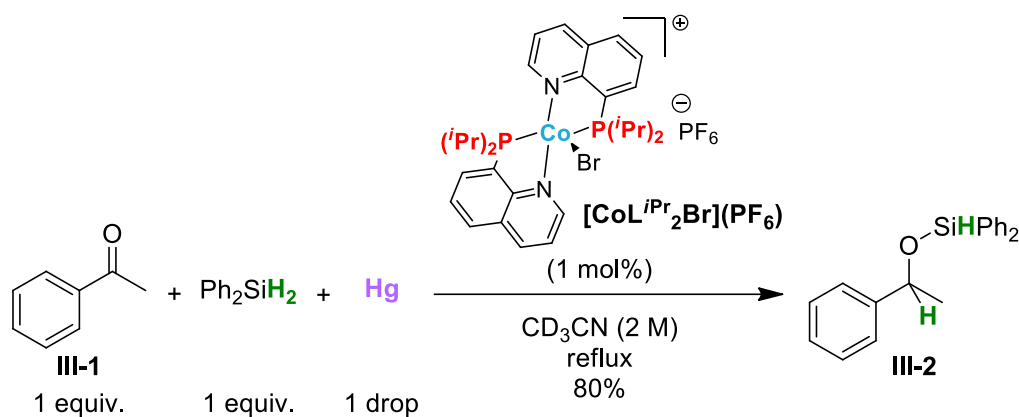
3-Methyl-1-phenyl-2-butanol (III-25) (CAS 705-58-8): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 15%). 3-Methyl-1-phenyl-2-butanol was obtained as a colourless oil (277 mg, 39%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.36 – 7.24 (m, 5H), 3.60 (m, 1H), 2.87 (dd, $J_{\text{H-H}} = 13.8, 3.5$ Hz, 1H), 2.61 (dd, $J_{\text{H-H}} = 13.8, 9.6$ Hz, 1H), 1.77 (voct, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 1H), 1.55 (s, 1H), 1.02 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 6H) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): δ 139.26, 129.40, 128.52, 126.32, 77.48, 40.75, 33.07, 18.98, 17.42 ppm.



4-Phenyl-2-butanol (III-26) (CAS 2344-70-9): Following general procedure B. Column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate 0 to 30%). 4-Phenyl-2-butanol was obtained as a colourless oil (225 mg, 37%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.32 – 7.23 (m, 5H), 3.84 (sext, $J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 1H), 2.86 – 2.61 (m, 2H), 1.84 – 1.75 (m, 2H), 1.71 (s, 1H), 1.25 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C {H} NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): δ 142.10, 128.37, 127.60, 125.77, 67.32, 40.74, 32.09, 23.42 ppm.

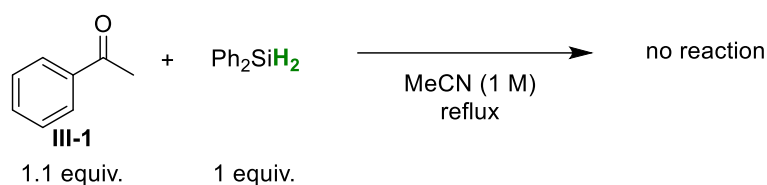
4.3. Mechanistic study

4.3.1. Hydrosilylation of acetophenone with Ph_2SiH_2 in the presence of Hg: Mercury drop test



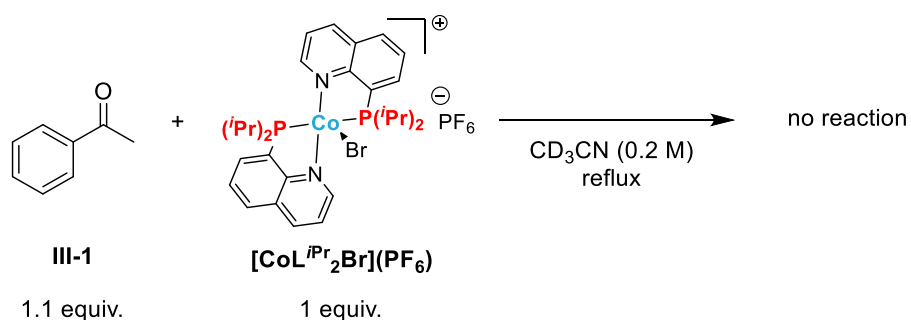
In the glove box, complex $[\text{CoL}^{\text{iPr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (8 mg, 0.01 mmol, 1 mol%), Ph_2SiH_2 (0.19 mL, 1 mmol, 1 equiv.) and acetophenone (0.12 mL, 1 mmol, 1 equiv.) were introduced in a 20 mL catalytic vial followed by MeCN (2 mL). One drop of Hg was added, the vial was capped and the reaction mixture was stirred for 24 h at reflux. Then, 1,3,5-trimethoxybenzene (55 mg, 0.33 mmol) was added and volatiles removed under vacuum. Reaction mixture was analyzed by ^1H NMR spectroscopy (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C).

4.3.2. Stoichiometric reaction between Ph₂SiH₂ and acetophenone



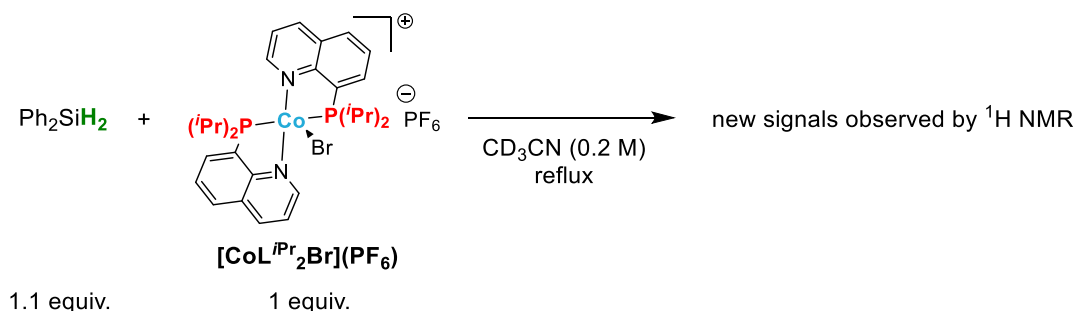
Ph₂SiH₂ (0.19 mL, 1 mmol, 1 equiv.) and acetophenone (0.12 mL, 1 mmol, 1 equiv.) were introduced in a 20 mL catalytic vial followed by MeCN (1 mL, 1 M). It was capped and stirred for 24 h at reflux, 1,3,5-trimethoxybenzene (55 mg, 0.33 mmol) was added and volatiles were removed under vacuum. Reaction mixture was analysed by ¹H NMR spectroscopy (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C).

4.3.3. Stoichiometric reaction between cobalt complex [CoLⁱPr₂Br](PF₆) and acetophenone



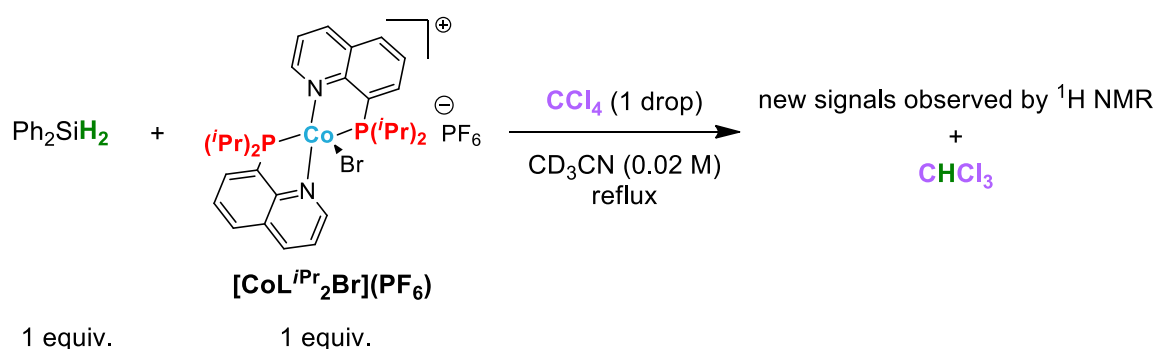
In the glovebox, complex [CoLⁱPr₂Br](PF₆) (82 mg, 0.11 mmol, 1 equiv.), acetophenone (14 mg, 0.12 mmol, 1.1 equiv.) and CD₃CN (0.50 mL) were introduced in a NMR Young tube and heated to 80 °C. Reaction was followed by ¹H NMR spectroscopy.

4.3.4. Stoichiometric reaction between cobalt complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ and Ph_2SiH_2



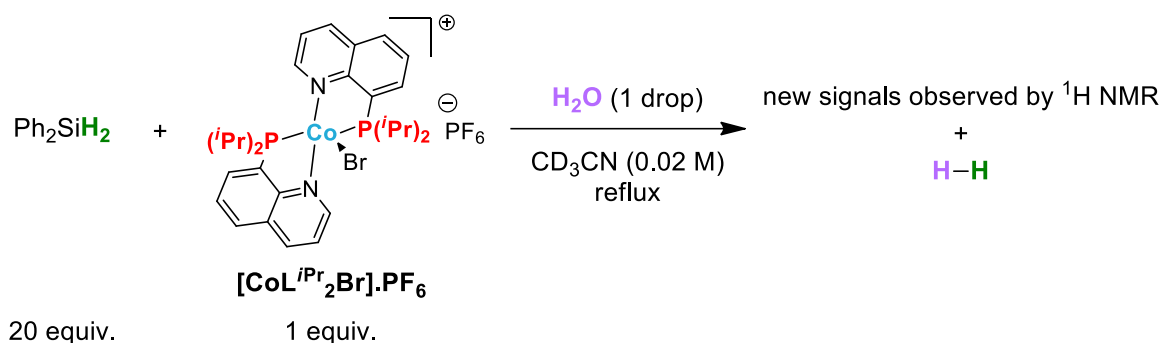
In the glovebox, complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (77 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.), Ph_2SiH_2 (20 mg, 0.11 mmol, 1.1 equiv.) and CD_3CN (0.50 mL) were introduced in a NMR Young tube and heated to 80 °C. Reaction was followed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy.

4.3.5. Stoichiometric reaction between cobalt complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ and Ph_2SiH_2 with CCl_4



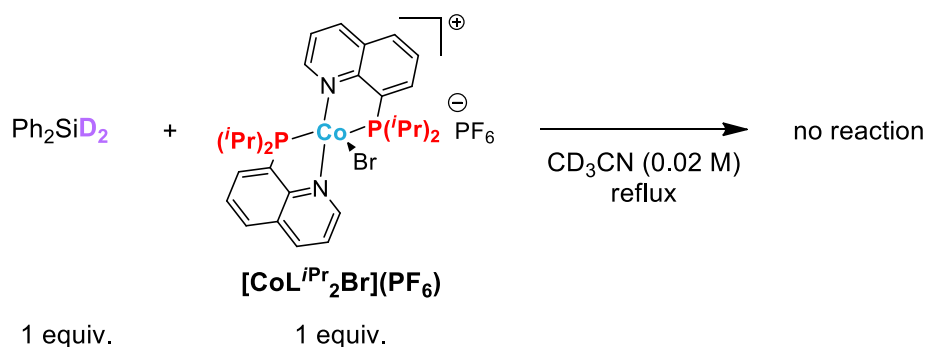
In the glove box, complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (8 mg, 0.01 mmol, 1 equiv.), a solution of Ph_2SiH_2 (0.01 mmol, 1 equiv.) in CD_3CN (50 μL , 0.22 M) and CD_3CN (0.50 mL) were introduced in a NMR Young tube. After 6 h at reflux, CCl_4 (1 drop) was added and the tube was kept at room temperature. Reaction was followed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy. CHCl_3 signal was observed at 7.58 ppm.

4.3.6. Stoichiometric reaction between cobalt complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ and Ph_2SiH_2 with H_2O



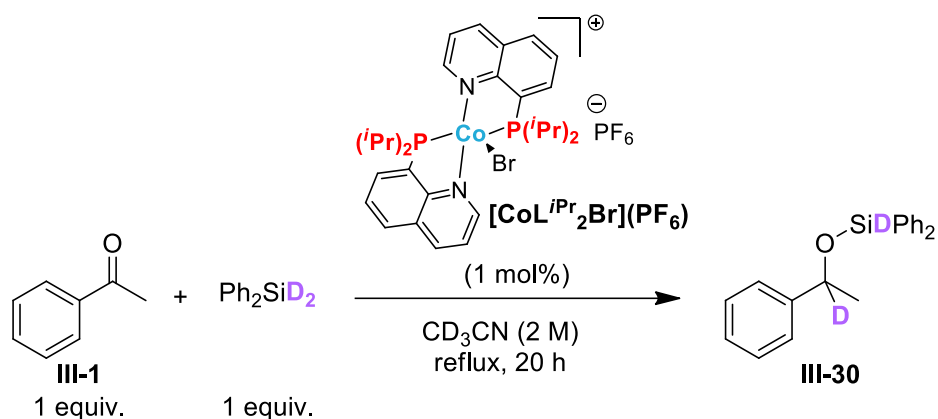
In the glove box, complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (8 mg, 0.01 mmol, 1 equiv.), Ph_2SiH_2 (37 μL , 0.2 mmol, 20 equiv.) and CD_3CN (0.50 mL) were introduced in a NMR Young tube. Degassed H_2O (1 drop) was added and the tube was heated to 80 $^\circ\text{C}$. Reaction was followed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy. H_2 signal was observed at 4.57 ppm.

4.3.7. Stoichiometric reaction between cobalt complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ and Ph_2SiD_2



In the glovebox, complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (8 mg, 0.01 mmol, 1 equiv.), a solution of Ph_2SiD_2 (0.01 mmol, 1 equiv.) in CD_3CN (50 μL , 0.22 M) and CD_3CN (0.45 mL) were introduced in a NMR Young tube and heated to 80 $^\circ\text{C}$. Reaction was followed by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy.

4.3.8. Deuterium-labelling experiment: Hydrosilylation of acetophenone using Ph_2SiD_2



In the glovebox, complex $[\text{CoL}^i\text{Pr}_2\text{Br}](\text{PF}_6)$ (16 mg, 0.02 mmol, 1 mol%), Ph_2SiD_2 (0,37 mL, 2 mmol, 1 equiv.) and acetophenone (0.23 mL, 2 mmol, 1 equiv.) were introduced in a 20 mL catalytic vial followed by CD_3CN (1 mL). The vial was capped and after stirring 5 h at reflux, 1,3,5-trimethoxybenzene (112 mg, 0.66 mmol) was added and volatiles removed under vacuum. Reaction mixture was analyzed by ^1H NMR spectroscopy (CD_3CN , 300 MHz, 25 °C).

Reactions rates using Ph_2SiH_2 and Ph_2SiD_2 were compared.

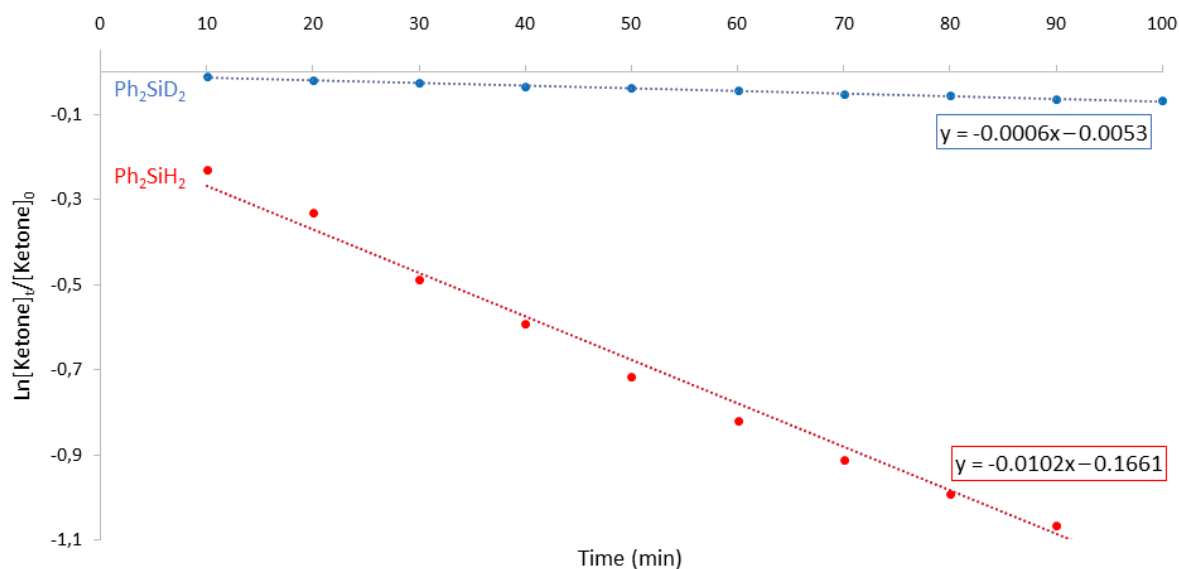


Figure 1: $\text{Ln}[\text{Ketone}]_t/[\text{Ketone}]_0$ in function of time (Ketone = acetophenone) to determine rates using Ph_2SiH_2 (red) or Ph_2SiD_2 (blue).

Table 1: $\text{Ln}[\text{Ketone}]_t/[\text{Ketone}]_0$ in function of time (values).

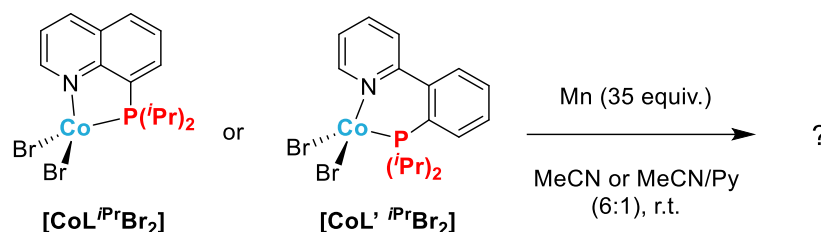
Time (min)	$\text{Ln}[\text{Ketone}]_t/[\text{Ketone}]_0$ using Ph_2SiH_2	$\text{Ln}[\text{Ketone}]_t/[\text{Ketone}]_0$ using Ph_2SiD_2
10	0.2301	0.0093
20	0.3316	0.0177
30	0.4880	0.0243
40	0.5909	-0.0327
50	0.7153	0.0365
60	0.8185	0.0432
70	0.9107	0.0507
80	0.9914	-0.0555
90	1.0651	0.0624
100	1.1333	0.0654

$$k_H/k_D = 0.0102/0.0006 = 17$$

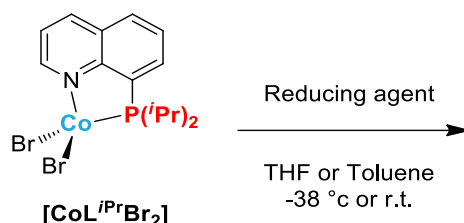
5. Chapitre 4 : Synthèses et études de la réduction de complexes de métaux de transition non nobles ligandés par la phosphinoquinolique

5.1. Reduction of cobalt complexes

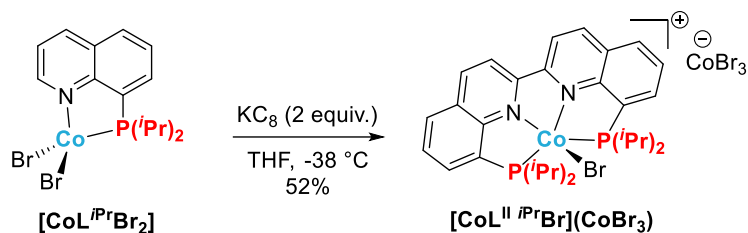
5.1.1. General procedure for reductions



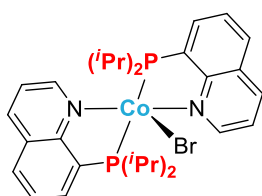
In the glove box, cobalt complex $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}]$ or $[\text{CoL}'^{i\text{Pr}}\text{Br}]$ (0.04 mmol, 1 equiv.), manganese powder (77 mg, 1.4 mmol, 35 equiv.) and MeCN (0.5 mL), with pyridine (0.1 mL) if necessary, were introduced in a 20 mL vial. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Crude mixture was filtered and allowed to crystallize by liquid/liquid diffusion in MeCN/Et₂O.



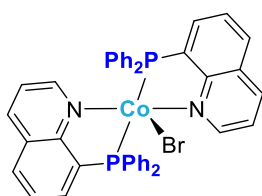
In the glove box, the reducing agent (1 equiv. or 2 equiv.) was added to a solution of $[\text{CoL}^{i\text{Pr}}\text{Br}]$ (0.1 mmol, 1 equiv.) in THF or toluene (2 mL) and kept overnight at the indicated temperature. The darkened crude mixture was filtered and volatiles removed under vacuum. The crude product was analyzed by ³¹P and ¹H NMR (C₆D₆, 120 MHz, 300Mz, 25 °C) and allowed to crystallize in different systems.



KC_8 (135 mg, 1 mmol, 2 equiv.) was added to a cold solution of complex $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ (232 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) in THF (6 mL). The mixture was kept at $-38\text{ }^\circ\text{C}$ overnight without stirring. Colour changed to deep dark brown mixture. After filtration, volatiles were removed under vacuum and CH_2Cl_2 (4 mL) was added. After filtration, volatiles were removed under vacuum leading to $[\text{CoL}^{\text{II iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ as a black shiny solid (162 mg, 0.175 mmol, 70%). Single crystals were grown in CH_2Cl_2 /pentane layering at room temperature and afforded black crystals.

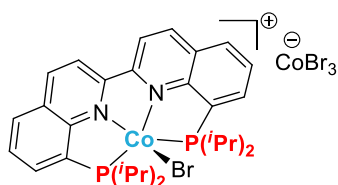


$[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}]$: Similar procedure as for complex $[\text{CoL}^{\text{II iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ was used with complex $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ (46 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.) and KC_8 (14 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.) in THF (3 mL). $[\text{CoL}^{\text{iPr}_2}\text{Br}]$ was obtained as a black solid (24 mg, 0.038 mmol, 38%). Single crystals were grown in toluene at $-38\text{ }^\circ\text{C}$ and afforded black crystals.

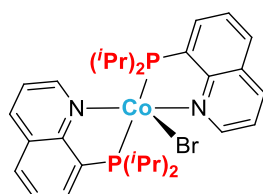


$[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}]$: Similar procedure as for complex $[\text{CoL}^{\text{II iPr}}\text{Br}](\text{CoBr}_3)$ was used with with complex $[\text{CoL}^{\text{iPr}}\text{Br}_2]$ (92 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.) and KC_8 (14 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.) in THF (5 mL). $[\text{CoL}^{\text{Ph}_2}\text{Br}]$ was obtained as a deep green solid. Single crystals were grown in THF/pentane gas diffusion at room temperature and afforded dark green crystals.

5.1.2. Characterization data of products



[CoL^{IPr}Br][CoBr₃]: ¹H NMR (THF-d₈, 300 MHz, 25 °C): δ 200.56 (4H, s), 37.32 (2H, s), 26.96 (2H, s), 14.69 (2H, s), 11.28 (12H, s), -7.46 (12H, s), -12.07 (2H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₃₀H₃₈N₂CoP₂]⁺ ([M-Br]⁺) 547.1837; found 547.1835. Evans method (C = 0.012 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.58 μ_B, S = 3/2.



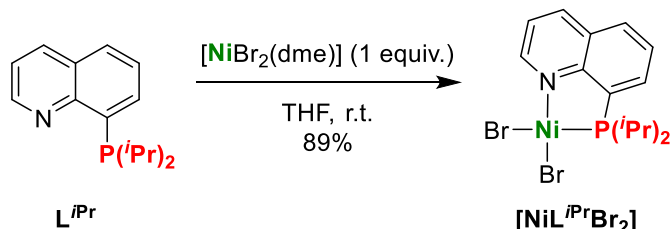
[CoL^{IPr}Br₂]: ¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz, 25 °C): δ 197.85 (3H, s), 104.89 (0.7H, s), 35.67 (1H, s), 32.01 (3H, s), 31.16 (3H, s), 26.29 (3H, s), 25.04 (1H, s), 17.09 (2H, s), 13.62 (1H, s), 10.81 (9H, s), -7.02 (12H, s), -14.72 (1H, s) ppm.

5.1.3. Crystallography data

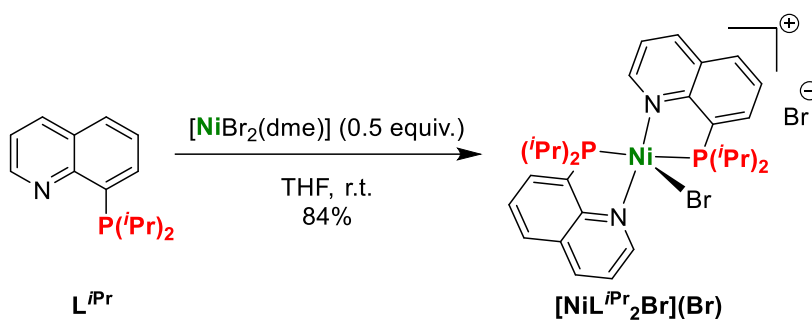
Compound	[CoL ^{II} <i>i</i> PrBr](CoBr ₃)	[CoL ⁱ Pr ₂ Br]	[CoL ^{Ph} ₂ Br]
Molecular formula	C ₃₁ H ₄₀ Br ₄ Cl ₂ Co ₂ N ₂ P ₂	C ₁₅ H ₂₀ Br _{0.5} Co _{0.5} NP	C ₅₀ H ₅₀ BrCoN ₂ P ₂
Molecular weight	1010.99	314.71	879.70
Space group	P-1	Fddd	P2 ₁ /n
T (K)	150.0	150.0	150.0
V (Å³)	1888.6(5)	11910.1(17)	4241(4)
a (Å)	11.6902(18)	21.7708(17)	12.650(4)
b (Å)	13.315(2)	22.4926(19)	16.744(10)
c (Å)	14.484(2)	24.322(2)	20.211(11)
α (°)	109.871(4)	90	90
β (°)	100.733(4)	90	97.83(3)
γ (°)	109.062(4)	90	90
Z	2	32	4
ρ (g.cm⁻³)	1.778	1.404	1.378
F (000)	996.0	5216.0	1824.0
θ_{max}	25.677	28.279	21.966
Reflections measured	33540	54844	20867
Unique data	7180	3697	5177
R_{int}	0.0874	0.1139	0.4367
wR₂	0.1399	0.0643	0.1891
R₁	0.0580	0.0322	0.0939
GoF	1.030	1.011	0.938

5.2. Synthesis of nickel complexes

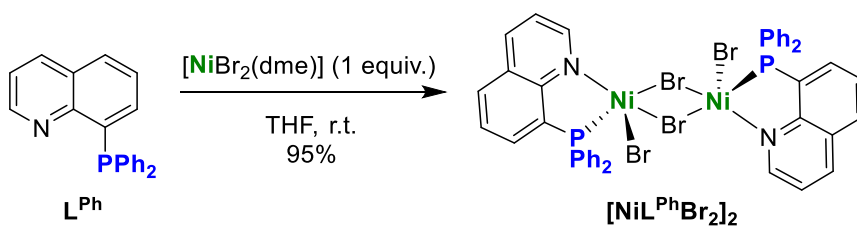
5.2.1. General procedure for nickel complexes synthesis with 8-phosphinoquinoline ligands



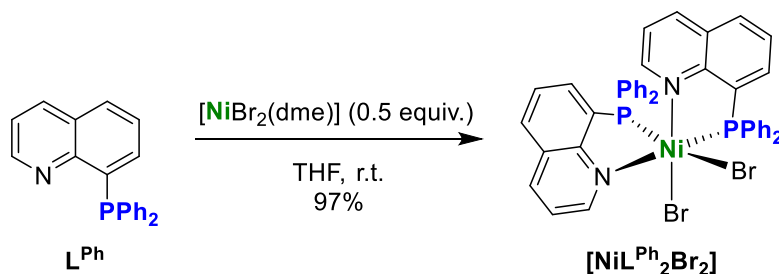
$[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$: A yellow solution of 8-(diisopropylphosphino)quinoline $\text{L}^{i\text{Pr}}$ (245 mg, 1 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL) was introduced by cannula to a purple suspension of $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ (313 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature overnight. Volatiles were removed under vacuum and the orange solid was washed with ether (4 x 5 mL). After drying, a maroon solid was obtained (412 mg, 0.89 mmol, 89%). Single crystals were grown in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$ layering at room temperature and afforded red/brown crystals.



$[\text{NiL}^{i\text{Pr}_2}\text{Br}](\text{Br})$: Same procedure as for complex $[\text{NiL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ was used with $\text{L}^{i\text{Pr}}$ (293 mg, 1.1 mmol, 2.1 equiv.) and $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ (160 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) in THF (15 mL). $[\text{NiL}^{i\text{Pr}_2}\text{Br}](\text{Br})$ was obtained as a green forest solid (309 mg, 0.44 mmol, 84%). Single crystals were grown in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$ layering at room temperature and afforded deep green crystals.

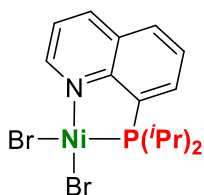


[NiL^{Ph}Br₂]₂: Same procedure as for complex **[NiL^{iPr}Br₂]** was used with **L^{Ph}** (128 mg, 0.4 mmol, 1 equiv.) and **[NiBr₂(dme)]** (126 mg, 0.4 mmol, 1 equiv.) in THF (12 mL). **[NiL^{Ph}Br₂]₂** was obtained as a kaki solid (203 mg, 0.19 mmol, 95%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded kaki crystals.

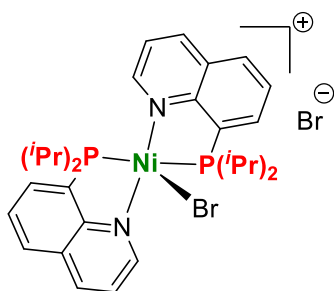


[NiL^{Ph₂}Br₂]: Same procedure as for complex **[NiL^{iPr}Br₂]** was used with **L^{Ph}** (258 mg, 0.8 mmol, 2 equiv.) and **[NiBr₂(dme)]** (127 mg, 0.4 mmol, 1 equiv.) in THF (12 mL). **[NiL^{Ph₂}Br₂]** was obtained as a kaki solid (304 mg, 0.36 mmol, 90%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded green crystals.

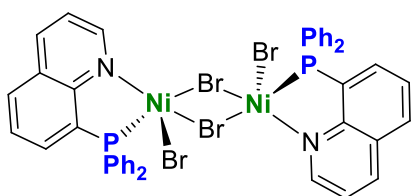
5.2.2. Characterization data of products



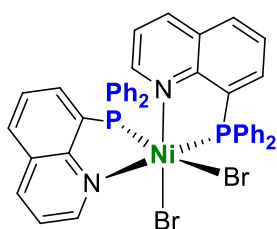
[NiL^{iPr}Br₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 12.50 (1H, s), 10.76 (1H, s), 10.05 (1H, s), 9.60 (1H, s), 8.49 (1H, s), 2.58 (6H, s), 1.74 (6H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₁₅H₂₀BrNNiP]⁺ ([M-Br]⁺) 381.9865; found 381.9860. Evans method (C = 0.029 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 0.97 μ_B.



[NiL^{iPr}₂Br](Br): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 27.66 (2H, s), 18.54 (2H, s), 12.48 (2H, s), 11.46 (2H, s), 11.06 (2H, s), 10.73 (2H, s), 9.80 (10H, m), 8.44 (2H, s), 2.56 (10H, s), -1.14 (6H, s). HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₃₀H₄₀BrN₂NiP₂]⁺ ([M-Br]⁺) 627.1198; found 627.1201. Evans method (C = 0.029 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 0.94 μ_B.



[NiL^{Ph}Br₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 13.46 (5H, s), 11.56 (5H, s), 10.79 (12H, s), 10.21 (5H, s), 8.65 (5H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₄₂H₃₂Br₃N₂Ni₂P₂]⁺ ([M-Br]⁺) 978.8292; found 978.8264. Evans method (C = 0.023 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 1.03 μ_B.



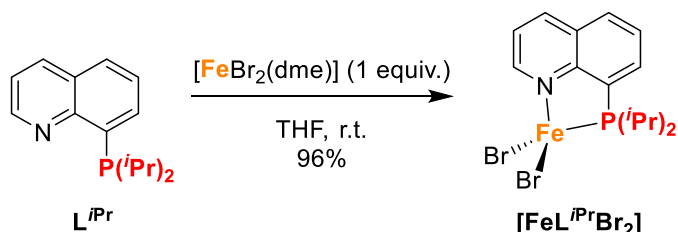
[NiL^{Ph}₂Br₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 25.50 (2H; s), 19.90 (6H, s), 13.59 (10H, s), 10.12 (4H, s), 7.65 (2H,s), 7.47 (2H, s), -1.62 (6H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₄₂H₃₂BrN₂NiP₂]⁺ ([M-Br]⁺) 763.0572; found 763.0598. Evans method (C = 0.013 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 0.78 μ_B.

5.2.3. Crystallography data

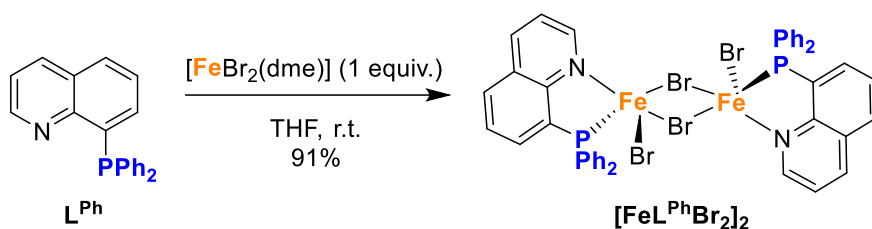
Compound	[NiL ^{iPr} Br ₂]	[NiL ^{iPr} ₂ Br](Br)	[NiL ^{Ph} Br ₂] ₂	[NiL ^{Ph} ₂ Br ₂]
Molecular formula	C ₃₀ H ₄₀ Br ₄ N ₂ Ni ₂ P ₂	C ₃₁ H ₄₂ Br ₂ Cl ₂ N ₂ NiP ₂	C ₄₂ H ₃₂ Br ₂ FeN ₂ P ₂	C ₄₂ H ₃₂ Br ₂ N ₂ NiP ₂ ·2CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	927.64	794.03	842.30	1015.02
Space group	P-1	P2 ₁ /n	P-1	Pbca
T (K)	150	150	150	150
V (Å³)	1655.34(14)	3442.2(13)	901.0(2)	8234.4(16)
a (Å)	10.6093(5)	11.482(2)	9.2479(12)	18.505(2)
b (Å)	10.7482(5)	20.260(5)	10.3893(13)	17.4631(19)
c (Å)	15.4756(8)	15.511(3)	11.0782(14)	25.482(3)
α (°)	108.104(3)	90	109.754(4)	90
β (°)	98.410(3)	107.439(5)	111.281(4)	90
γ (°)	91.115(3)	90	96.109(4)	90
Z	2	4	1	8
ρ (g·cm⁻³)	1.861	1.532	1.552	1.637
F (000)	920.0	1616.0	424.0	4080.0
θ_{max}	28.451	25.681	28.035	26.425
Reflections measured	87583	61917	17707	101945
Unique data	8344	6529	4243	8441
R_{int}	0.0953	0.1693	0.0600	0.1739
wR₂	0.0645	0.0853	0.1004	0.1049
R₁	0.0341	0.0473	0.0394	0.0500
GoF	1.051	1.008	1.046	1.020

5.3. Synthesis of iron complexes

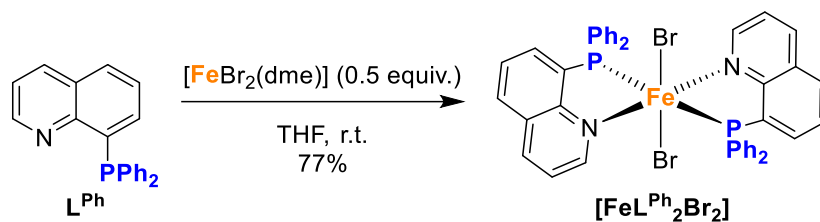
5.3.1. General procedure for iron complexes synthesis with 8-phosphinoquinoline ligands



$[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$: A yellow solution of 8-(diisopropylphosphino)quinoline $\text{L}^{i\text{Pr}}$ (245 mg, 1 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL) was introduced by cannula to a brown solution of $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$ (310 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature overnight. Volatiles were removed under vacuum and the orange solid was washed with ether (4 x 5 mL). After drying, an orange solid was obtained (443 mg, 0.96 mmol, 96%). Single crystals were grown in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$ layering at room temperature and afforded amber crystals.

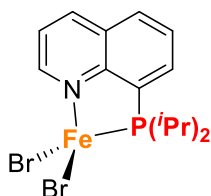


$[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$: Same procedure as for complex $[\text{FeL}^{i\text{Pr}}\text{Br}_2]$ was used with $\text{L}^{i\text{Pr}}$ (125 mg, 0.4 mmol, 1 equiv.) and $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$ (122 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) in THF (12 mL). $[\text{FeL}^{\text{Ph}}\text{Br}_2]_2$ was obtained as a dark orange solid (192 mg, 0.18 mmol, 91%). Single crystals were grown in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$ layering at room temperature and afforded orange crystals.

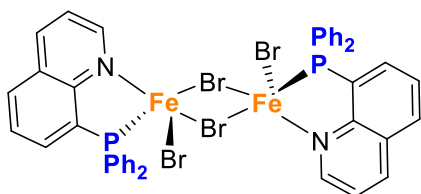


[FeL^{Ph₂Br₂]}: Same procedure as for complex **[FeL^{iPr}Br₂]** was used with **L^{iPr}** (224 mg, 0.7 mmol, 2 equiv.) and **[FeBr₂(dme)]** (107 mg, 0.35 mmol, 1 equiv.) in THF (12 mL). **[FeL^{Ph₂Br₂]}** was obtained as a orange solid (228 mg, 0.27 mmol, 77%). Single crystals were grown in CH₂Cl₂/pentane layering at room temperature and afforded amber crystals.

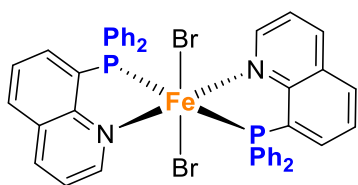
5.3.2. Characterization data of products



[FeL^{iPr}Br₂]: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 182.67 (1H, s), 42.48 (1H, s), 24.08 (1H, s), 19.36 (1H, s), 14.38 (1H, s), 9.65 (6H, s), 7.68 (2H, s), -5.02 (6H, s), -21.01(1H, s) ppm. Elemental analysis for [C₁₅H₂₀Br₂FeNP] 0.08(C₅H₁₂): calc (%) C 39.60; H 4.49; N 3.00; found C 39.68; H 4.40; N 3.02. Evans method (C = 0.026 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 4.99 μ_B, S = 2.



[FeL^{Ph₂Br₂]}₂: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 40.11 (2H, s), 21.37 (2H, s), 17.59 (6H, s), 15.91 (2H, s), 11.66 (2H, s), 7.78 (8H, s), -4.95 (5H, s), -6.81 (5H, s) ppm. HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₄₂H₃₂Br₃Fe₂N₂P₂]⁺ ([M-Br]⁺) 974.8284; found 974.8318. Evans method (C = 0.019 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 5.03 μ_B, S = 2.



[FeL^{Ph₂}Br₂]⁺: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C): δ 13.62 (18H, s), 10.04 (10H, s), 7.70 (8H, s) ppm.

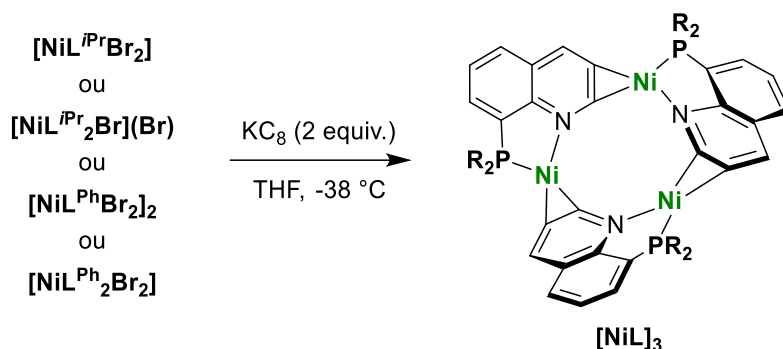
HR-MS (ESI⁺): calculated for [C₄₂H₃₂BrFeN₂P₂]⁺ ([M-Br]⁺) 761.0568; found 761.0580. Evans method (C = 0.013 mM, CD₂Cl₂) μ_{eff}: 5.14 μ_B, S = 2.

5.3.3. Crystallography data

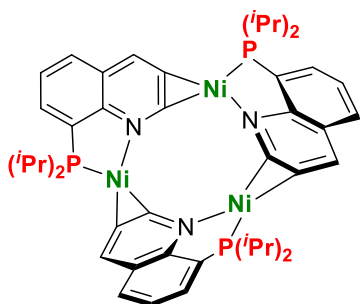
Compound	[FeL ^{Pr} Br ₂]	[FeL ^{Ph} Br ₂] ₂	[FeL ^{Ph} ₂ Br ₂]
Molecular formula	C ₁₅ H ₂₀ Br ₂ FeNP	C ₂₁ H ₁₆ Br ₂ FeNP	C ₂₁ H ₁₆ NPF ₂ Br ₂
Molecular weight	460.96	528.99	528.99
Space group	P2 ₁ /c	P-1	P-1
T (K)	150	150	150
V (Å³)	1761.8(2)	1272.0(3)	999.5(2)
a (Å)	10.4908(8)	11.2890(15)	9.3594(13)
b (Å)	12.7615(9)	11.5148(15)	10.1117(14)
c (Å)	13.1600(12)	11.7103(14)	12.2977(18)
α (°)	90	73.408(4)	69.482(4)
β (°)	90.251(5)	85.650(4)	82.655(4)
γ (°)	90	60.973(4)	66.503(4)
Z	4	2	2
ρ (g.cm⁻³)	1.738	1.381	1.758
F (000)	912.0	520.0	520.0
θ_{max}	26.372	27.562	27.623
Reflections measured	24863	26433	36436
Unique data	3598	5848	4614
R_{int}	0.0983	0.0696	0.0716
wR₂	0.0909	0.0749	0.0889
R₁	0.0443	0.0356	0.0375
GoF	1.016	1.050	1.043

5.4. Reduction of nickel and iron complexes

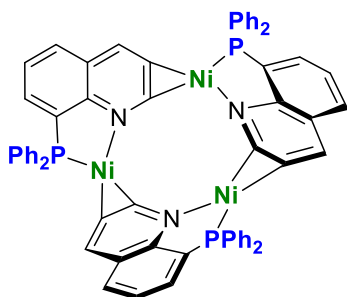
5.4.1. General procedure for the reduction of nickel complexes



KC₈ (27 mg, 0.2 mmol, 2 equiv.) was added to a cold solution of nickel complex (0.1 mmol, 1 equiv.) in THF (6 mL). The mixture was kept at -38 °C overnight without stirring. Colour changed to deep dark brown mixture. After filtration, volatiles were removed under vacuum and the brown residue was scratched with pentane (2 mL). After drying, a brown solid was obtained leading to [NiL]₃.

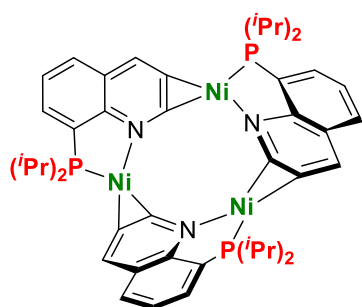


[NiL^{iPr}]₃ was obtained as a pale brown solid (20 mg). Single crystals were grown in THF/pentane gas diffusion at room temperature and afforded deep brown crystals.

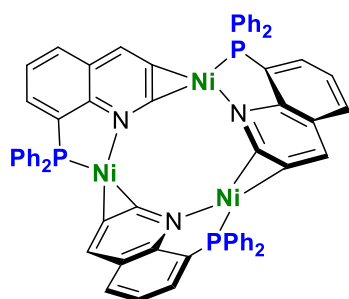


[NiL^{Ph}]₃ was obtained as a brown solid (23 mg). Single crystals were grown in THF/pentane gas diffusion at room temperature and afforded deep brown crystals.

5.4.2. Characterization data of products



[NiL^{iPr}]₃: ¹H NMR (THF-d₈, 300 MHz, 25 °C): δ 8.40 (4H, m), 7.58 (2H, m), 6.86, (2H, s), 2.81 (2H, s), 1.28 (6H, s), 0.77 (6H, s) ppm. ³¹P {H} NMR (THF-d₈, 120 MHz, 25 °C): δ 56.36 (s) ppm.

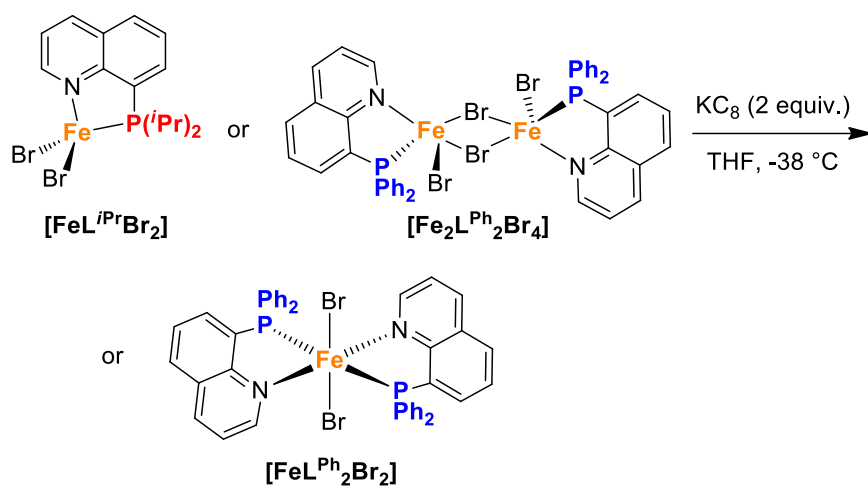


[NiL^{Ph}]₃: ¹H NMR (THF-d₈, 300 MHz, 25 °C): δ 8.49 (2H, s), 7.37 (12H, m), 6.22 (2H, m) ppm. ³¹P {H} NMR (THF-d₈, 120 MHz, 25 °C): δ 28.74 (s) ppm.

5.4.3. Crystallography data

Compound	[NiL ^{Pr}] ₃	[NiL ^{Ph}] ₃
Molecular formula	C ₄₅ H ₆₀ N ₃ Ni ₃ P ₃	C ₆₃ H ₄₈ N ₃ Ni ₃ P ₃
Molecular weight	912.00	1116.08
Space group	P6 ₃	C2/c
T (K)	149.9	150.0
V (Å³)	2384.3(7)	10233.7(13)
a (Å)	15.101(2)	36.111(3)
b (Å)	15.101(2)	16.4583(11)
c (Å)	12.0727(17)	19.2649(15)
α (°)	90	90
β (°)	90	116.644(3)
γ (°)	120	90
Z	2	8
ρ (g·cm⁻³)	1.270	1.449
F (000)	960.0	4608.0
θ_{max}	25.68	27.518
Reflections measured	24516	147294
Unique data	2997	11755
R_{int}	0.1513	0.0782
wR₂	0.0995	0.0728
R₁	0.0489	0.0326
GoF	0.901	1.019

5.4.4. General procedure for the reduction of iron complexes



KC_8 (27 mg, 0.2 mmol, 2 equiv.) was added to a cold solution of iron complex (0.1 mmol, 1 equiv.) in THF (6 mL). The mixture was kept at $-38\text{ }^\circ\text{C}$ overnight without stirring. Colour changed to deep dark brown mixture. After filtration, crude mixture was allowed to crystallized through different systems.

Titre : Synthèses et études de complexes de cobalt avec des ligands bidentes et leurs applications en catalyse

Mots clés : Cobalt, Complexes, Catalyse, Ligands bidentes, Hydrosilylation, Couplage Croisé

Résumé : Ces travaux de recherches ont permis de mettre en avant la versatilité des applications catalytiques d'un métal de transition non noble : le cobalt. Le premier chapitre décrit la préparation de composés organozinciques d'alkyles par une méthode d'insertion directe catalysée au cobalt. Cette méthodologie emploie des conditions douces, rendant cette procédure directe et simple d'utilisation tout en permettant un élargissement des groupements fonctionnels tolérés. Ces dérivées organozinciques d'alkyles ont ensuite été employés dans un couplage croisé C(sp²)-C(sp³) de type Negishi catalysé au palladium, avec une variété de dérivés de bromures d'aryles fonctionnalisés. Le second chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de deux séries de complexes de cobalt portant des ligands bidentes *P,N*. L'étude de la réactivité de ces complexes a ensuite été réalisée dans les réactions de couplages croisés réducteurs et dans des réactions d'hydrofonctionnalisation, montrant que ces complexes étaient catalytiquement actifs dans l'hydrosilylation de carbonyles. Une étude plus

approfondie de cette réaction catalytique a été examinée dans le chapitre 3 et a permis de développer des conditions réactionnelles employant une quantité stœchiométrique de réactifs respectant ainsi le principe d'économie d'atome. La faible charge catalytique, combinée à l'emploi de ce métal de transition non noble permet à cette méthodologie de mettre en évidence les aspects d'une chimie plus éco-responsable. Afin de mieux comprendre les processus mis en jeux dans cette réaction d'hydrosilylation, une étude mécanistique a été réalisée montrant que l'étape clé du mécanisme correspondait à une métathèse de liaison σ . Enfin, le dernier chapitre concerne la synthèse et la caractérisation de complexes de nickel et de fer. L'étude de la réduction de ces différents complexes a ensuite été réalisée dans le but de comparer leur réactivité. La diversité des réactivités observées en fonction de la nature du métal employé montre le potentiel d'applications en catalyse de ces complexes de métaux de transition non nobles.

Title : Syntheses and studies of cobalt complexes bearing bidentate ligands and their applications in catalysis

Keywords : Cobalt, Complexes, Catalysis, Bidentate ligands, Hydrosilylation, Cross-coupling

Abstract : This research project has highlighted the versatility of catalytic applications of a non-noble transition metal: cobalt. The first chapter describes the preparation of alkylzinc compounds using cobalt catalysis through a direct insertion method. This straightforward methodology is performed under mild conditions, opening the way to an easy and accessible procedure. A wide range of functional groups on alkyl bromides was well tolerated leading to the corresponding alkylzinc compounds. These alkylzinc derivatives were then directly coupled in a palladium-catalyzed C(sp²)-C(sp³) Negishi type cross-coupling with a variety of functionalized aryl bromides. The second chapter is dedicated to the synthesis and characterization of two series of cobalt complexes bearing *P,N* bidentate ligands. The reactivity of these complexes was then studied in reductive cross-coupling reactions and hydrofunctionalization reactions. These complexes were shown to be catalytically active

in the hydrosilylation of carbonyles. This reaction has been studied more thoroughly in chapter 3 where a reaction using stoichiometric quantity of reagents has been developed following the principles of atom economy. The low catalytic loading combined to the use of this non-noble transition metal applied in this methodology highlighted some aspects of a more eco-responsible chemistry. In order to understand the mechanism of this hydrosilylation reaction, a mechanistic study was performed, demonstrating that a σ bond metathesis was involved in the catalytic cycle. Finally, the last chapter relates to the synthesis and characterization of nickel and iron complexes. The study of the reduction of these different complexes was then performed in order to compare their reactivity. The various reactivities observed, depending on the metal, exhibit the applicability in catalysis for these non-noble transition metal complexes.