

UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



UFR Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET INGENIERIE

Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Organométallique, Synthèse Organique et Catalyse

HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE ET SES DERIVES : APPLICATION EN CATALYSE AVEC DES METAUX ABONDANTS (Fe, Mn)

Présentée et soutenue par :

Daouda NDIAYE

Thèse soutenue publiquement le 20/03/2021 devant le jury composé de :

Président	M. Matar SECK	Professeur titulaire UCAD
Rapporteurs	M. Issa SAMB	Maître de Conférences CAMES UADB
	M. Chérif BALDE	Professeur titulaire UASZ
	M. El Hadji Alioune FALL	Maître de Conférences CAMES UCAD
Examineurs	M. Abdoulaye GASSAMA	Professeur titulaire UASZ
	M. Farba Bouyagui TAMBOURA	Professeur titulaire UADB
Directeur de thèse	M. Mbaye Diagne MBAYE	Maître de Conférences CAMES UASZ
Co-directeur	M. Jean-Luc RENAUD	Professeur Emérite Université de Caen-France

DEDICACES.

Je dédie ce mémoire,

A mes frères et sœurs qui m'ont soutenu moralement et financièrement

A mes tantes et à mes oncles,

A mes cousins et cousines

A mes amis et proches,

A mes parents qui ont tout fait pour moi depuis mon tendre enfance. Ils m'ont éduqué et soutenu depuis toujours. C'est grâce à eux et par l'aide du tout puissant que tout ça est possible.

REMERCIEMENTS.

Je tiens d'abord à remercier le Président Pr Matar SECK d'avoir accepté de présider ce jury et de juger ce travail, les rapporteurs Dr Issa SAMB, Dr El Hadji Alioune FALL et le Pr Chérif BALDE de m'accorder ce privilège d'examiner ces travaux ainsi que les examinateurs le Pr Abdoulaye GASSAMA et le Pr. Farba Bouyagui TAMBOURA.

Je remercie ensuite la coopération française qui a rendu possible ces travaux de thèse en m'octroyant une bourse d'une durée de 12 mois. Sans elle, ces travaux seraient plus difficiles à réaliser.

Je voudrais remercier l'Université de Caen-Normandie particulièrement mon laboratoire d'accueil, le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique et tous les gens qui y travaillent pour leur disponibilité et pour leur sympathie particulièrement le groupe de Jean-Luc Renaud en la personne de Sébastien Coufourier qui m'a beaucoup aidé, Alexi, David, Abdoul, Léo et mon binôme Charlotte Seck.

Je remercie le professeur Jean-Luc Renaud de nous avoir fait confiance de travailler à ses côtés. C'est grâce à lui que nous avons pu tenir la baraque. Nous ne le remercions jamais assez de sa disponibilité, de sa gentillesse et de sa façon d'appréhender les choses scientifiquement, de sa pédagogie en résumé.

J'exprime mes sincères remerciements à mon encadreur Dr Mbaye Diagne MBAYE de la confiance qu'il m'a accordée pour ces travaux de thèse, toujours disponible, prêt à discuter avec une simplicité exemplaire. Je ne vous remercierai jamais assez.

Je remercie tous les enseignants du laboratoire de Physique et Chimie des matériaux de leur disponibilité particulièrement ceux du département de chimie.

J'exprime mes remerciements à tous les enseignants qui ont participé à ma formation.

Je remercie tous les docteurs et doctorants du LCPM, particulièrement ceux du département de chimie de leur disponibilité et de leur sens de partage.

Je remercie enfin ma famille, mes amis et mes proches pour leur soutien indéfectible qui a marqué mon cursus ainsi que Monsieur Ibrahima GAYE qui a apporté des correctives sur ce document.

LISTE DES SCHEMAS.

Schéma 1 : Réduction chimio-sélective d'aldéhydes et réaction d'amination réductrice dans un solvant organique.	6
Schéma 2 : Réduction chimio-sélective de liaisons polarisées des cétones α, β – insaturées. .	6
Schéma 3 : Réduction chimio-sélective d'aldéhydes et réaction d'amination réductrice par un complexe de fer hydrosoluble.	6
Schéma 4 : Mécanisme proposé par Zhou pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.	12
Schéma 5 : Cycle catalytique plausible pour l'hydrogénation par transfert du dioxyde de carbone catalysé par le complexe Ir12	13
Schéma 6 : Cycle catalytique proposé par Sanford pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone par le complexe de ruthénium Ru9	16
Schéma 7 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique en présence de Ru16 .	19
Schéma 8 : Cycle catalytique de Nicholas pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.	21
Schéma 9 : Cycle catalytique proposé par Beller pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone catalysé par Fe1	24
Schéma 10 : Mécanisme proposé par Milstein pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.	26
Schéma 11 : Mécanisme proposé par Milstein pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.	27
Schéma 12 : Mécanisme proposé par Gonsalvi pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate avec le complexe Fe9	28
Schéma 13 : Mécanisme développé par Linehan pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate avec le complexe Co3	31
Schéma 14 : Mécanisme proposé par Watari et Ikariya pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.	33
Schéma 15 : Divers groupements fonctionnels qui peuvent être dérivés du DMF.	43
Schéma 16 : Méthodes de production de formamide.	44
Schéma 17 : Réactions de formation de formamides à partir du dioxyde de carbone.	44
Schéma 18 : <i>N</i> -formylation de Zhang avec un complexe d'Iridium.	45
Schéma 19 : Mécanisme proposé pour la <i>N</i> -Formylation d'amine.	45
Schéma 20 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamide.	46
Schéma 21 : Synthèse de formanilide à partir de l'aniline par hydrogénation du dioxyde de carbone.	47

Schéma 22 : Formylation de Ding et <i>coll.</i>	47
Schéma 23 : Réaction de formylation de Jayarathne.....	48
Schéma 24 : Réaction de formylation des amines de Milstein.....	48
Schéma 25 : Mécanisme proposé par Milstein pour la <i>N</i> -formylation catalysée par Co7	49
Schéma 26 : Premier exemple de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.....	52
Schéma 27 : Conversion complexe cascade du dioxyde de carbone en méthanol par Ru27 , B-2 et Ru28	53
Schéma 28 : Structure des complexes de ruthénium de Milstein pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.....	54
Schéma 29 : Mécanisme d'hydrogénation homogène du carbonate de diméthyle et du formiate de méthyle en méthanol catalysée par le catalyseur Ru29	55
Schéma 30 : Réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol utilisant un acide.....	55
Schéma 31 : Hydrogénation de carbones cycliques en méthanol en présence d'un complexe de ruthénium.....	56
Schéma 32 : Mécanisme de l'hydrogénation de carbonate cyclique <i>via</i> le complexe pince Ru13 de Ruthénium.....	57
Schéma 33 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol décrite par Sanford <i>via</i> une réaction tandem en présence du complexe de ruthénium Ru14	58
Schéma 34 : Séquence réactionnelle pour la capture et l'hydrogénation <i>in situ</i> du dioxyde de carbone en méthanol utilisant une polyamine avec le complexe de ruthénium Ru14	59
Schéma 35 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol <i>via</i> formamides par des complexes de ruthénium à ligands non pincés.....	61
Schéma 36 : Hydrogénation séquentielle du dioxyde de carbone en méthanol catalysée par un complexe de manganèse Mn10	62
Schéma 37 : Hydrogénation du carbonate en méthanol catalysé par un complexe de manganèse.....	63
Schéma 38 : Hydrogénation directe du dioxyde de carbone en méthanol de Pombeiro.....	64
Schéma 39 : Réduction du dioxyde de carbone en méthanol en deux étapes catalysée par un complexe de fer Fe18 en présence d'amine.....	65
Schéma 40 : Structure des ligands et des additifs utilisés pour l'hydrogénation directe du dioxyde de carbone en méthanol.....	66
Schéma 41 : Synthèse de la trione et du ligand cyclopentadiènone L13	68
Schéma 42 : Synthèse du complexe de fer Fe20	68

Schéma 43 : Structure du complexe de ruthénium Ru40 et du ligand cyclopentadiènone L14 décrit par Haak.	69
Schéma 44 : Synthèse du complexe de fer C14	69
Schéma 45 : Hydrogénation de liaisons C=X dans l'eau avec un complexe tricarbonyle de fer Fe21	70
Schéma 46 : Rétrosynthèse du ligand L15	70
Schéma 47 : Synthèse des oxamides 1a-d et des dérivés d'éthylènediamine 2a-d correspondants.	71
Schéma 48 : Synthèse des ligands 3a-d et des complexes de fer associés Fe22-25	71
Schéma 49 : Synthèse des complexes cationiques Fe26, Fe27, Fe28, Fe29	72
Schéma 50 : Synthèse des précurseurs oxoacétates 1e-h	72
Schéma 51 : Synthèse des oxamides 2e-h et des dérivés d'éthylènediamine 3e-h	73
Schéma 52 : Synthèse des ligands 4a-d et des complexes de fer associés 5a-d	73
Schéma 53 : Synthèse des complexes monocationiques 6a-d	74
Schéma 54 : Synthèse du ligand pinces L16	75
Schéma 55 : Complexation du ligand avec le bromopentacarbonyle de manganèse.	75
Schéma 56 : Formation du complexe binucléaire de manganèse Mn19	76
Schéma 57 : Méthode de Réger pour la synthèse du ligand scorpionate.	77
Schéma 58 : Complexation du ligand scorpionate L17 avec le bromopentacarbonyle de manganèse.	78
Schéma 59 : Schéma rétro-synthétique pour l'obtention du ligand pyrazole.	78
Schéma 60 : Synthèse du ligand 1-(β -chloroéthyl)pyrazole (9).	79
Schéma 61 : Synthèse du composé 10	79
Schéma 62 : Synthèse du ligand diazole L18	79
Schéma 63 : Complexation du ligand L18 avec le pentacarbonyle de manganèse.	79
Schéma 64 : Hydrogénation du bicarbonate de sodium et du dioxyde de carbone par le complexe de fer Fe30	117
Schéma 65 : Hydrogénation du bicarbonate catalysée par un complexe de fer Fe20	118
Schéma 66 : Formation du sel de bicarbonate par réaction du DBU avec le CO ₂ en présence d'eau.	119
Schéma 67 : Synthèse du complexe tricarbonyle de ruthénium Ru37 et son évaluation pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone.	121
Schéma 68 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate avec le complexe Fe20	122

Schéma 69 : Réduction d'aldéhydes en alcool par réaction de transfert d'hydrogène avec le complexe d'iridium Ir19	132
Schéma 70 : Réduction de composés carbonylés par transfert d'hydrogène avec un complexe de fer.....	133
Schéma 71 : Réduction sélective d'aldéhydes par transfert d'hydrogène avec un système Fe(BF ₄) ₂ /PP ₃ en présence d'acide formique décrit par le groupe de Beller.....	133
Schéma 72 : Synthèse du complexe cationique Fe20a et application en hydrogénation du dioxyde de carbone.....	134
Schéma 73 : Etendue de la réaction.....	136
Schéma 74 : Etude de la chimio-sélectivité de la réaction.....	137
Schéma 75 : Mécanisme proposé pour la réduction d'aldéhyde par transfert d'hydrogène en présence de formiate avec le complexe de fer Fe20	138
Schéma 76 : Premier exemple d'amination réductrice décrit avec un système au fer.....	139
Schéma 77 : Réaction d'amination réductrice décrite par Beller avec des dérivés de l'aniline.....	139
Schéma 78 : Amination réductrice par hydrogénation avec des complexes de fer de type « Knolker » décrite par notre groupe.....	140
Schéma 79 : Réaction d'amination réductrice par transfert d'hydrogène avec le formiate de potassium en présence du complexe de fer Fe20	142
Schéma 80 : Composés pharmaceutiquement actives qui contenaient le squelette cétone α, β – insaturée avant réduction.....	144
Schéma 81 : Réduction chimio-sélective des cétones α, β – insaturées par un complexe de rhodium.....	144
Schéma 82 : Réduction chimio-sélective des cétones α, β – insaturées de Ding.....	145
Schéma 83 : Réduction sélective des cétones aromatiques et aliphatiques des α, β - insaturées.....	145
Schéma 84 : Etendue de la réaction des dérivés chalconés en présence du complexe Fe20	147
Schéma 85 : Etendue de la réaction à divers dérivés de benzaldéhydes.....	188
Schéma 86 : Mise en évidence de la chimiosélectivité de la réaction.....	189
Schéma 87 : Amination réductrice avec les aldéhydes aromatiques et aliphatiques.....	191
Schéma 88 : Amination réductrice non observée avec les cétones et les amines.....	192

LISTE DES FIGURES.

Figure 1 : Phénomène d'effet de serre. (Image sur l'effet de serre).....	1
Figure 2 : Exemples d'applications du dioxyde de carbone pour la synthèse de produits organiques.	5
Figure 3 : Cycle de libération et de stockage de dihydrogène à partir de l'acide formique.....	9
Figure 4 : Structure des complexes développés par Himeda pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone ou du bicarbonate en formiate.	10
Figure 5 : Structure des complexes développés par Nozaki pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.	11
Figure 6 : Structure des complexes développés par Peris pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.	11
Figure 7 : Structure du complexe d'iridium de Choudhury.	13
Figure 8 : Structure des complexes de ruthénium développés par Jessop pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone supercritique en acide formique.	14
Figure 9 : Structure du complexe binucléaire de ruthénium Ru7 de Pudephatt pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.	15
Figure 10 : Structure des complexes de ruthénium à ligands PNP pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.	17
Figure 11 : Structure du complexe Ru13 développé par Beller pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium.	17
Figure 12 : Structure des complexes de ruthénium de Olah et Prakash pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formate.	18
Figure 13 : Structure des complexes évalués par Achard pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone avec le DMSO.	19
Figure 14 : Structure des ligands utilisés par Leitner pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.	20
Figure 15 : Structure des complexes de manganèse développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.....	22
Figure 16 : Structure des complexes de manganèse utilisés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.	23
Figure 17 : Structure des complexes à ligands phosphorés de Beller pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium en formiate.	24

Figure 18 : Structure des ligands utilisés et des complexes de fer développés par Gonsalvi pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium en formiate.....	25
Figure 19 : Structure des complexes de fer développé par Gonsalvi pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium.....	28
Figure 20 : Structure des complexes à ligands PNP développés par Hazari et Bernskoetter pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.	29
Figure 21 : Structure des complexes de cobalts développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium en formiate et de la base de verkade.	30
Figure 22 : Structure du complexe de Nickel de Linehan et <i>al.</i> pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.	34
Figure 23 : Structures des complexes développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.....	34
Figure 24 : Structure du complexe Ni² et du ligand tétradentate NP₃ utilisée pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.....	35
Figure 25 : Hydrogénation du dioxyde de carbone de Hu sans métaux de transition.....	35
Figure 26 : Structure des complexes d'iridium pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l'eau.	37
Figure 27 : Structure des complexes d'iridium développés par Himeda pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l'eau.	37
Figure 28 : Structure du complexe d'iridium développé par Li et coll. pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l'eau sans base.	38
Figure 29 : Structure des complexes utilisés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique sans base dans l'eau.....	39
Figure 30 : Structure des complexes de ruthénium testés pour l'hydrogénation du bicarbonate.	39
Figure 31 : Structure des complexes de ruthénium pour l'hydrogénation du dioxyde de carbonate et du bicarbonate de sodium en formiate.	40
Figure 32 : Structure du ligand TPPTS utilisé par Leitner pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.	41
Figure 33 : Quelques exemples d'applications du méthanol.	50
Figure 34 : Structure des supports solides d'amines utilisés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol avec le complexe de ruthénium Ru14	60
Figure 35 : Structure du complexe de ruthénium Ru39 pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.....	61

Figure 36 : Structure des complexes de manganèse à ligand PNN Mn13 et Mn14 pour l'hydrogénation des carbonates organiques cycliques en méthanol.....	63
Figure 37 : Structure cristallographique du complexe Mn18	76
Figure 38 : Structure cristallographique du complexe de manganèse Mn19	77
Figure 39 : Structure cristallographique du complexe de manganèse Mn20	78
Figure 40 : Structure cristallographique du complexe de manganèse Mn21	80
Figure 41 : Structure des complexes de fer développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.	116
Figure 42 : Structure des complexes hydrosolubles de fer Fe26 , Fe27 , Fe28 et Fe29	123
Figure 44 : Structure des complexes hydrosolubles de fer Fe26 et Fe27	187

LISTE DES TABLEAUX.

Tableau I : Mesures de distances des complexes de manganèse Mn18-Mn21a	81
Tableau II : Essais d'hydrogénation du dioxyde de carbone catalysée par Fe20	118
Tableau III : Optimisation des paramètres d'hydrogénation du dioxyde de carbone.	120
Tableau IV : Variation de la charge catalytique.	120
Tableau V : Hydrogénation du dioxyde de carbone dans l'eau avec les complexes de fer à ligand monocationique.	123
Tableau VI : Hydrogénation des carbonates dans l'eau.	124
Tableau VII : Résultats des réactions de formation de formamides catalysées par Fe20	125
Tableau VIII : Optimisation des conditions de réaction de la formation de formamide.....	126
Tableau IX : Optimisation des conditions réactionnelles.	134
Tableau X : Mise au point des conditions d'amination réductrice par transfert d'hydrogène avec l'acide formique dans l'éthanol.....	141
Tableau XI : Optimisation des conditions de réduction chimio-sélective des dérivés chalconés	146
Tableau XII : Optimisation des divers donneurs d'hydrures.....	185
Tableau XIII : Mise au point des conditions de réduction d'aldéhydes par transfert d'hydrogène avec des dérivés de l'acide formique dans l'eau.	186
Tableau XIV : Mise au point des conditions d'amination réductrice par transfert d'hydrogène avec les formiates dans l'eau.....	190
Tableau XV : tests de recyclage du complexe de fer Fe27	192

ABREVIATIONS ET ACRONYMES.

A	acac	Acétylacétonate
	ACN	Acétonitrile
	AcOEt	Acétate d'éthyle
	atm	Atmosphère
B	BCF	Tris(pentafluorophényl)borane
	BH ₄	Tétrahydroborate
	BF ₄	Trifluoroborate
	BPh ₄	Tétraphényle borate
C	CH ₄	Méthane
	CH ₃ COOH	Acide acétique
	CH ₃ CO ₂ Na	Acétate de sodium
	CH ₃ OH	Méthanol
	CF ₃ CH ₂ OH	Trifluoroéthanol
	C ₆ F ₅ OH	Pentafluorophénol
	CH ₃ CN	Acétonitrile
	Co	Cobalt
	CO ₂	Dioxyde de carbone
	cod	Cyclooctadiène
	Cp [*]	1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle.
	Cs ₂ CO ₃	Carbonate de césium
	Cu	Cuivre
	D	DBU
dcpb		1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)butane
dcpe		1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)éthane
dhpt		4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline
dhbp		4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine
DMAc		N,N-Diméthylacétamide
DMC		Carbonate de diméthyle
DMF		N, N-Diméthylformamide
dmpe		1,2 Bis(diméthylphosphino)éthane
dppb		1,4-(diphénylphosphino)-butane
dppe		1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

	dppm	1,1-bis(diphénylphosphino)méthane
	dpoe	1,2-bis(diphénylphosphinito)éthane
	DRX	Diffraction des rayons X
E	EtOH	Ethanol
	Et ₃ N	Triéthylamine
F	Fe	Fer
G	Ga	Gallium
	GIEC	Groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat
	GT	Milliard de tonnes
H	h	Heure
	H ₂	Dihydrogène
	HCO ₂ H	Acide formique
	HCO ₂ K	Formiate de potassium
	HCO ₂ Na	Formiate de sodium
	HCO ₂ NH ₄	Formiate d'ammonium
	HCl	Acide chlorhydrique
	hfacac	Hexafluoroacétylacétonate
	HNTf ₂	bis(trifluorométhane)sulfimide
I	<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyle
	<i>i</i> PrOH	Isopropanol
	Ir	Iridium
J		
K	KCl	Chlorure de potassium
	K ₂ CO ₃	Carbonate de potassium
	KI	Iodure de potassium
	K ₃ PO ₄	Phosphate de potassium
	KHCO ₃	Hydrogénocarbonate de potassium
	KOH	Hydroxyde de potassium
	KOTf	Triflate de potassium
L	L	1,2-[bis(diméthoxypropyl)phosphino]éthane
	L1	2, 2'-bi-1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidine
	L2	1,5-diphényl-3,7-bis(diphénylphosphino)-propyl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane
	L3	1,1,1-tris-(diphénylphosphinométhyl)éthane

	LiAlH ₄	Tétrahydroaluminate de lithium
	LiBF ₄	Tétrafluoroborate de lithium
	LiCl	Chlorure de lithium
	LiOTf	Trifluorométhanesulfonate de lithium
M	M	Molaire
	Me ₃ NO	Oxyde de triméthylamine
	MgSO ₄	Sulfate de magnésium
	Mn	Manganèse
	Mn(CO) ₅ Br	Bromure de pentacarbonyle manganèse
	<i>m</i> TPPMS	3-Diphénylphosphinobenzènesulfonate
N	Na	Sodium
	NaBH ₄	Tétrahydruoborate de sodium
	n-BuOH	n-Butanol
	Na ₂ CO ₃	Carbonate de sodium
	NaH	Hydruure de sodium
	NaHCO ₃	Bicarbonate de sodium
	NaOEt	Ethanolate de sodium
	NaOTf	Trifluorométhanesulfonate de sodium
	NHC	Carbène N-hétérocyclique
	NHMe ₂	Diméthylamine
	Ni	Nickel
	nbd	Norbornadiène
	NH ₃ BH ₃	Borazane
	NP ₃	Tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]amine
	NMP	N-méthylpyrrolidone
	N ₂ O	Oxyde nitreux
	Nz	Pyrazine
O	O ₃	Ozone
	OAc	Acétate
	OTf	Triflate
P	P ₄	tris(2-diphénylphosphino)phényl)phosphine
	P ₅	1,1,4,7,10,10-hexaphényl-1,4,7,10-tétraphosphadécane
	Pd	Palladium

	PEHA	Pentaéthylènehexamine
	pH	Potentiel hydrogène
	Ph	Phényle
	PF ₆	Hexafluorophosphate
	PMe ₃	Triméthylphosphine
	PMe ₂ Ph	Diméthylphénylphosphine
	PPh ₃	Triphénylphosphine
	PNN	6-(di-ter-butylphosphinométhylène)-2- <i>N, N</i> -diéthylaminométhyl)-1,6-dihydropyridine
	PTA	1,3,7-triaza-7-phosphaadamantane
	PtBu ₃	Tri-ter-butylphosphine
Q		
R	rac	Racémique
	Rh	Rhodium
	RMN	Résonance magnétique nucléaire
	Ru	Ruthénium
S	scCO ₂	Dioxyde de carbone supercritique
T	t.a.	Température ambiante
	tBu	tert-butyle
	tBuOK	tert-butanolate de potassium
	TFA	Acide trifluoroacétique
	thbpym	4,4',6,6'-tétrahydroxy-2,2'-bipyrimidine
	THF	Tétrahydrofurane
	TMG	1,1,3,3-Tétraméthylguanidine
	tBuTMG	tert-butyl-1,1,3,3-Tétraméthylguanidine
	TMM	triméthylèneméthane
	TPPMS	Diphénylphosphinobenzènesulfonate
	TPPTS	tris(<i>m</i> -sulfonatophényl)phosphine
	TOF	Fréquence de rotation (Turn-Over Frequency)
	TON	Nombre de rotation (Turn-Over Number)
	Tp	Hydrotris(pyrazolyl)borate
	TPPMS	<i>mé</i> ta-mono- sulphonated triphenylphosphine
	TPPTS	tris(3-sulfonatophényl)phosphine
	Tripos	1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane

U	TsEN	N-(p-toluènesulfonyl)-1,2-éthylènediamine
V	Vkd	2,8,9-triisopropyl-2,5,8,9-tétraza-1-phosphabicyclo[3,3,3]undécane
W		
X		
Y		
Z		

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.

PUBLICATIONS :

- 1) Détermination structurale de triterpenoides isolés des feuilles de *Combretum glutinosum* **Perr. Ex DC** (Combretaceae). **Daouda NDIAYE**, Mbaye Diagne MBAYE, Abdoulaye GASSAMA, Catherine LAVAUD et Serge PILARD / *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11(1): 488-498, 2017.
- 2) Analgesic and Anti-inflammatory Activities of Triterpenoid Molecules Isolated from the Leaves of *Combretum glutinosum* **Perr. Ex DC** (Combretaceae). Madièye Sene, **Daouda Ndiaye**, Abdoulaye Gassama, Firmin Sylva Barboza, Mbaye Diagne Mbaye and S. Y. Guata Yoro. 19(4): 1-8, 2018; Article no.JAMPS.47460 DOI: 10.9734/JAMPS/2018/v19i430096.
- 3) Cyclopentadienone Iron Tricarbonyl Complexes-Catalyzed Hydrogen Transfer in Water. **Daouda Ndiaye**, Sébastien Coufourier, Mbaye Diagne Mbaye, Sylvain Gaillard and Jean-Luc Renaud. *Molecules* 2020, 25, 421; doi:10.3390/molecules25020421.
- 4) Iron-Catalyzed Chemoselective Transfer Hydrogenation. Sébastien Coufourier, **Daouda Ndiaye**, Quentin Gaignard Gaillard, Mbaye Diagne Mbaye, Sylvain Gaillard, Jean-Luc Renaud. *Tetrahedron*, 2021, soumis.

COMMUNICATION :

- 1) Détermination structurale de triterpenoides isolés des feuilles de *Combretum glutinosum* **Perr. Ex DC** (Combretaceae). **Daouda NDIAYE**, Mbaye Diagne MBAYE, Abdoulaye GASSAMA, Catherine LAVAUD et Serge PILARD / *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11(1): 488-498, 2017., 18èmes Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM, 8 au 11 août 2017 à Dakar, Sénégal.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE. 8

I – Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.....	8
I.1 – Généralités sur l’acide formique.....	8
I.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes de métaux nobles.	9
I.2.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes d’iridium.	10
I.2.2 – Hydrogenation du dioxyde de carbone par les complexes de ruthénium.	14
I.2.3 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes de rhodium.	20
I.3 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes de métaux non nobles. ..	21
I.3.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les compexes de manganèse.	21
I.3.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes de fer.	23
I.3.3 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes de cobalt.	29
I.3.4 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes de cuivre.....	32
I.3.5 – Hydrogénation du dioxyde de carbone par les complexes de nickel.	33
I.4 – Hydrogénation du dioxyde de carbone sans métaux de transition.	35
I.5 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l’eau.....	36
I.5.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l’eau avec les complexes de métaux nobles.....	36
I.5.1.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l’eau avec les complexes d’iridium.	36
I.5.1.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l’eau avec les complexes de ruthénium.....	38
I.5.1.3 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l’eau avec les complexes de rhodium.....	41

II – Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamides.	42
II.1.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamides avec les métaux nobles.	44
II.1.1.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamides avec les complexes d’iridium.	44
II.1.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamides avec les complexes de ruthénium.	46
II.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamides avec les métaux abondants.	47
II.2.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamides avec les complexes de fer.	47
II.2.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamides avec les complexes de cobalt.	48
III – Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.	50
III.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol par des métaux nobles.	51
III.1.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol avec les complexes de ruthénium.	51
III.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol par des métaux abondants....	62
III.2.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol par les complexes de manganèse.	62
III.2.2 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol avec les complexes de fer.	64
III.2.3 – Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol avec les complexes de cobalt.	65

CHAPITRE II – SYNTHÈSE DES COMPLEXES POUR L'HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE ET DES CARBONATES. 68

- II.1 – Synthèse du complexe de fer tricarbonyle neutre **Fe20**. 68
- II.2 – Synthèse des complexes tricarbonyles de fer hydrosolubles **Fe26**, **Fe27**, **Fe28** et **Fe29**. 69
- II.3 – Synthèse de complexes de manganèse pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone. 74
 - II.3.1 – Complexes de manganèse à ligand pince 2,6-bis(5-ter-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine. 74
 - II.3.2 – Complexe de manganèse à ligand scorpionate tris(1-pyrazolyl)méthane. 77
 - II.3.3 – Complexe de manganèse à ligand 1-(2-aminoéthyl) pyrazole. 78

CHAPITRE II – PARTIE EXPERIMENTALE. 83

CHAPITRE III – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LE COMPLEXE DE FER **FE20**. 116

- III.1 – Etat de l'art. 116
- III.2 – Applications antérieures avec le complexe **Fe20**. 117
- III.3 – Hydrogénation du dioxyde de carbone avec le complexe de fer **Fe20**. 118
- III.4 – Hydrogénation des dérivés carboniques dans l'eau. 123
 - III.4.1 – Hydrogénation du dioxyde de carbone. 123
 - III.4.2 – Hydrogénation des carbonates. 124
- III.5 – Synthèse de formamide par réaction d'hydrogénation du CO₂ avec le complexe de fer **Fe20**. 125
- III.6 – Synthèse de formamides par réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone avec les complexes de manganèse. 126

CHAPITRE III – PARTIE EXPERIMENTALE.....129

**CHAPITRE IV – UTILISATION DE L’ACIDE FORMIQUE
PAR LA REACTION DE REDUCTION DE LIAISONS
POLARISEES PAR TRANSFERT D’HYDROGENE AVEC LE
COMPLEXE DE FER Fe²⁺.131**

IV.1 – Réduction chimiosélective d’aldéhydes par réaction de transfert d’hydrogène dans un solvant organique.	131
IV.1.1 – Etat de l’art.	131
IV.1.2 – Résultats et discussion.	133
IV.2 – Amination réductrice par transfert d’hydrogène dans un solvant organique.....	138
IV.2.1 – Etat de l’art.	138
IV.2.2 – Mise au point de la réaction d’amination réductrice par transfert d’hydrogène dans un solvant organique.	140
IV.3 – Réduction de liaisons polarisées des composés α, β – insaturés.	143
IV.3.1 – Etat de l’art.	143
IV.3.2 – Réduction des dérivés chalconés par un complexe de fer dans un solvant organique.	145

CHAPITRE IV – PARTIE EXPERIMENTALE.....150

**CHAPITRE V – TRANSFERT D’HYDROGENE CATALYSE
PAR DES COMPLEXES HYDROSOLUBLES.185**

V.1 – Réduction d’aldéhydes par transfert d’hydrogène dans l’eau avec les complexes hydrosolubles.	185
V.2 – Amination réductrice par réaction de transfert d’hydrogène dans l’eau avec les complexes hydrosolubles.	189

CHAPITRE V – PARTIE EXPERIMENTALE194

CONCLUSION GENERALE.....209

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La terre est comme un filtre par rapport à la chaleur reçue du soleil. Elle emmagasine cette chaleur et la réémet à sa surface. Cette chaleur réémise est produite par l'absorption des rayons solaires par un gaz appelé « **gaz à effet de serre** ». Ces gaz absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et les redistribuent sous forme de radiations dans l'atmosphère. Ce phénomène est appelé « effet de serre » (Figure 1). Il est un processus naturel résultant de l'influence de l'atmosphère sur les différents flux thermiques contribuant aux températures du sol d'une planète. L'augmentation de la concentration des radiations dans l'atmosphère est l'un des facteurs stabilisateurs de la température terrestre.



Figure 1 : Phénomène d'effet de serre. (Image sur l'effet de serre)

D'après le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), les principaux gaz à effet de serre sont : la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO₂) qui fait l'objet de ces travaux, l'ozone (O₃), le méthane (CH₄), l'oxyde nitreux ou protoxyde d'azote (N₂O), les halocarbones lourds et l'hexafluorure de soufre.[1]

Le CO₂ est le 4^{ème} composé le plus abondant dans l'atmosphère après le diazote, le dioxygène et l'argon. Aujourd'hui montré du doigt pour son impact sur le climat, il est néanmoins indispensable pour l'équilibre de la biosphère. En effet, la biomasse consomme 445 Gt par an de CO₂ par photosynthèse pour sa croissance et sa survie et 338 Gt(CO₂).an⁻¹ sont dissout dans les océans. La biosphère réémet ensuite 770 Gt(CO₂).an⁻¹ par respiration ou par

combustion. Le bilan de CO₂ lié à la biosphère est ainsi équilibré et même légèrement négatif.[2], [3]

La plupart des scientifiques ont admis être d'accord sur le fait que les émissions anthropiques excessives de CO₂ soient le premier principal vecteur contributeur au réchauffement climatique et au phénomène de changement climatique associé.[4] Le dioxyde de carbone est émis par l'activité de l'homme sur terre par la combustion des ressources non renouvelables : charbon, pétrole, gaz. Ces ressources ne sont pas renouvelables car il faut plusieurs milliards d'années pour les générer et le dioxyde de carbone augmente graduellement à l'échelle terrestre. La 2^{ème} cause d'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère est l'impact de l'homme sur l'équilibre de la biosphère par déforestation. Ces deux facteurs ont mené à l'augmentation exponentielle du CO₂ dans l'atmosphère pour passer de 320 ppm en 1962 à plus de 400 ppm en 2015. Cette augmentation du CO₂ à l'échelle terrestre entraîne une augmentation de la température terrestre, ce qui lui a valu le titre du principal acteur du réchauffement climatique : il est responsable de plus de 60 % du forçage radiatif (différence d'énergie émise et reçue par un système), loin devant le méthane, les oxydes d'azote et les hydrocarbures halogénés. Les conséquences connues du réchauffement climatique sont : l'augmentation du niveau des océans et acidification, la fonte des glaces, l'augmentation des anomalies provoquées par la température. [5]

C'est à cet effet que le GIEC prévoit une augmentation de la température globale de 4,8 °C pour le prochain siècle. Les conséquences sont la plupart négatives avec des coûts environnementaux, sociétaux et économiques importants. Cependant, malgré la situation désastreuse et les prévisions inquiétantes, environ 80 % de notre consommation d'énergie provient toujours de la combustion de combustibles fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole), entraînant l'émission de plus de 35 milliards de tonnes métriques de CO₂ dans l'environnement rien qu'en 2015. Alors que la population humaine mondiale devrait passer de 7,3 milliards aujourd'hui à 9,7 milliards en 2050 et 11,2 milliards en 2100, parallèlement à l'augmentation du niveau de vie, une demande énergétique mondiale en constante augmentation semble inévitable. [4]

L'activité humaine génère chaque année 35 GT de CO₂ dans l'atmosphère et il existe clairement un écart considérable entre la quantité de CO₂ produite et la quantité consommée.[6] Pour faire face à cette crise environnementale, la chimie s'est engagée à faire face aux défis du

monde moderne et plusieurs solutions sont actuellement proposées et en cours de développement.

Les solutions pour limiter les émissions du CO₂

Les émissions de CO₂ sont à la fois d'origine naturelle et anthropique (issues des activités humaines). Ces émissions sont soit diffusées (nombreuses sources peu concentrées), soit concentrées.[7] Aujourd'hui trois leviers sont proposés pour tenter de réduire au maximum l'émission du dioxyde de carbone :

- Agir en amont en augmentant l'efficacité énergétique des procédés ou en substituant les combustibles par des combustibles moins carbonés.

- Agir en aval en captant le CO₂ des fumées de combustion puis en le stockant de manière pérenne grâce à la technologie de **Captage et de Stockage géologique du CO₂** (CSC ou CCS en anglais). On estime qu'à l'horizon 2030, il serait possible de stocker 4 GT de CO₂ par an dans le monde (sur les 30 GT émis), ce qui représente 13 % de ces émissions.[8] Cette technique consiste à capturer le dioxyde de carbone à partir de diverses sources émettrices (centrales électriques, installations industrielles), le séparer des autres gaz présents dans les fumées, le compresser pour en diminuer son volume puis le transporter par bateau, pipeline, véhicule ou par canalisation pour l'injecter dans le sous-sol terrestre vers des puits de stockage géologique. Trois techniques de capture de dioxyde de carbone sont principalement connues et utilisées. Il s'agit du captage en **précombustion**, qui consiste à extraire le CO₂ à la source avant combustion ; du captage en **oxycombustion**, qui consiste à injecter de l'oxygène pur comme comburant pendant la combustion des hydrocarbures, du charbon ou encore de la biomasse ; du captage en **post-combustion**, qui consiste à laver les fumées après combustion.

Cependant, ces techniques présentent des risques pour l'écosystème et la biodiversité. Avec ces inconvénients, le troisième levier consiste à capter le dioxyde de carbone et le réutiliser avec ou sans transformation. Cette réutilisation du CO₂, qui s'apparente à du recyclage du carbone, est considérée comme une valorisation quand elle crée de la valeur ajoutée.

Tandis que les émissions de gaz à effet de serre atteignent des niveaux importants, voire alarmants, les combustibles fossiles représentent toujours 80 % de l'énergie mondiale et 95 % de nos matières premières chimiques sont issus de ressources non renouvelables, à savoir les hydrocarbures.[9] Dans ce contexte, l'utilisation de CO₂ comme source de carbone C₁ pour

produire des plateformes chimiques ou comme source de carburant seraient une alternative à la pétrochimie.

La conversion catalytique du dioxyde de carbone a connu un grand essor au cours de la dernière décennie.[10] Les activités de recherche qui découlent de ses progrès peuvent être regroupées en trois domaines principaux selon la nature de la transformation chimique (Figure 2).

D'abord une première possibilité est l'insertion du dioxyde de carbone dans les produits sans réduction formelle de l'état d'oxydation au niveau de l'atome de carbone (Figure 2, gauche). Cette réaction des époxydes avec le dioxyde de carbone est un exemple important de l'insertion ou de l'incorporation entière non réductrice de la molécule de CO₂ dans des produits organiques.[11]–[13] Les carbonates cycliques d'éthylène et de propylène ont été produits à l'échelle de plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an pendant des décennies en utilisant cette transformation. La copolymérisation entièrement alternée des époxydes et du CO₂ a été, et est toujours, une voie étudiée de manière intensive vers des polycarbonates de haut poids moléculaire en tant que nouveaux matériaux polymères.

Ensuite une deuxième possibilité est la réduction totale du dioxyde de carbone en hydrocarbures saturés avec l'élimination des deux atomes d'oxygène (Figure 2, droite). L'hydrogénation complète du CO₂ en méthane est connue sous le nom de réaction de Sabatier et, en tant que telle, est l'une des pierres angulaires du développement historique de la catalyse métallique hétérogène.[14]–[16] Actuellement, le processus est discuté dans le cadre de concepts dits de «power-to-gas» qui convertissent l'énergie électrique provenant de sources d'énergie non fossiles en matériaux de stockage d'énergie chimique. La conversion catalytique de H₂ et de CO₂ en méthane permet d'accéder à l'infrastructure existante pour le stockage, le transport et l'utilisation du gaz naturel.

Enfin une troisième possibilité est la réduction partielle du dioxyde de carbone par le remplacement de la liaison C-O par une liaison -C-H ou d'autres liaisons carbone-hétéroatome (Figure 2, bas). Bien que l'objectif principal de l'hydrogénation complète du dioxyde de carbone soit le stockage intermédiaire de l'électricité non fossile dans les hydrocarbures en tant que vecteurs d'énergie, la combinaison de H₂ et de CO₂ ouvre également la possibilité de la synthèse de molécules fonctionnalisées. Les molécules cibles possibles comprennent les composés C₁ partiellement réduits, l'acide formique, le formaldéhyde et le méthanol, mais les progrès les plus

récents, en particulier, ont démontré que le concept peut être largement étendu à des structures moléculaires plus complexes.[17], [18]

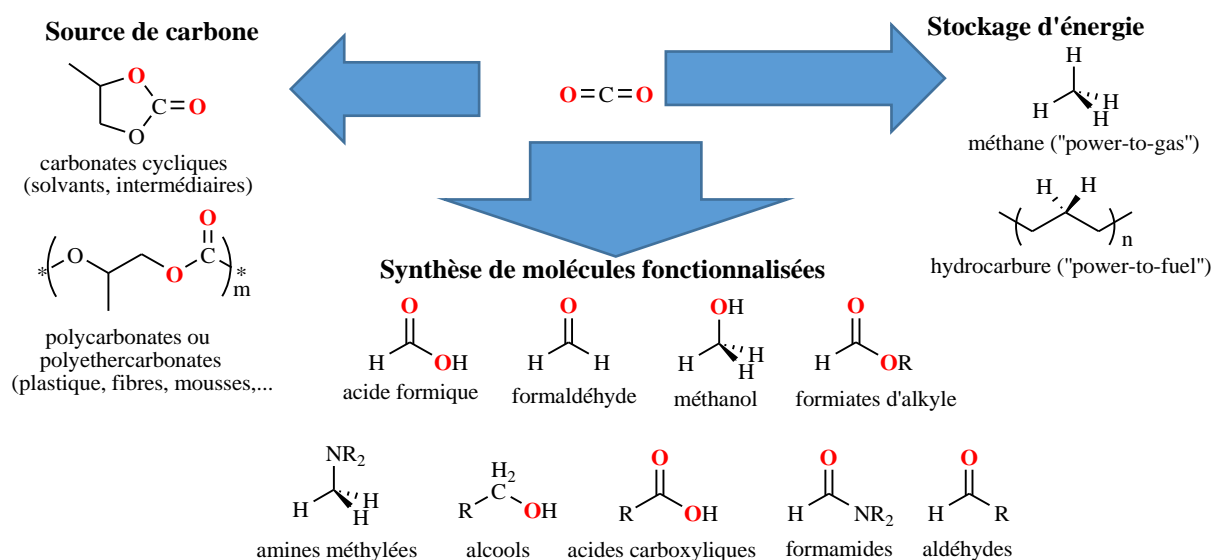


Figure 2 : Exemples d'applications du dioxyde de carbone pour la synthèse de produits organiques.

Deux principales voies sont connues pour la réduction du dioxyde de carbone : la voie chimique et la voie électrochimique.

Les méthodes électrochimiques font principalement intervenir des métaux nobles coûteux, et ne peuvent pas, à notre connaissance, être étendues à la synthèse de précurseurs aminés clés pour l'industrie pharmaceutique et la chimie fine (amines ou amides en particulier).[19]–[21]

Par voie chimique, la méthode la plus couramment utilisée pour la réduction de dérivés carbonylés est encore souvent une réduction en présence de quantités stœchiométriques d'hydrures métalliques (AlLiH_4 , [22] DIBAL-H, [23] NaBH_4 , [24] $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, [25]) ou encore de silanes (R-SiH_3). [26] Malheureusement, ces réducteurs ne sont pas compatibles aux principes de la chimie verte. [27] Alors, les scientifiques ont mis en place d'autres méthodes de réductions qui feront l'objet de cette étude.

Cette thèse s'inscrit dans la thématique de réduction par hydrogénation du dioxyde de carbone et ses dérivés catalysée en présence d'un complexe organométallique.

- Le chapitre I sera consacré à l'état de l'art sur les réactions d'hydrogénation du dioxyde de carbone et des carbonates catalysées par des complexes organométalliques.

- Le deuxième chapitre présentera la synthèse des complexes à base de fer et celle des complexes de manganèse et leur application en catalyse pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate en formiate et en formamide.
- Le chapitre III mettra en avant la possibilité de valoriser l'acide formique dans un milieu organique à travers la synthèse d'amines et d'alcools ainsi que la réduction de cétones α, β -insaturées dans un milieu alcoolique avec le complexe **Fe20** (Schéma 1 et 2).

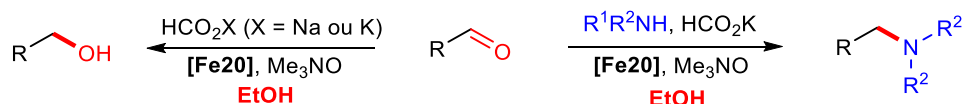


Schéma 1 : Réduction chimio-sélective d'aldéhydes et réaction d'amination réductrice dans un solvant organique.

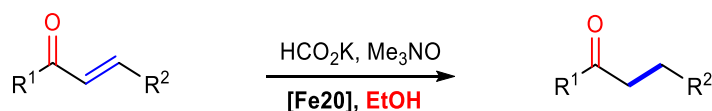


Schéma 2 : Réduction chimio-sélective de liaisons polarisées des cétones α, β -insaturées.

- Le transfert d'hydrogène pour la réduction chimio-sélective d'aldéhydes et l'amination réductrice catalysées par un complexe de fer hydrosoluble sera ensuite présenté dans le chapitre IV (Schéma 3).

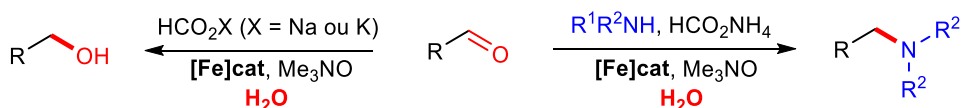


Schéma 3 : Réduction chimio-sélective d'aldéhydes et réaction d'amination réductrice par un complexe de fer hydrosoluble.

CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

I – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN ACIDE FORMIQUE.

I.1 – GENERALITES SUR L'ACIDE FORMIQUE.

L'**acide formique** (appelé aussi acide méthanoïque ou E236), découvert en 1670 dans le poison de *formica rufa*, la fourmi rouge,[10] est le plus simple des acides carboxyliques. Sa formule chimique est CH_2O_2 ou HCOOH . C'est un acide faible qui se présente sous forme d'un liquide incolore à odeur pénétrante, très corrosif dont le pKa est égal à 3,739 à température ambiante. Son point de fusion est égal à 8,3 °C avec un point d'ébullition de 100,8 °C. Le volume de production mondiale d'acide formique est passé d'environ de 260000 tonnes/an en 1989, à 390000 tonnes/an en 1995 et à plus de 600000 tonnes/an aujourd'hui. La société BASF est actuellement le leader sur le marché de la production d'acide formique avec environ 230000 tonnes/an.[28] Les scientifiques ont démontré que les forêts produisent globalement près de 100 millions de tonnes d'acide formique par an (www.encyclo-ecolo.com).

L'acide formique a diverses applications fonction de son acidité et de ses propriétés réductrices.[10] Il est utilisé dans les industries chimiques, textiles (où l'acide formique est utilisé comme acide fort qui ne laisse aucun résidu lors de l'évaporation), insecticides, alimentaires, cosmétiques, dans l'industrie du caoutchouc où il est utilisé comme coagulant et aussi comme substitut des acides minéraux qui sont des « anticalcaires ». Il est utilisé dans l'apiculture comme acaricide (*Acarapis woodi et Varroa destructor*). Le plus grand volume est son utilisation comme auxiliaire d'asilage: l'acide formique favorise la fermentation de l'acide lactique et supprime la formation d'acide butyrique. Environ 10 % de l'acide formique produit est utilisé pour la synthèse de produits chimiques organiques, tels que les produits pharmaceutiques, les produits phytosanitaires et l'aspartame. Diverses réactions de l'acide formique sont connues en synthèse organique, telles que la réduction des bases de Schiff, l'estérification des alcools, la formylation des amines en formamides et la synthèse des acides carboxyliques de Koch (l'acide formique intervient comme source de CO), pour n'en nommer que quelques-uns.[10] Les sels d'acide formique ont également plusieurs applications. Les sels d'aluminium et de sodium d'acide formique sont utilisés comme agents auxiliaires dans les industries du cuir et du textile, les sels de sodium et de potassium sont utilisés pour le dégivrage dans les aéroports,[29] et le formiate de sodium est un matériau de départ pour la production industrielle de dithionite de sodium. Le formiate de sodium est également utilisé dans les bains

de galvanoplastie et les bains de fixation photographique. Le formiate de calcium peut être utilisé dans la construction comme additif au béton. Le formiate d'ammonium est utilisé comme aide à l'asilage, pour la préparation d'amines primaires dans la réaction de Leuckart et pour le transfert d'hydrogénation de groupes fonctionnels.[30]

En plus d'être facilement manipulable, l'acide formique contient 53 g.mol⁻¹ de dihydrogène à température et pression ambiantes, soit deux fois la capacité de dihydrogène comprimé à 350 bar. La décomposition de l'acide formique en dihydrogène et dioxyde de carbone a été montrée par des équipes suisse (EPFL, Lausanne) et allemande (LIK, Rostock).[6]

En tant que matériau de stockage de dihydrogène et maintenir la nature verte du H₂, l'acide formique doit être produit à grandes échelles avec des processus respectant l'environnement.[31], [32] L'acide formique est obtenu par fermentation et transformation de la biomasse, par production directe à partir de H₂ et de CO₂ qui, par déshydrogénation sélective génère l'hydrogène.[32]

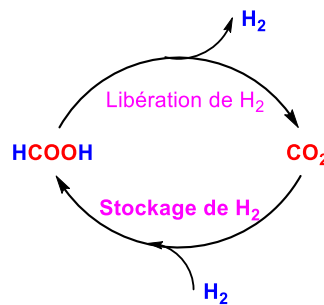


Figure 3 : Cycle de libération et de stockage de dihydrogène à partir de l'acide formique.

I.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE METAUX NOBLES.

L'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique en phase homogène a été réalisée pour la première fois par Inoue,[33] en 1976 en utilisant des ligands mono et biphosphines. Divers métaux de transition (Rh, Ru, Pd et Ir) à ligands phosphines ont été évalués pour l'hydrogénation en présence de triéthylamine dans des conditions douces. Un TON maximal de 87 a été obtenu avec le complexe [Ru(H)₂(PPh₃)₄] en présence de triéthylamine comme base dans des conditions douces (25 °C, 25 bar de H₂, 25 bar de CO₂) dans un mélange benzène/eau après 20 h de réaction. Ainsi, un résumé des différents complexes à métaux nobles appliqués sur l'hydrogénation du dioxyde de carbone est présenté ci-dessous.

I.2.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES D'IRIDIUM.

En 2004, Himeda et *coll.* ont décrit des complexes à structure dite « demi-sandwich » ou « tabouret de piano » avec des ligands *N*-donneurs pour l'hydrogénation de bicarbonate en milieu aqueux sans ajout d'une amine comme base.[34] Le complexe d'iridium de type $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{dhpt})]\text{Cl}$ **Ir1**, (dhpt = 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline), a montré une bonne activité. Ainsi, un TON de 21000 et un TOF de 23000 h⁻¹ ont été obtenus sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ (1/1) à une température de 120 °C pendant 10 h de réaction. L'activité importante observée est due à la capacité de donneurs d'électrons de l'oxy-anion et de sa solubilité dans l'eau. Il a été démontré aussi que l'hydrogénation du bicarbonate en formiate pouvait se faire à température ambiante. Ainsi, un TON de 800 a été obtenu avec un TOF de 35 h⁻¹. En 2007, ce groupe a préparé un nouveau complexe d'iridium de type $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{dhbp})]\text{Cl}$ **Ir2**, (dhbp = 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine). Une bonne activité a été observée avec ce complexe, puisqu'un TON de 190000 et un TOF de 42000 h⁻¹ ont été obtenus sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ (1/1), à une température de 120 °C pendant 57 h.[35] Un TON maximal de 222000 et un TOF de 33000 h⁻¹ ont été obtenus avec le groupe **Ir1** pendant 48 h de réaction à 120 °C sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ (1/1). En 2012 ce même groupe a publié la synthèse d'un nouveau complexe d'iridium de type $[\{\text{IrCp}^*(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{thbpym})]$ **Ir3**, (thbpym = 4,4',6,6'-tétrahydroxy-2,2'-bipyrimidine) pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.[36] Ce catalyseur a fourni un TON de 153000 et un TOF maximal de 53800 h⁻¹ dans des conditions douces de température (50 à 80 °C), sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ 1/1 pendant 1 h. A température et pression ambiantes, un TON de 7200 et un TOF de 64 h⁻¹ ont été obtenus.

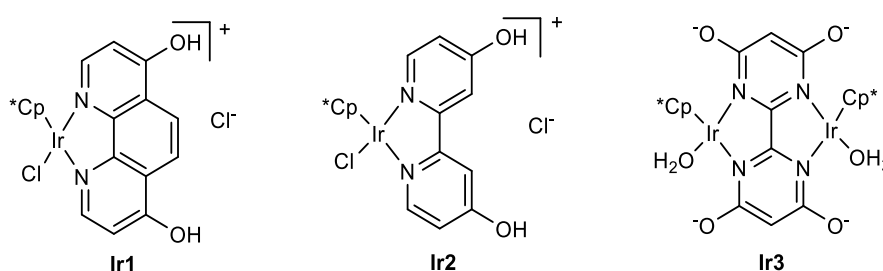


Figure 4 : Structure des complexes développés par Himeda pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone ou du bicarbonate en formiate.

En 2009, Nozaki a développé des complexes analogues d'iridium à ligand pince PNP.[37] L'hydrogénation du CO₂ en présence de KOH a été évaluée avec les complexes pinces Ir(III)-PNP **Ir4**, **Ir5** ou **Ir6** et les analogues Ir(III)-*t*BuPNP **Ir7** ou **Ir8** à température

ambiante (Figure 5). Un TON maximal de 3500000 a été obtenu à 120 °C et un TOF maximal de 150000 h⁻¹ à 200 °C dans le THF avec le catalyseur **Ir6**. Les résultats comparés montrent que le ligand chlorure diminue l'activité des complexes **Ir4**, **Ir5**, **Ir7** et une meilleure activité a été montrée par le complexe **Ir6** (Figure 5). Les liaisons Ir-H dans **Ir6** sont affaiblies par le ligand à pince PNP riche en électrons favorisant une déprotonation dans le cycle catalytique.

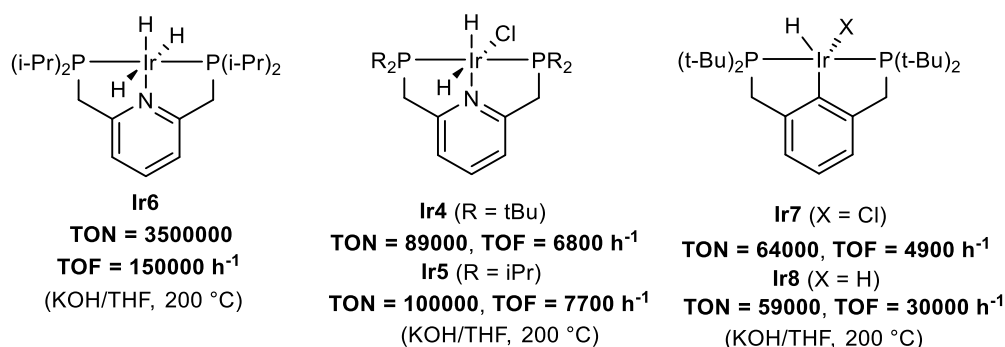


Figure 5 : Structure des complexes développés par Nozaki pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

En 2010, Peris et *coll.* ont décrit pour la première fois l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate catalysée par une série de complexes d'iridium et de ruthénium contenant un ligand NHC (NHC = Carbène N-hétérocyclique).[38] Ainsi un TON de 1600 a été obtenu sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ (1/1) à 80 °C durant 18 h en présence de KOH 2 M et du complexe d'iridium **Ir9** (Figure 6). Un TON maximal de 1800 a été ensuite obtenu après 64 h de réaction dans les mêmes conditions. Un TON de 23000 plus élevé a été obtenu avec le complexe de ruthénium analogue **Ru1** sous une pression de 40 bar de CO₂/H₂ (1/1) à une température plus élevée (200 °C) pendant 75 h en présence de KOH 1 M.[39] Lorsque l'isopropanol a été utilisé comme une alternative au dihydrogène, un TON de 2700 a été obtenu sous une pression de 5 bar de dioxyde de carbone à 200 °C pendant 75 h. Les complexes d'iridium avec les ligands donneurs N sont également des catalyseurs très actifs pour l'hydrosilylation du CO₂.

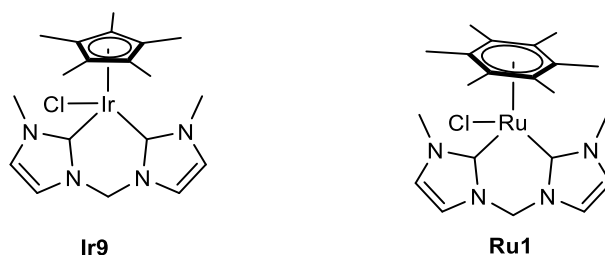


Figure 6 : Structure des complexes développés par Peris pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

En 2015, Zhou a développé de nouveaux complexes d'iridium à ligand imine-diphosphine qui ont montré une activité pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.[40] La meilleure activité a été obtenue avec le complexe **Ir10** avec un TON de 450000 et un TOF de 22500 h⁻¹ en présence de KOH comme base dans le THF sous une pression de 60 atm de CO₂/H₂ (40/20) à une température de 140 °C pendant 20 h.

Basé sur les résultats expérimentaux décrits pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone catalysée par le complexe Ir-imine-diphosphine, un mécanisme a été proposé (Schéma 4).

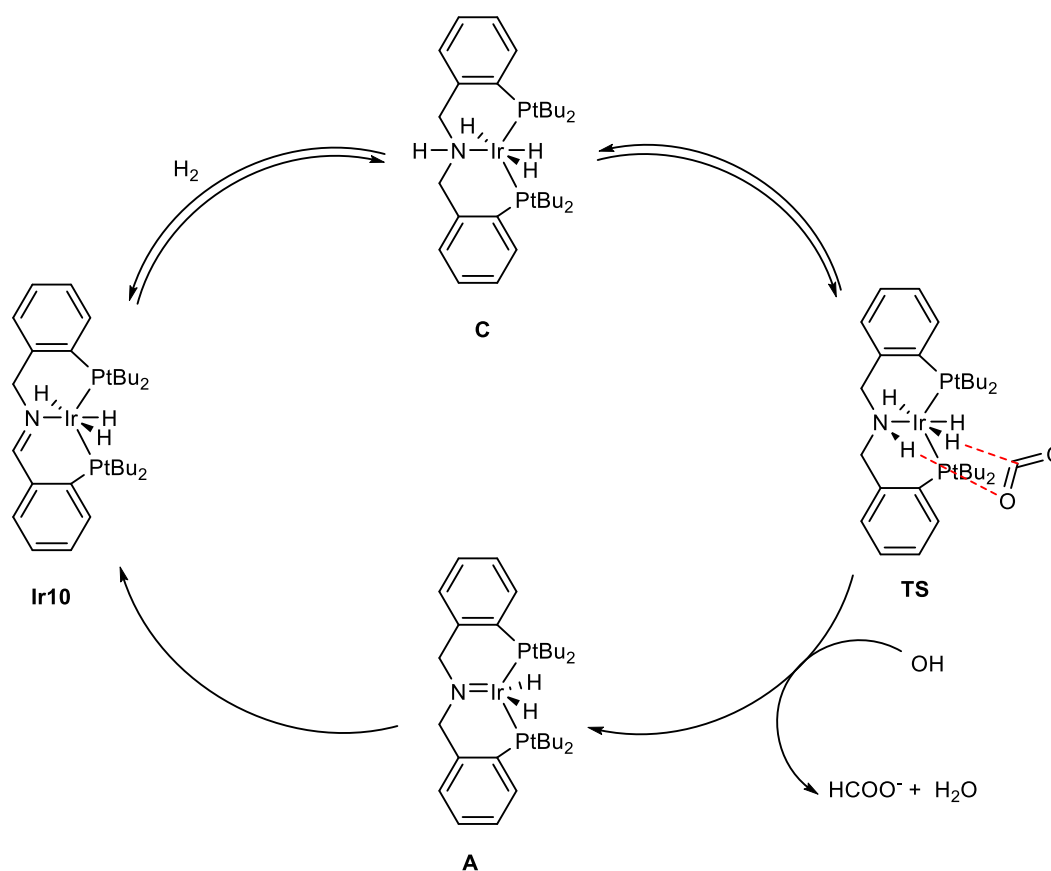


Schéma 4 : Mécanisme proposé par Zhou pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

L'addition de H₂ sur la double liaison C=N du complexe **Ir10** générerait le complexe **C**. Lors de l'entrée du dioxyde de carbone au sein du cycle catalytique, le carbonyle se lierait avec le proton H de la liaison N-H et le proton H de la liaison Ir-H pour former l'état de transition **TS**. Ce dernier réagirait avec une base pour former le composé **A** et libérerait du formiate et de l'eau. Le passage de l'hydrure de -α-CH₂ à l'iridium régénérerait le catalyseur **Ir10**.

Récemment en 2019, Choudhury et *coll.* ont décrit la synthèse d'un complexe d'iridium de type $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\alpha\text{NHC-benzimidazolato})]$ **Ir11** (Figure 7) et son utilisation à pression ambiante de dioxyde de carbone pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone par transfert d'hydrogène dans le glycérol comme alternative à l'hydrogénation traditionnelle du dioxyde de carbone avec le dihydrogène gazeux.[41] Un TOF de 90 h^{-1} a été obtenu après 12 h de réaction en présence de K_2CO_3 .

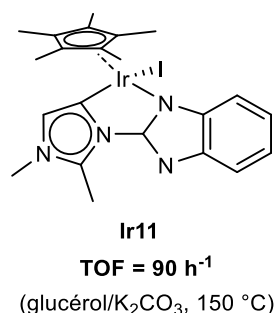


Figure 7 : Structure du complexe d'iridium de Choudhury.

Un cycle catalytique a été proposé par les auteurs pour l'hydrogénation par transfert du dioxyde de carbone dans le glycérol (Schéma 5). Le complexe **Ir12** formerait l'intermédiaire **Ir-alcoolate** à partir du glycérol en présence de la base K_2CO_3 (**I**) suivi de la génération de l'espèce hydrure **Ir-H** via une β -élimination. L'espèce hydrure transférerait l'hydrure au CO_2 (**II a**) ainsi que HCO_3^- (**II b**) pour former l'espèce **Ir-formato** (**III**), qui libérerait le formiate et régénérerait l'espèce **Ir-alcoolate** avec le glycérol et la solution aqueuse de KOH .

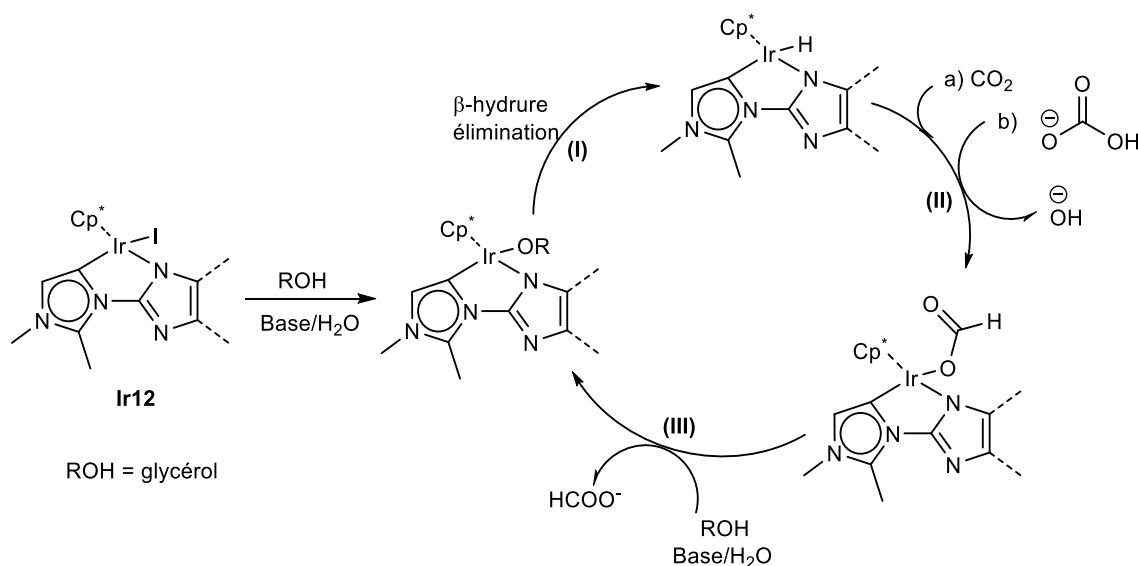


Schéma 5 : Cycle catalytique plausible pour l'hydrogénation par transfert du dioxyde de carbone catalysé par le complexe **Ir12**.

I.2.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE RUTHENIUM.

En 1994, Jessop et *coll.* ont publié pour la première fois la production de l'acide formique à partir d'un mélange de CO₂ supercritique (scCO₂) et de dihydrogène contenant un complexe de ruthénium à ligand phosphine sans solvant supplémentaire.[42] L'utilisation du scCO₂, dans lequel l'hydrogène est hautement miscible, conduit à l'obtention d'un TON supérieur à 7200 et d'un TOF supérieur à 1400 h⁻¹ sous une pression de 205 bar de CO₂/H₂ (120/85) à 50 °C avec des complexes de ruthénium [Ru(H)₂(PMe₃)₄] **Ru2** et [Ru(Cl)₂(PMe₃)₄] **Ru3** en présence de Et₃N comme base (Figure 8). En 1996, ce même groupe a montré que l'ajout d'additifs comme l'eau, le méthanol ou le DMSO permettait d'augmenter de manière significative les performances de ces complexes.[43] Ainsi, un TOF supérieur à 4000 h⁻¹ a été obtenu avec le complexe **Ru2** dans le DMSO après 0,5 h de réaction.

Par la suite, en 2002, Jessop a décrit l'hydrogénation du scCO₂ avec une large gamme d'additifs, de bases ou encore de phosphines.[44], [45] Un TOF de 95000 h⁻¹ a été obtenu avec le complexe [RuCl(OAc)(PMe₃)₄] **Ru4** en présence de triéthylamine et de pentafluorophénol sous 190 bar de H₂/CO₂ (70/120) à 50 °C (Figure 8). Précédemment, avec ce même complexe un TOF de 3000 h⁻¹ a été obtenu dans un mélange Et₃N/MeOH et 500 h⁻¹ sans solvant au bout de 30 minutes sous 100 bar de H₂/CO₂ de ratio 2/3 à 50 °C.[46]

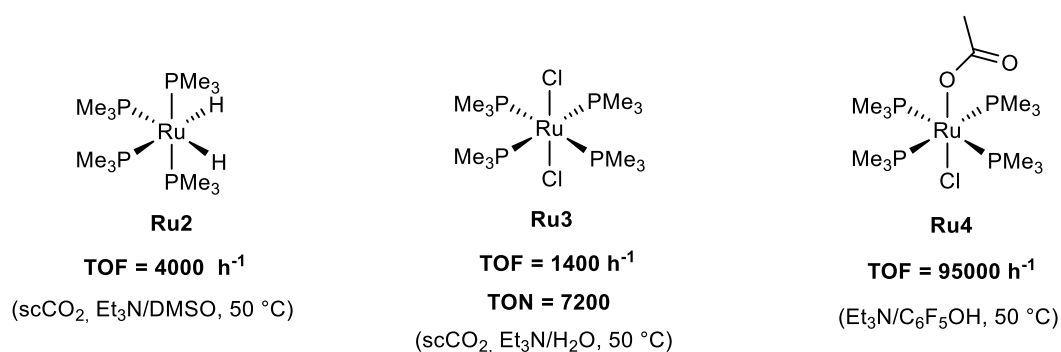


Figure 8 : Structure des complexes de ruthénium développés par Jessop pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone supercritique en acide formique.

En 1996, le groupe de Zhang a décrit un catalyseur de ruthénium de type RuCl₃.nH₂O/PPh₃ **Ru5** généré *in situ* pour la synthèse de sels de formiate à partir du dioxyde de carbone.[47] Un TON de 200 a été obtenu sous 60 bar de H₂/CO₂ dans un mélange éthanol/eau en présence de triéthylamine après 5 h de réaction à 60 °C. Quand la triéthylamine a été remplacée par des bases organiques comme l'ammoniaque ou le Na₂CO₃, l'activité du

catalyseur chute et des TONs respectifs de 12 et 8 ont été obtenus. D'après les résultats, la base joue un rôle fondamental sur l'activité catalytique et influe sur le TON.

En 1997, Baiker et *coll.* ont décrit la synthèse des dérivés d'acide formique en utilisant un complexe de ruthénium à ligands phosphorés de type $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ **Ru6** dans du scCO_2 . [48] Un TON de 12900 et un TOF de 830 h^{-1} ont été obtenus dans le méthanol en présence de triéthylamine sous une pression de 130 bar de CO_2 et 85 bar de H_2 à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ après 15,5 h.

En 2000, Pudephatt et *coll.* ont décrit un complexe binucléaire de ruthénium $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})_2]$ **Ru7** pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en présence d'acétone et d'un excès de triéthylamine qui stabilise l'acide formique formé. [49] Un TON de 1050 avec un TOF de 116 h^{-1} ont été obtenus sous une pression de 38 bar de dioxyde de carbone à température ambiante après 9 h de réaction. Dans les mêmes conditions, le fait de doubler la pression permet d'augmenter l'activité jusqu'à 2160 tours après 21 h de réaction. L'absence de triéthylamine diminue le rendement de la productivité d'acide formique et le TON aussi (Figure 9).

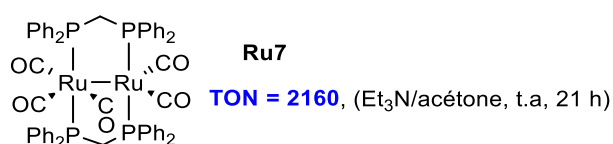


Figure 9 : Structure du complexe binucléaire de ruthénium **Ru7** de Pudephatt pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.

En 2001, Lau et *coll.* ont décrit l'importance que peut avoir l'eau sur l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique *via* un complexe de ruthénium de type $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})\text{H}$ **Ru8** dans un mélange THF/ H_2O . [50] En présence de triéthylamine, sous une pression de 50 bar de CO_2/H_2 (1/1) avec le complexe **Ru8**, un TON de 30 a été obtenu dans le THF anhydre à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 h. Dans les mêmes conditions, un TON de 760 a été obtenu dans un mélange THF/ H_2O de ratio 3/1. Cette différence de TON est due à une stabilisation du CO_2 par liaison hydrogène avec la molécule d'eau coordonnée au métal favorisant son insertion dans la liaison Ru-OH de l'intermédiaire $[\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{HOH})\text{H}]$. En 2004, d'autres investigations ont été effectuées par le groupe de Lau avec ce même complexe **Ru8** dans des solvants alcooliques. [51] Ainsi, un TON de 1815 a été obtenu dans le trifluoroéthanol par remplacement de l'eau à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de 50 bar de H_2/CO_2 après 16 h. L'intermédiaire $[\text{TpRu}(\text{PPh}_3)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{H}]$ permettant une interaction plus forte

entre l'hydrogène acide et le CO₂ a été suggéré comme responsable de l'augmentation de l'activité catalytique.

En 2013, Sanford et *coll.* ont publié sur l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate catalysée par un complexe hydruide de ruthénium à ligand pince de type RuH(PNN)CO **Ru9**.^[52] Une activité de 9000 tours a été obtenue avec **Ru9** dans le diglyme en présence d'une base K₂CO₃ sous une pression de 40 bar de H₂/CO₂ (3/1) à 200 °C pendant 4 h. Lorsque la réaction est portée à 48 h, un TON plus élevé de 23000 a été observé. Un cycle catalytique a été proposé avec le complexe **Ru9** d'après les études stœchiométriques réalisées (Schéma 6) :

- dans l'étape (i), une coupure hétérolytique de H₂ par **Ru9** pour former l'espèce Ru(H)₂,
- ensuite l'insertion du CO₂ (ii) pour générer le complexe Ru-formiate
- enfin (iii) pour la libération du formiate par la base.

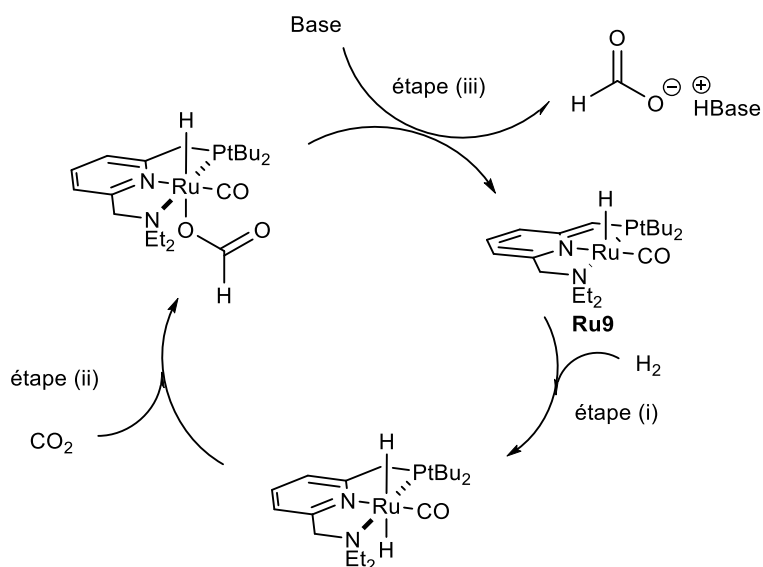


Schéma 6 : Cycle catalytique proposé par Sanford pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone par le complexe de ruthénium **Ru9**.

En 2013, Pidko et *coll.* ont décrit l'utilisation de nouveaux complexes de ruthénium à ligands PNP pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.^{[53], [54]} Pour commencer, les complexes de ruthénium ont été évalués en présence d'un mélange THF/DBU sous une quantité équimolaire de H₂/CO₂ sous une pression de 40 bar à 70 °C (Figure 10).^[54] Un TOF de 14500 h⁻¹ a été obtenu avec le complexe **Ru10** et un TOF de 21500 h⁻¹ avec **Ru11**. Un TOF record de 1100000 h⁻¹ a été observé sous une pression de 40 bar de H₂/CO₂ de ratio 3/1 à 120 °C dans un mélange DMF/DBU avec le complexe **Ru12**.^[53] Avec une pression réduite de 5 bar de H₂/CO₂ (1:1), des TOFs de 60000 et 7900 h⁻¹ ont été obtenus respectivement à 90 °C et 60 °C dans les mêmes conditions.

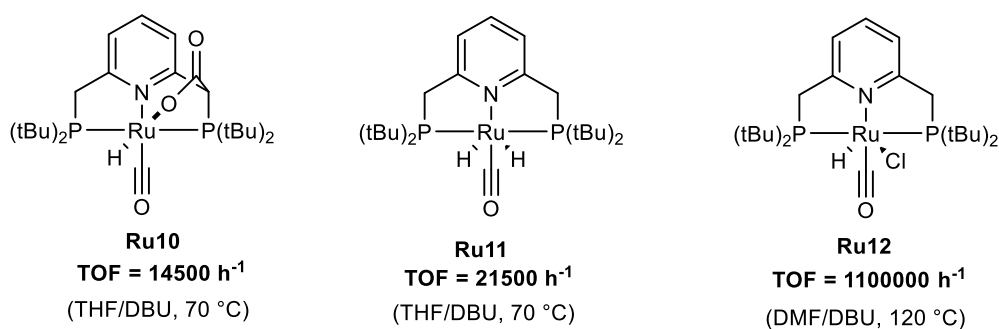


Figure 10 : Structure des complexes de ruthénium à ligands PNP pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.

En 2014, Beller a publié sur l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate en formiate de potassium en présence d'hydroxyde de potassium et de méthanol avec des traces d'eau utilisant un complexe de ruthénium à ligand pince **Ru-MACHO Ru13**.^[55] Au bout de 4 h, un TOF de 1346 h⁻¹ a été obtenu et un TON de 5384. A partir du bicarbonate et du KOH, un TON élevé de 18422 a été observé avec 92 % de formation de formiate de potassium à 150 °C après 36 h de réaction. Un TON de 12308 avec 77 % de production de formiate de potassium ont été obtenus sous une pression de 5 bar de CO₂ en présence de KOH dans le méthanol aqueux à 150 °C après 20 h de réaction et un TON de 8024 sous une pression de 10 bar de CO₂ avec 50 % de production de formiate de potassium dans les mêmes conditions. Ces résultats montrent que l'augmentation de la pression fait décroître le TON au fur et à mesure.

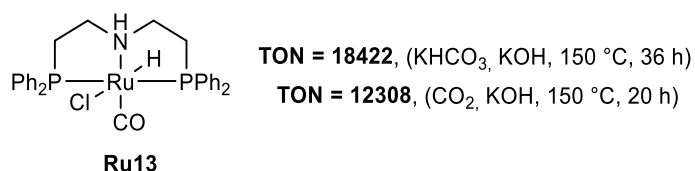


Figure 11 : Structure du complexe **Ru13** développé par Beller pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium.

En 2015, Olah et Prakash ont décrit des complexes de ruthénium à ligands pinces de type bis(2-(diphénylphosphanyl)éthylamine) pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate.^[56] Pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone, des TOFs de 2061 et 2000 ont été obtenus respectivement en présence des bases Na₂CO₃ et LiOH avec le complexe **Ru14** dans un mélange THF/H₂O. Avec le complexe analogue de ruthénium **Ru15**, un TON de 10775 avec un TOF de 1096 h⁻¹ ont été obtenus dans un mélange 1,4-dioxane/eau sous une pression de 61 bar de H₂ et 20 bar de CO₂ en présence de NaOH à 70 °C. Des activités de 1125 et 1150

tours ont été obtenues pour l'hydrogénation du bicarbonate avec les complexes **Ru14** et **Ru13** dans un mélange THF/H₂O.

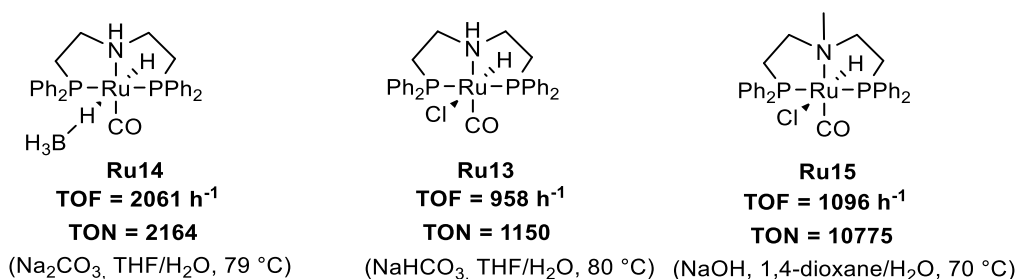


Figure 12 : Structure des complexes de ruthénium de Olah et Prakash pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formate.

En 2016, Rohmann et *coll.* utilisent un nouveau complexe de Ruthénium **Ru16** pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans le DMSO et le DMSO/H₂O.[57] Cette hydrogénation est faite sans utilisation d'amine comme agent de captage. Un TON de 4200 avec un TOF de 260 h⁻¹ ont été obtenus après 16 h. Avec ces résultats, le catalyseur est considéré comme le plus actif sans additif jusqu'à présent pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone. Les conditions retenues après optimisation sont les suivantes : 3 ml de solvants (95/5 DMSO/H₂O) avec des pressions de dihydrogène (80 bar) et de dioxyde de carbone (40 bar) à 60 °C pendant 16 h. Une concentration de 0,33 mol/L d'acide formique a été obtenue après la réaction. Si au début de la réaction une concentration de 0,16 mol/L est fixée, celle-ci croit jusqu'à 0,33 mol/L au bout de 16 h. Lorsque la réaction est faite dans les mêmes conditions à une concentration initiale de 0,33 mol/L, aucune augmentation de concentration de la solution, même après 16 h, n'est observée. Ce résultat indique que la productivité maximale du système catalytique est limitée par la concentration de l'acide formique. Les complexes d'hydrure de ruthénium, supposés être actifs en catalyse dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone, sont connus pour être facilement protonés, ce qui entraîne un équilibre entre les complexes neutres et cationiques. Par rapport à cette hypothèse, les réactions ont été effectuées dans des conditions réactionnelles standard, mais en présence d'une solution tampon d'acétate (CH₃COOH/CH₃COONa 1/1) à un pH égal à 4,75. Cette hydrogénation dans la solution tamponnée augmente la concentration finale de l'acide formique par quatre, atteignant 1,3 mol/L conduisant à un TON de 16310 avec un TOF de 1000 h⁻¹.

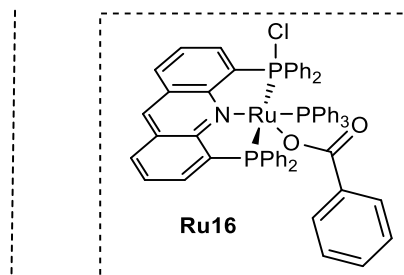
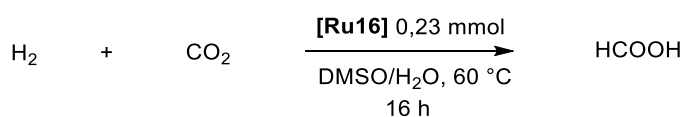


Schéma 7 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique en présence de **Ru16**.

En 2017, Achard a évalué ses complexes à base de ruthénium pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique sans base.[58] A partir d'études antérieures sur l'influence bénéfique d'un solvant tel que le DMSO agissant comme accepteur de liaisons d'hydrogène vers la production d'acide formique, les complexes de ruthénium **Ru17**, **Ru18**, **Ru19** ont été testés dans ces conditions. Des complexes bien définis **Ru18** et **Ru19** contenant des ligands tridentates de phosphine-pyridone se sont révélés actifs dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone à 50 °C conduisant à une concentration d'acide formique allant jusqu'à 0,07 mol.L⁻¹. Étonnamment, dans des conditions de réactions similaires, l'hydrogénation en présence du complexe **Ru17** a conduit à un système catalytique quatre fois plus actif fournissant environ 0,2 M [HCO₂H] à seulement 10 bar de CO₂. La température de réaction s'est avérée cruciale et, sous une pression similaire, des températures inférieures ou supérieures à 50 °C ont altéré l'activité catalytique. Ainsi, sous une pression de 70 bar de CO₂/H₂ (2/5) en 16 h un TON de 205 et 0,34 M [HCO₂H] ont été obtenus avec le complexe **Ru17**. Un TON maximal de 370 et 0,6 M [HCO₂H] ont été observés sous une pression de 70 bar de CO₂/H₂ (1/6) pendant 72 h concurrençant ainsi les meilleurs résultats décrits qui nécessitent généralement une pression élevée et des temps de réaction plus longs.

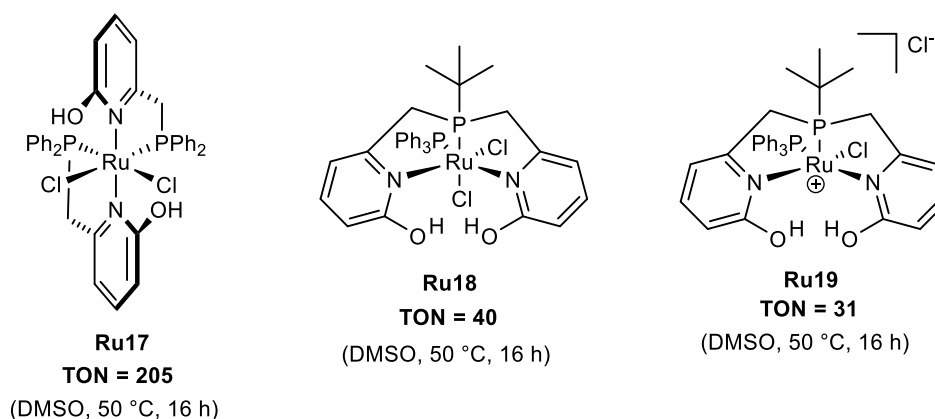


Figure 13 : Structure des complexes évalués par Achard pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone avec le DMSO.

I.2.3 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE RHODIUM.

Dans les premiers travaux, Leitner et *coll.* ont décrit le DMSO comme étant un solvant très favorable pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.[59] Les auteurs ont suggéré que le solvant dipolaire aprotique soit à l'origine de la rupture des liaisons hydrogènes entre les molécules d'acide formique, augmentant ainsi l'entropie de la production. En effet, l'utilisation du système $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-H})_4/\text{dppb}]$, $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadiène}$, dans le DMSO en absence de base fournit une concentration en acide formique de 0,034 M après 6,5 h dans des conditions douces (20 °C, 20 bar CO_2 , 20 bar de H_2) correspondant à un TON de 5,7 et un TOF de $0,9 \text{ h}^{-1}$. Les solvants aprotiques dipolaires sont les mieux adaptés à l'hydrogénation du CO_2 et des concentrations d'acide formique jusqu'à $2,13 \text{ mol.L}^{-1}$ sont atteintes dans le DMSO. Ces solvants dissolvent des quantités extrêmement importantes de CO_2 . En 1992, les auteurs ont décrits un système catalytique de rhodium formé *in situ* à partir du $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ et le ligand bidentate 1,4-(diphénylphosphino)-butane (dppb).[60] Un TON de 1150 a été obtenu dans un mélange DMSO/ Et_3N sous une pression de 40 bar de CO_2/H_2 (1 : 1) à température ambiante. Deux ans après en 1994 avec le même système DMSO/ Et_3N , un TON de 2198 et un TOF de 375 h^{-1} ont été obtenus avec le complexe généré *in situ* à partir de $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-H})_4/\text{dppb}]$. [61] Une augmentation du TOF jusqu'à 1335 h^{-1} a été observé avec le complexe $[\text{Rh}(\text{hfacac})(\text{dcpb})]$ isolé **Rh1** sous une pression de 40 bar de H_2/CO_2 (1/1) (Figure 14).[62]

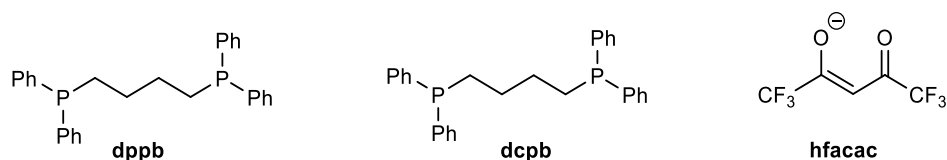


Figure 14 : Structure des ligands utilisés par Leitner pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.

En 1992, Nicholas a publié l'utilisation d'un catalyseur à base de rhodium $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4$ (nbd = norbornadiène) **Rh2** pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique en l'absence de base.[63] Un TON de 34 a été obtenu après 3 jours sous une pression de 96 bar de H_2/CO_2 (1/1) dans du THF sec à 40 °C. L'addition d'eau dans le THF (0,4 % volume) provoque une augmentation de l'activité jusqu'à 78 tours et une concentration de 0,11 M d'acide formique. Un TON maximal de 128 a été observé après 3 à 6 h. Afin d'expliquer le rôle de l'eau, un cycle catalytique a été proposé (Schéma 8). Les détails mécanistiques de la réaction d'insertion du CO_2 proprement dite n'ont pas encore été étudiés en profondeur. L'addition de H_2 au complexe **Rh2** en présence d'une molécule d'eau conduirait

à la formation du complexe d'hydruure de rhodium qui serait l'espèce active de cette réaction. L'insertion du CO₂ dans la liaison Rh-H et l'élimination réductrice de l'acide formique fourniraient l'intermédiaire insaturé de rhodium. L'addition oxydante du dihydrogène permettrait la régénération de l'espèce active.

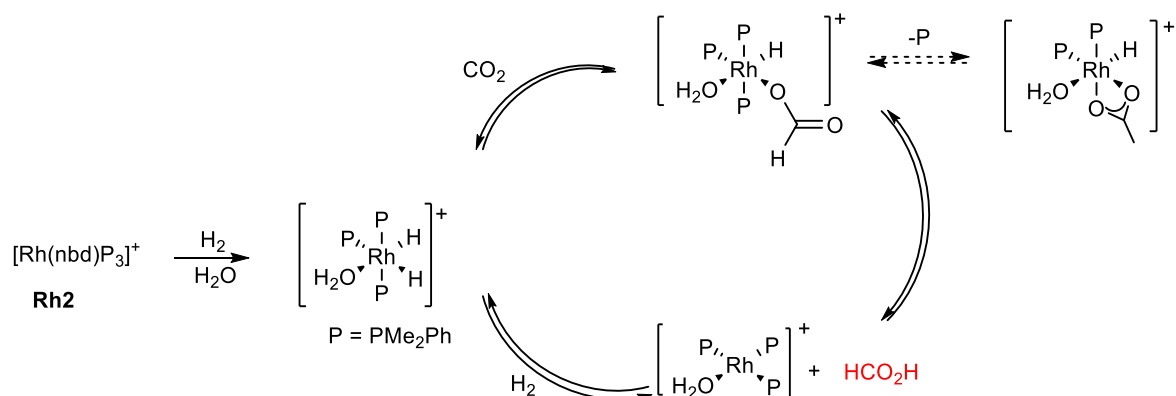


Schéma 8 : Cycle catalytique de Nicholas pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.

Un effet accélérateur de H₂O dans ce processus a été découvert. Le complexe actif aqueux [Rh(H)₂(PMe₂Ph)₃(H₂O)]⁺, préparé sous des conditions « humides », réagirait avec le CO₂ plus rapidement qu'avec l'intermédiaire analogue du THF. La dissociation serait plus facile avec le ligand H₂O qu'avec le THF facilitant ainsi la coordination et l'insertion du CO₂.

I. 3 - HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE METAUX NON NOBLES.

I.3.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE MANGANESE.

En 2017, Gonsalvi et Kirchner ont décrit le premier exemple d'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique catalysé par un complexe de manganèse en présence de DBU dans le THF/H₂O.[64] Le catalyseur hydruure Mn(I) défini comme [Mn(PNP^{NH}-*i*-Pr)(H)(CO)₂] **Mn1** montre une stabilité et une activité plus élevées que son analogue Fe(II) décrit ci-dessous. Un TON de 10000 avec un rendement conséquent (>99 %) a été obtenu après 24 h de réaction en utilisant le DBU comme base et le triflate de lithium (LiOTf) comme co-catalyseur à 80 °C sous une pression de 80 bar de H₂/CO₂ (1/1). Une augmentation du TON jusqu'à 30000 a été observé en 72 h avec une légère augmentation de la quantité du complexe (0,002 mol%) et de triflate de lithium LiOTf (1 mmol). Des activités

respectives de 5520 et 1010 tours ont été obtenues pour les complexes **Mn1** et **Mn2** dans les mêmes conditions.

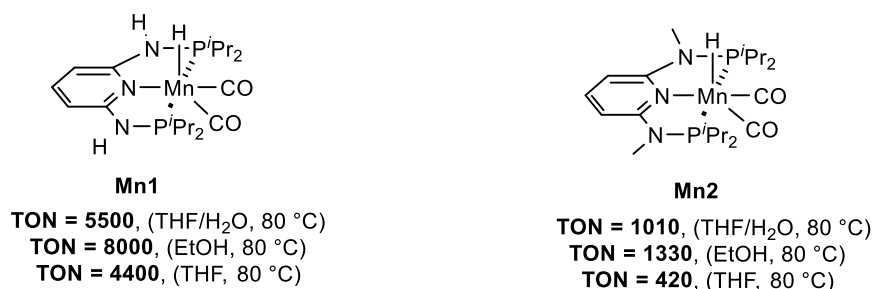


Figure 15 : Structure des complexes de manganèse développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique.

En 2017, Khusnutdinova et Nervi ont publié sur l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate utilisant des complexes de manganèse à ligand *N*-donneurs, 6,6-dihydro-2,2'-bipyridine.[65] Un TON de 6250, avec une charge catalytique de l'ordre de 1 μ mol du complexe **Mn3**, a été obtenu sous une pression de 60 bar de H₂/CO₂ (1/1) dans l'acétonitrile à 65 °C après 24 h. Avec une charge catalytique plus grande de l'ordre de 5 μ mol du complexe **Mn4**, un TON de 1299 a été obtenu avec 99 % de formation de formiate dans les mêmes conditions qu'avec le complexe **Mn3**. Une activité plus faible de 1224 tours a été obtenue avec ce même complexe **Mn3** (97 % de formiate) à 80 °C dans le 1,4-dioxane.

Dans ces différentes études, les auteurs ont montré que la présence du groupe OH en *ortho* joue un rôle clé dans l'induction d'une activité catalytique élevée. Des TONs plus faibles et inférieurs à ceux observés avec le complexe **Mn4** ont été notés avec les complexes **Mn5**, **Mn6**, **Mn7**, **Mn8** et **Mn9** dans les mêmes conditions. Les complexes de bromure et d'acétonitrile **Mn7** et **Mn9**, portant respectivement des substituants méthoxy donneurs en position *ortho*, se sont révélés nettement moins actifs. Ces résultats suggèrent que le groupe OH adjacent pourrait être facilement déprotoné dans des conditions basiques et cette déprotonation pourrait être une caractéristique essentielle pour une activité catalytique élevée.

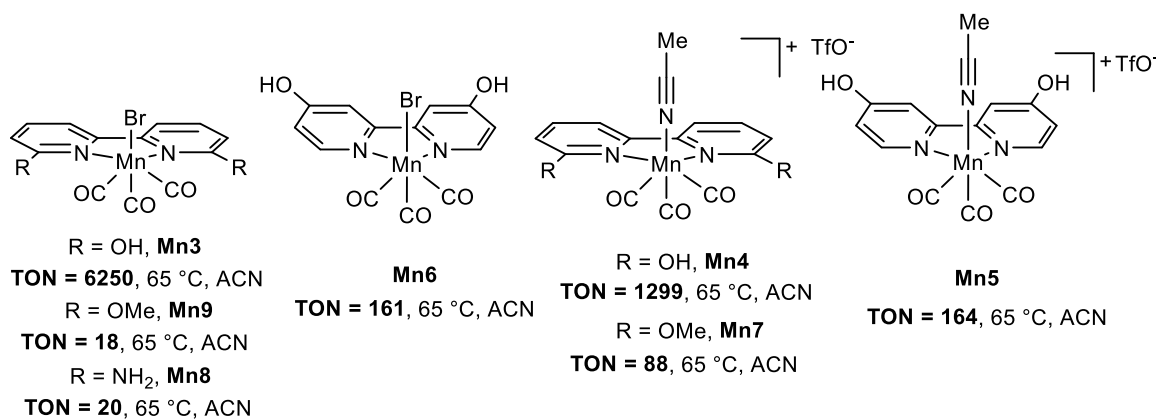


Figure 16 : Structure des complexes de manganèse utilisés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

I.3.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE FER.

En 2003, Jessop et *coll.* ont utilisé une méthode de criblage combinatoire haute pression pour identifier des combinaisons catalytiquement actives de précurseurs métalliques et de ligands dans un ensemble standard de conditions.[66] Un TON de 113 avec un TOF de 15 h⁻¹ ont été obtenu avec le système catalytique de fer FeCl₃/dcpe, où dcpe = bis(dicyclohexylphosphino)éthane Cy₂PCH₂CH₂PCy₂, en présence de DBU/DMSO dans des conditions douces (60 bar CO₂, 40 bar H₂, 50 °C, 7,5 h).

En 2010, Beller et Laurency ont publié le premier exemple d'hydrogénation du bicarbonate avec un complexe de fer.[67] Ce complexe de fer Fe(BF₄)₂/PP₃ **Fe1** est formé *in situ* entre le précurseur Fe(BF₄)₂.6H₂O et le ligand PP₃ (PP₃, Tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]phosphine) . Un TON de 610 a été obtenu pour l'hydrogénation du bicarbonate avec 88 % de rendement de formiate à 80 °C pendant 20 h sous une pression de 60 bar de dihydrogène dans le méthanol. Un TON de 292 et un rendement de 56 % de formiate de méthyle ont été aussi notés en remplaçant le bicarbonate de sodium par du dioxyde de carbone en présence de triéthylamine. Avec le même complexe **Fe1**, une déshydrogénation de l'acide formique a été réalisé sans additif ni lumière dans un solvant organique commun (carbonate de propylène).[68] Ainsi un taux de rotation élevé jusqu'à 100000 tours et une fréquence de rotation élevée près de 10000 h⁻¹ ont été recensés. Le cycle catalytique suivant a été proposé (Schéma 9).

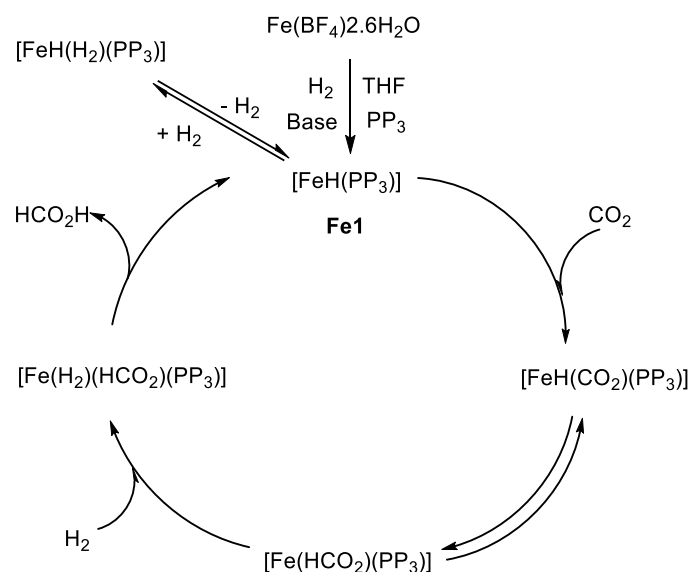


Schéma 9 : Cycle catalytique proposé par Beller pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone catalysé par **Fe1**.

Plus tard en 2012, Beller a décrit l'hydrogénation du bicarbonate de sodium avec un complexe de fer à ligand phosphoré P_4 ($\text{P}_4 = \text{tris}(2\text{-diphénylphosphino})\text{phénylphosphine}$) par modification du complexe **Fe1**.^[69] Un TON de 7546 a été observé par l'hydrogénation du bicarbonate de sodium pour la formation du formiate de sodium à 100 °C pendant 20 h sous une pression de 60 bar de H_2 dans le méthanol avec ce complexe stable à l'air $[\text{Fe}(\text{F})(\text{P}_4)][\text{BF}_4]$ **Fe2**. Avec le dioxyde de carbone, un TON de 1692 a été obtenu pour la formation du formiate de méthyle dans une solution $\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$ sous une pression de 60 bar de H_2/CO_2 (1/1). L'ajout de diméthylamine au sein du système a fourni un TON de 5104 pour la formation de DMF (74 % de rendement) et d'acide formique dans le méthanol sous une pression de 100 bar de H_2/CO_2 (7/3).

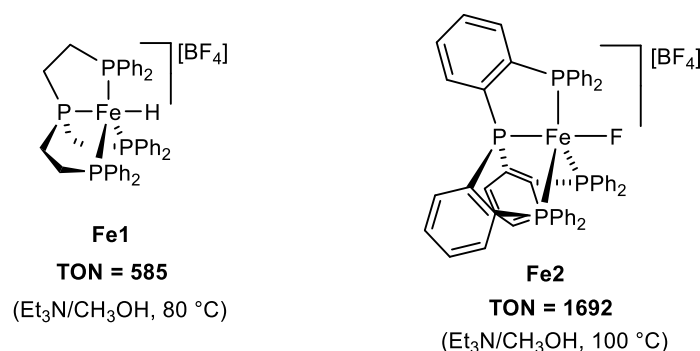


Figure 17 : Structure des complexes à ligands phosphorés de Beller pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium en formiate.

En 2015, Gonsalvi et *coll.* ont publié l'utilisation d'un ligand tétraphosphine P₅ (P₅ = 1,1,4,7,10,10-hexaphényl-1,4,7,10-tétraphosphadécane).[70] Ce dernier existe commercialement sous forme d'un mélange de deux molécules diastéréoisomères *rac/méso* dans un ratio (1/3) et peut conduire à différentes configurations du complexe en solution, avec différentes activités (Figure 18). Deux approches ont été utilisées :

- soit le complexe [FeP₅] est généré *in situ* : dans ce cas un TON de 154 a été obtenu dans le méthanol sous 60 bar de dihydrogène à 80 °C avec seulement 15 % de conversion de bicarbonate en formiate.
- soit le complexe est préparé à partir de Fe(BF₄)₂.6H₂O et le ligand P₅. Les complexes ainsi formés ont montré des activités différentes.

Dans les mêmes conditions, si le complexe [Fe(*rac*-P₅)BF₄] **Fe3** a converti à hauteur de 58 % le bicarbonate de sodium (TON = 575), avec l'analogue [Fe(*méso*-P₅)BF₄] **Fe4** une conversion de seulement 6 % a été observée (TON = 62). Une élévation de l'activité jusqu'à 723 tours a été constatée avec l'augmentation du ratio substrat/catalyseur de 1000 à 3000. L'utilisation d'un précurseur de fer, [Fe(CH₃CN)₆][BF₄]₂, en présence du ligand P₅, a permis d'isoler un nouveau complexe **Fe5** qui présente une meilleure activité (TON = 1229) pour l'hydrogénation du bicarbonate de sodium avec un ratio substrat/catalyseur de 10000.

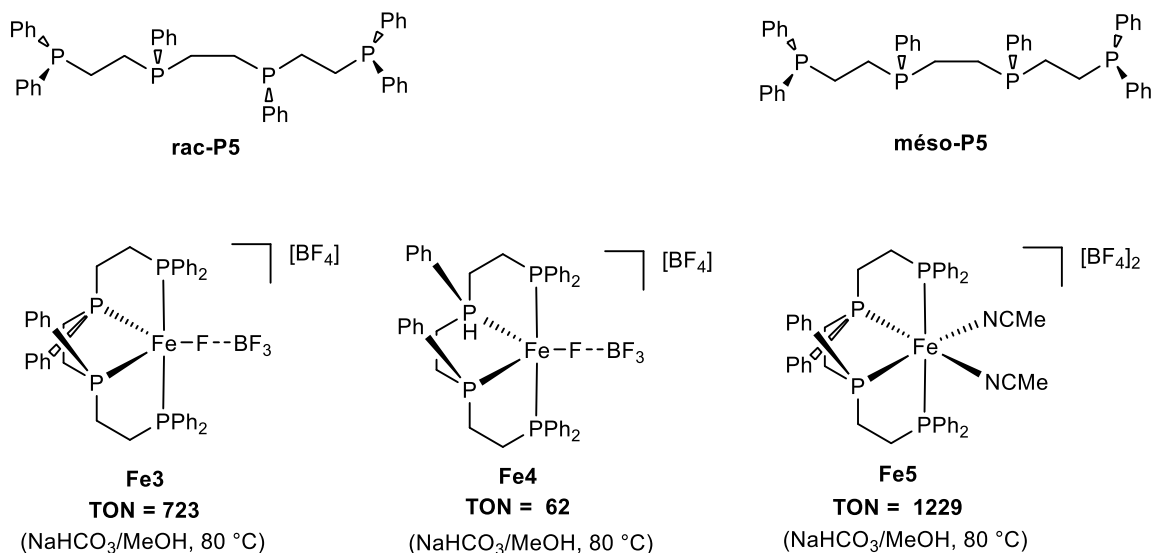


Figure 18 : Structure des ligands utilisés et des complexes de fer développés par Gonsalvi pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium en formiate.

En 2011, Milstein et *coll.* ont décrit l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate en utilisant un complexe de fer à ligand pince.[71] Un TON de 320 a été obtenu pour l'hydrogénation du bicarbonate de sodium dans des conditions douces (80 °C, 8,3 bar de H₂) avec le complexe dihydruure de fer **Fe6** *trans*-[(*tbu*-PNP)Fe(H)₂(CO)]

dans une solution H₂O/THF (10/1). Un TON de 788 a été obtenu avec ce même complexe **Fe6** pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en 5 h sous une pression de 10 bar de CO₂/H₂O (1/2) dans une solution aqueuse NaOH/THF. A la suite de ces observations, un mécanisme a été proposé pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone (Schéma 10). La réaction entre le complexe **Fe6** et le CO₂ conduirait à un complexe formiate (**5**). La libération du ligand formiate permettrait la coordination d'une molécule d'eau qui donne un complexe cationique (**6**). Sous pression de dihydrogène, le composé **A** formerait, puis génèrerait le complexe (**B**) en présence de base OH⁻. Enfin le complexe **Fe6** serait régénéré par coupure de la liaison hydrogène.

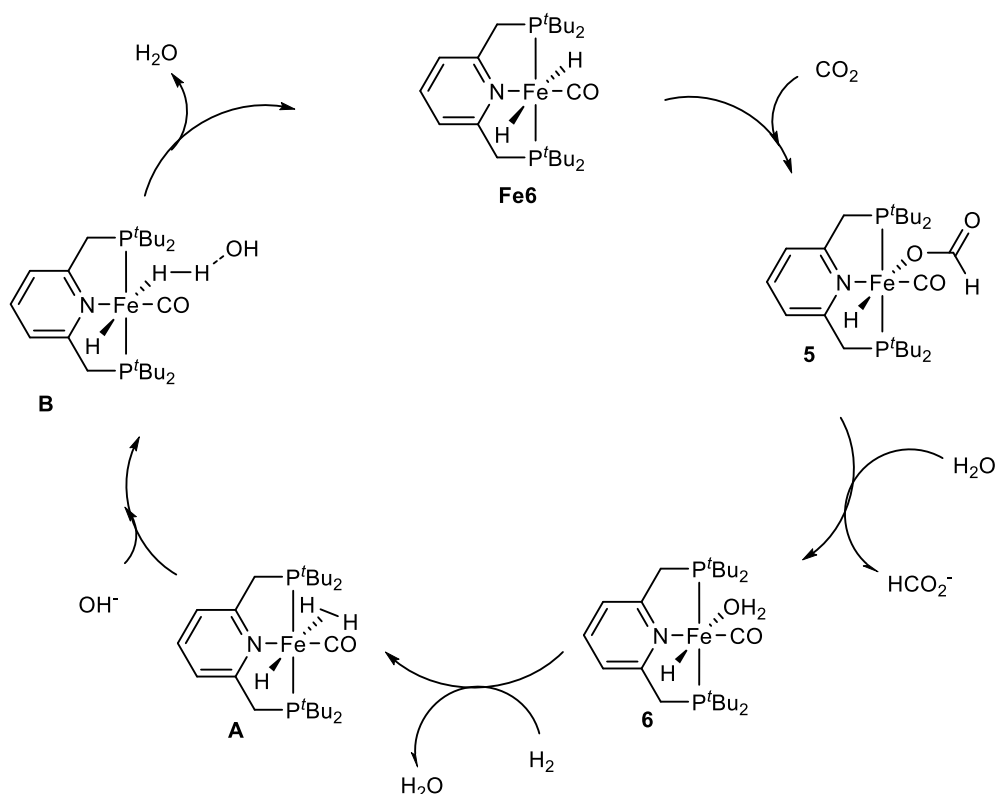


Schéma 10 : Mécanisme proposé par Milstein pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

En 2015, Milstein a décrit avec un complexe de fer **Fe7** à ligand pyrazine PNzP (Nz = pyrazine).[72] Un TON de 149 a été obtenu pour la formation du formiate de sodium par hydrogénation directe de NaHCO₃ à 45 °C avec une pression de 6,5 bar de H₂ avec ce complexe **Fe7**. Un TON de 388 a été également obtenu pour la formation de formiate de sodium par hydrogénation du dioxyde de carbone en présence d'hydroxyde de sodium dans une solution aqueuse H₂O/THF (10/1) en 16 h avec 6,3 bar de H₂ et 3,3 bar de CO₂.

La première étape du mécanisme proposée par Milstein pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone serait la déprotonation du complexe **Fe7** par le tBuOK (Schéma 11)

conduisant à un composé stable désaromatisé. Ce dernier réagirait successivement avec du H₂ et du CO₂ pour fournir un complexe formiate. Ce formiate réagirait ensuite avec l'hydroxyde de sodium pour clore le cycle catalytique et conduirait au composé désaromatisé en libérant de l'eau et du formiate de sodium.

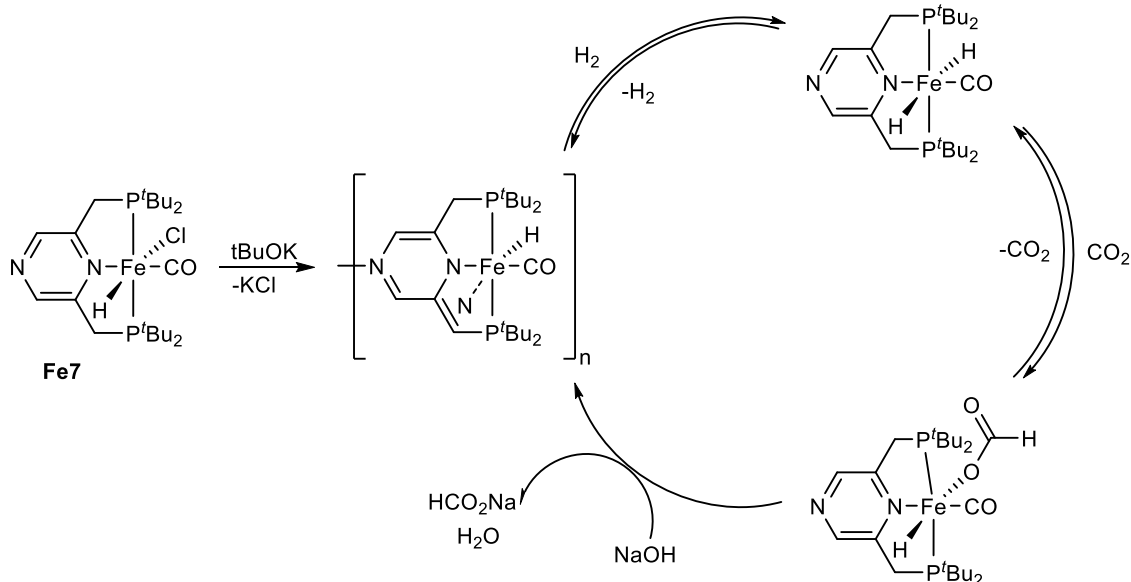


Schéma 11 : Mécanisme proposé par Milstein pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

En 2016, Gonsalvi et Kirchner ont décrit la synthèse de deux nouveaux complexes à ligand pince de type PNNNP et leur utilisation pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium dans un milieu protique en présence de base (Figure 19).[73] Dans un premier temps, l'activité catalytique des complexes **Fe8** et **Fe9** en hydrogénation NaHCO₃ a été évaluée dans différents solvants avec 0,05 mol% de charge catalytique à 80 °C sous une pression de 90 bar de H₂ pendant 24 h. Un TON de 1964 avec 98 % de rendement de formation de formiate a été obtenu dans le H₂O/THF (4/1). Un TON de 4560 plus conséquent a été obtenu avec 0,005 mol% de ce même complexe **Fe8** dans les mêmes conditions. La présence d'un solvant protique serait nécessaire pour permettre la stabilisation des intermédiaires par liaisons hydrogènes. Lorsque la réaction est réalisée dans un milieu anhydre, aucune activité n'a été observée. Un TON maximal de 1220 (98 % de formiate) a été obtenu pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en présence de NaOH avec 0,08 mol% de charge catalytique **Fe8** sous une pression de 80 bar à 80 °C.

En revanche, s'il est moins actif en présence de NaOH (TON = 680) le complexe **Fe9** est bien plus actif dans l'éthanol en présence de DBU avec un TON de 1153 (92 % de formiate).

Avec ce même complexe **Fe9**, une activité de 10275 tours a été obtenue à 80 °C avec 0,005 mol% de charge catalytique.

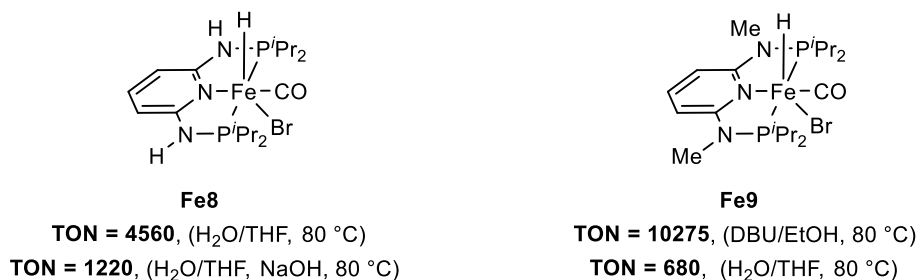


Figure 19 : Structure des complexes de fer développé par Gonsalvi pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium.

Sur la base des études expérimentales par spectroscopie RMN et de calculs DFT, un cycle catalytique pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone avec le complexe **Fe9** a été proposé (Schéma 12). La présence d'un solvant protique, à savoir l'éthanol, favoriserait la catalyse en stabilisant les intermédiaires réactionnels tout en aidant à l'élimination du formiate en dehors de la sphère de coordination du métal.

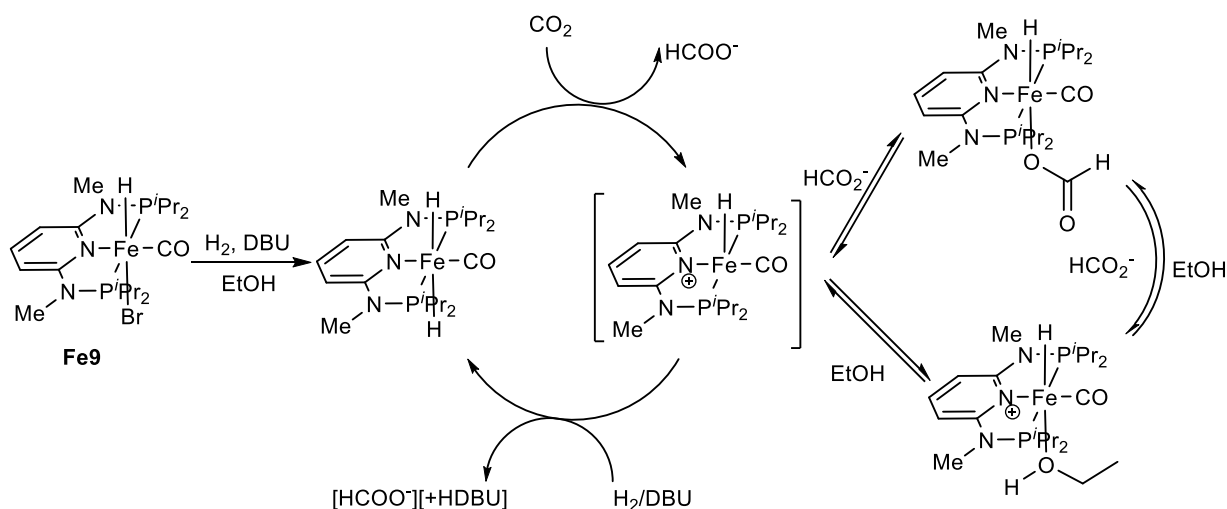


Schéma 12: Mécanisme proposé par Gonsalvi pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate avec le complexe **Fe9**.

En 2015, Hazari et Bernskoetter ont publié l'hydrogénation du CO₂ en formiate catalysé par des complexes analogues de fer en présence d'acide de Lewis comme co-catalyseur.[74] Le tétrafluoroborate de lithium LiBF₄ est identifié comme acide de Lewis au départ. Des TONs de 1010 et 1220 ont été obtenus respectivement avec les complexes **Fe10** et **Fe11** en présence d'un mélange DBU/LiBF₄ sous une pression CO₂/H₂ (1/1) de 69 atm à 80 °C pendant 16 h dans le THF. Constatant l'efficacité du complexe **Fe9**, d'autres acides de Lewis tels que : LiCl, LiOTf, NaOTf et KOTf ont été évalués. Un TON maximal de 3070 (61 % de rendement) a été

observé en présence d'un mélange DBU/LiOTf pendant 24 h. L'activité de l'anion OTf⁻ est plus performante comparée à celles des ions BF₄⁻ et Cl⁻. L'inefficacité de l'anion Cl⁻ est due selon les auteurs à sa coordination sur le fer. Un TON de 7660 a été observé avec le complexe **Fe12** en présence d'un mélange DBU/LiOTf (7,5/1) à 80 °C pendant 24 h. Avec l'augmentation du DBU, des TONs de 42350 et de 58990 ont été respectivement obtenus en présence respectivement d'un mélange DBU/LiOTf (7,5/1 et 5/1) avec le complexe **Fe13**. Des TONs de 46110, 38970, 46130 ont été obtenus respectivement avec les complexes **Fe14**, **Fe15** et **Fe16** en 24 h. Tous les résultats en comparaison sont décrits dans la figure suivante.

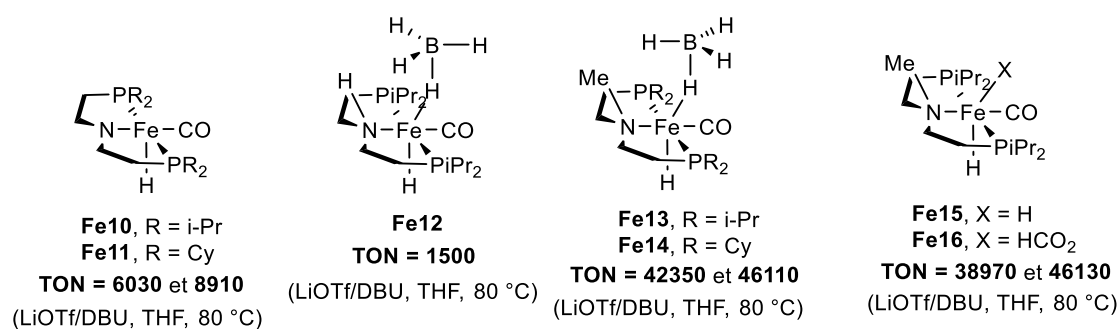


Figure 20 : Structure des complexes à ligands PNP développés par Hazari et Bernskoetter pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

I.3.3 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE COBALT.

En 2012, Beller a décrit que le complexe de cobalt hydruure [Co(PP)(H)₂][BPh₄] **Co1** généré *in situ* par la combinaison Co(BF₄)₂.6H₂O/PP₃ montre pour l'hydrogénation du bicarbonate de sodium une activité de 645 tours avec un rendement en produit formé de 94 % (Figure 21).[75] La diminution de la quantité catalytique et l'augmentation de la température jusqu'à 120 °C ont fourni un TON de 3877 avec 71 % de rendement de formiate de sodium. Ce système catalytique est aussi utilisé pour la réduction du CO₂ en formiate d'alkyle ou en formamide. Cette hydrogénation est possible à des pressions faibles (P_{CO2} = 10, P_{H2} = 10) avec des TONs autour de 60. Des TONs de 1308, 1254 et 659 ont respectivement été obtenus dans le méthanol en présence de triméthylamine à 100 °C pour la formation de diméthylformamide, de formylpiperidine et de formiate de méthyle.

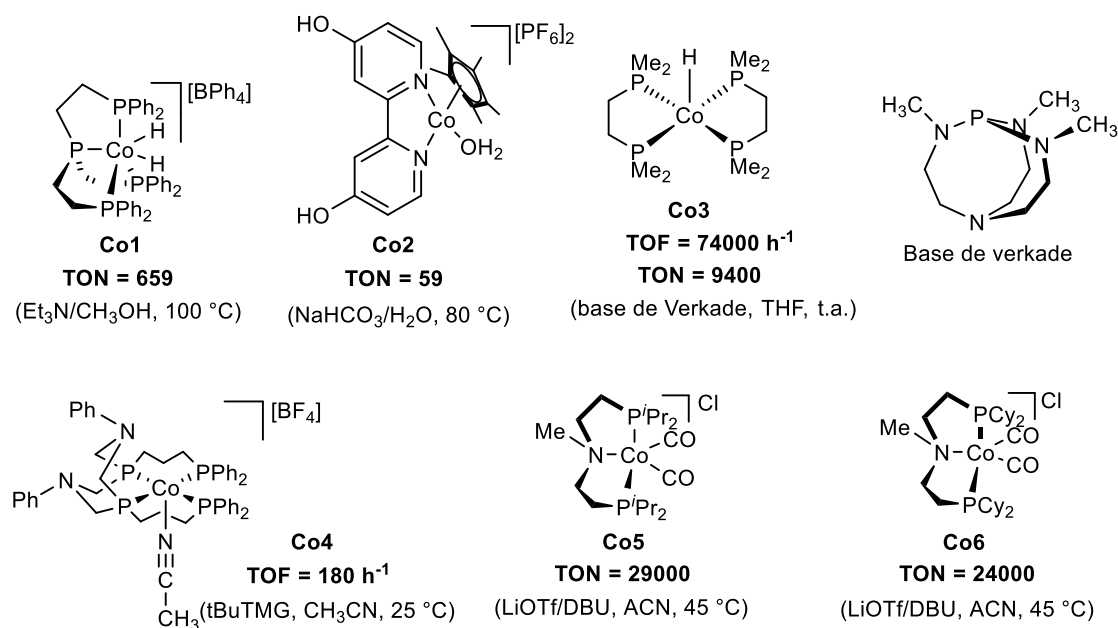


Figure 21 : Structure des complexes de cobalts développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium en formiate et de la base de verkade.

En 2013, Himeda et Fujita ont décrit la synthèse d'une série de complexes de cobalt solubles dans l'eau à ligands dihydroxybipyridine.[76] C'est la première fois que l'activité catalytique de ces complexes Co(III) sensibles aux protons sans aucun ligand phosphine a été démontrée pour l'hydrogénation du CO₂ en milieu aqueux bicarbonate sans co-solvant organique. Ainsi un TOF maximal de 39 h⁻¹ a été atteint pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone avec le complexe [Cp*Co(4,4'-dhbp)(H₂O)][PF₆]₂ **Co2** sous une pression de 40 bar de H₂/CO₂ (1/1) à une température de 100 °C pendant 1 h (Figure 21).

Simultanément en 2013 et en 2014, Linehan et *coll.* ont décrit la synthèse d'un complexe de cobalt à ligand diphosphine Co(dmpe)₂H (dmpe = 1,2 bis(diméthylphosphino)éthane **Co3** (Figure 21).[77] Ce système est capable d'hydrogéner le dioxyde de carbone dans des conditions douces (1,8 atm, t.a.). Ainsi, un TON de 2000 et un TOF de 6400 h⁻¹ ont été observés. L'augmentation de la pression jusqu'à 20 bar de H₂/CO₂ de ratio 1/1 permet d'obtenir un TON maximal de 9400 et un TOF maximal de 74000 h⁻¹. A 950 nM correspondant à la concentration maximale de base, la base de Verkade (notée Vkd = 2,8,9-triisopropyl-2,5,8,9-tétraaza-1-phosphabicyclo[3,3,3]undécane), une base forte (pK_a = 33,6) et couteuse, atteint sa limite de solubilité dans le THF et inhibe la réaction. D'autres bases moins fortes ont été envisagées mais une nette baisse de l'activité catalytique a été notée avec des TOFs de 6400 pour le P^tBu (1-terbutyl-4,4,4-tris(diméthylamino)-2,2-bis[tris(diméthylamino)phosphoranylidénamino]-2λ⁵,4λ⁵-caténadi(phosphagène)), 220 pour le

DBU et 0 pour le Et₃N. Il a été conclu que la basicité du milieu influe sur le TOF. En présence de la base de Verkade, l'efficacité de la réaction reste indépendante de la concentration de la base ou de la pression en hydrogène; mais augmente de manière linéaire avec la pression en CO₂. Une étude mécanistique par spectroscopie RMN permettrait de mieux comprendre ces résultats (Schéma 13).[78]

(A) un transfert d'hydrure du complexe métallique vers le CO₂. Ce gap d'électrons comblerait par l'ajout de dihydrogène qui se fixerait sur le métal (B). La régénération du complexe Co(dmpe)₂H serait observé dans l'étape C par déprotonation grâce à l'ajout d'une base.

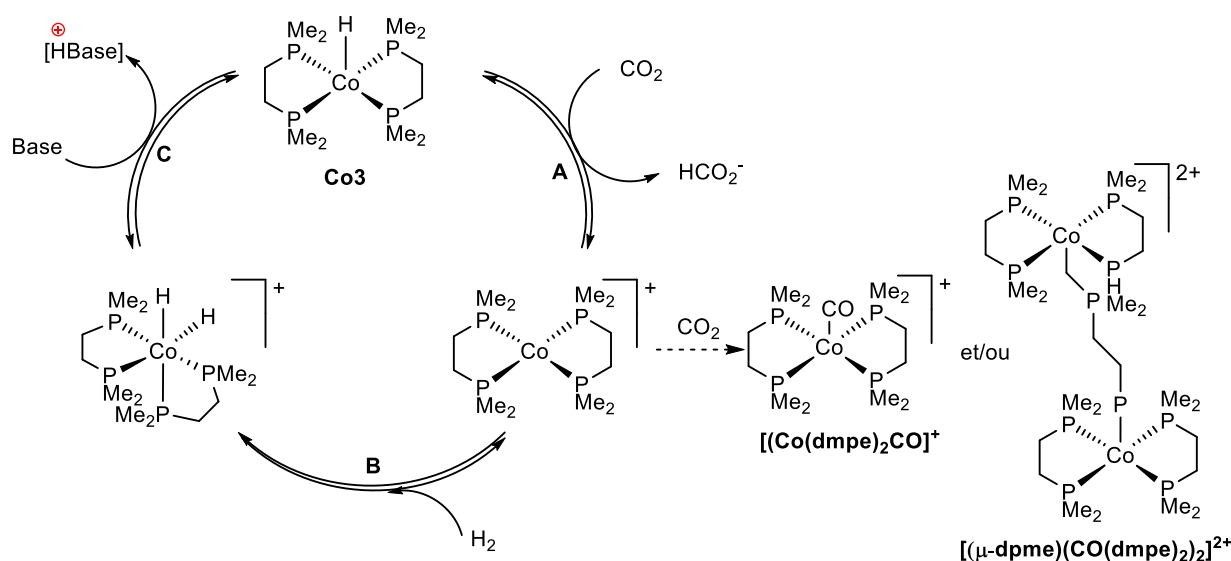


Schéma 13 : Mécanisme développé par Linehan pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate avec le complexe **Co3**.

En 2017, Linehan a développé un nouveau complexe de cobalt **Co4** (Figure 21) pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate avec une base moins forte (7 unités de pKa plus faible) que la base de Verkade.[79] Ainsi, un TOF de 150 h⁻¹ à 25 °C a été observé avec le complexe de cobalt tétraphosphine défini [Co(L2)(CH₃CN)]BF₄, où L2 = 1,5-diphényl-3,7-bis(diphénylphosphino)-propyl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane, sous une pression de 1,7 atm de H₂/CO₂ (1/1) en présence de 2-terbutyl-1,1,3,3-tétraméthylguanidine comme base. Un TOF maximal de 180 h⁻¹ a été obtenu en changeant le ratio de pression H₂/CO₂ (3/1). La réaction semblerait limitée par l'addition de dihydrogène et la déprotonation du complexe dihydrure de cobalt (III) résultant. Par conséquent, des concentrations croissantes de base et d'hydrogène accélèrent la réaction.

Récemment en 2018, Bernskoetter et *coll.* ont synthétisé des complexes à ligands pinces **Co5** et **Co6** pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate (Figure 21).[80] Avec le

complexe **Co5** en présence d'un mélange LiOTf/DBU à 45 °C à 16 h, un TON de 29000 a été obtenu dans l'acétonitrile sous une pression de 69 bar de CO₂/H₂ (1/1) et un TON de 24000 avec **Co6** dans les mêmes conditions. Les paramètres métriques autour du centre du cobalt de **Co6** sont presque iso-structuraux avec ceux observés en **Co5**. De plus, l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone en utilisant le sel chlorure de **Co6** s'est déroulée de manière similaire à **Co5**, montrant seulement un TON légèrement réduit par rapport à l'analogue isopropyle. Cette observation suggère que l'effet stérique des donneurs de phosphine du ligand PNP n'a qu'une influence limitée. Les différences électroniques entre **Co5** et **Co6** ont été considérées comme très mineures.

I.3.4 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE CUIVRE.

En 2015, Watari et Ikariya ont publié des complexes de cuivre actifs pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.[37] Un TON de 103 a été obtenu avec le Cu(OAc)₂.H₂O **Cu1** dans le 1,4-dioxane en présence d'une base forte (DBU) sous une pression totale de 40 atm (CO₂/H₂O 1/1) à une température de 100 °C pendant 21 h. Plusieurs bases ont été utilisées mais le meilleur résultat a été obtenu avec le DBU. Lorsque le temps de réaction est porté à 116 h, un TON maximal de 167 a été atteint. A 60 atm de CO₂/H₂ (1/1), un TON de 103 a été réalisé. Avec une pression plus élevée de 80 atm, un TON de 165 a été obtenu avec 34 % de rendement de formiate. D'autres précurseurs de cuivre (Cu(NO₃)₂.2,4H₂O ; Cu(OCH₃)₂ ; Cu(OTf)₂ ; CuBr ; CuCl ; CuI) ont été évalué mais ils ont montré des activités similaires.

Divers solvants aprotiques tels que THF, diglyme, DMAc, dioxane ont également été évalués et il s'est trouvé que le 1,4-dioxane détienne le meilleur résultat. En plus de son rôle de stabilisateur, il semble que le DBU agisse également comme un ligand en se coordonnant sur le cuivre avant la formation de l'espèce active (Schéma 14). Il a été démontré que l'activité catalytique de (DBU)₂CuI (TON = 64) est comparable à celle du précurseur CuI (TON = 61) dans les conditions standards mentionnées ci-dessus. Suite à ces observations, un mécanisme (Schéma 14) a été proposé. L'espèce active, l'hydrure de cuivre pourrait-être généré à partir du précurseur (DBU)_nCuX sous pression de H₂. L'insertion du CO₂ sur la liaison Cu-H fournirait le formiate de cuivre (Cu-formiate). L'hydrure de cuivre pourrait régénérer par activation de H₂ avec la libération concomitante de l'acide formique assisté par la base DBU.

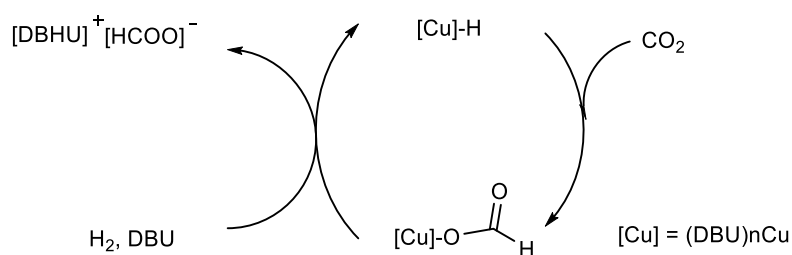


Schéma 14 : Mécanisme proposé par Watari et Ikariya pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Appel a décrit en 2015 un complexe de cuivre défini $L_3Cu(CH_3CN)PF_6$ **Cu2** actif, où $L_3 = 1,1,1$ -tris-(diphénylphosphinométhyl)éthane, pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone dans l'acétonitrile avec le DBU, utilisé comme base.[81] A $140\text{ }^\circ\text{C}$ et avec $0,1\text{ mol}\%$ de catalyseur, un TON supérieur de 500 a été observé après 20 h de réaction et un TOF de 48 h^{-1} a été obtenu avec $0,05\text{ mol}\%$ de catalyseur après 2 h de réaction sous une pression de 40 atm de CO_2/H_2O (1/1). La valeur du TON et la stabilité thermique sont meilleures que celles obtenues avec le système au cuivre développé par Watari (TON = 165, $100\text{ }^\circ\text{C}$). Pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel et choisir les meilleures conditions de réaction, l'auteur a étudié les réactions à basse pression (1,8 atm) de H_2/CO_2 à $60\text{ }^\circ\text{C}$ par spectroscopie RMN. Dans ces conditions, une conversion complète en $[H(DBU)]O_2CH$ a été observée avec un TOF initial de $(3,7 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}\text{ h}^{-1}$.

I.3.5 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LES COMPLEXES DE NICKEL.

Avec les travaux de Inoue et *coll.* en 1976, un TON de 7 a été obtenu après 20 h de réaction avec le complexe de nickel $[Ni(dppe)_2]$, dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane, en présence de triéthylamine comme base dans des conditions douces (t.a., 25 bar H_2 , 25 bar CO_2).[33] En 2003, Jessop et *coll.* ont décrit un complexe de nickel à ligand phosphine $[NiCl_2(dcpe)]$ actif pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique en présence de DBU.[66] Un TON de 117 (TOF = $15,6\text{ h}^{-1}$) a été obtenu sous une pression de 100 bar de H_2/CO_2 (1/1,5) à $50\text{ }^\circ\text{C}$ après 7,5 h de réaction. Avec l'augmentation de la pression à 200 bar, une activité maximale de 4400 tours a été obtenue après 216 h de réaction.

En 2017, Linehan et *coll.* ont synthétisé un complexe de Nickel à ligand biphosphine de type $[NiL_4](BF_4)$ **Ni1**, où $L = 1,2$ -[bis(diméthoxypropyl)phosphino]éthane, et l'ont évalué pour la première fois en catalyse homogène dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate dans l'eau (Figure 22).[82] Un TON de $0,4\text{ h}^{-1}$ a été obtenu sous 34 bar de H_2/CO_2 de ratio (1/1)

à 80 °C dans une solution aqueuse de NaHCO₃. Le TON est bien sûr très faible mais il représente la première hydrogénation catalysée par un complexe de nickel dans l'eau utilisant une base peu coûteuse et facilement disponible telle que le NaHCO₃.

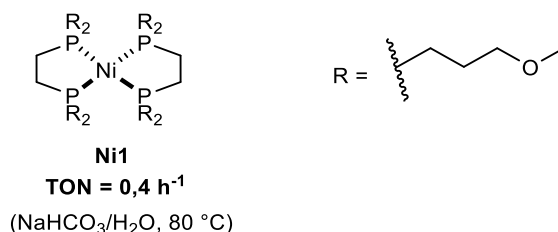


Figure 22 : Structure du complexe de Nickel de Linehan et *al.* pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

En 2017, Lu et son équipe ont décrit une synthèse d'un complexe binucléaire nickel-gallium **NiGal**. [83] Une activité catalytique remarquable pour l'hydrogénation du CO₂ en formiate à température ambiante avec un TON de 3150 et un TOF de 9700 h⁻¹ en présence de la base de Verkade dans le THF a été obtenue. Le gallium Ga(III) joue un rôle d'acide de Lewis et stabilise l'intermédiaire catalytique. L'importance de son rôle est davantage accentuée par comparaison avec l'analogue sans gallium **NiLH₃**, qui est essentiellement inactif pour l'hydrogénation du CO₂. Cette inefficacité est due à son incapacité à se lier et activer le dihydrogène. Les complexes sont décrits dans la figure suivante :

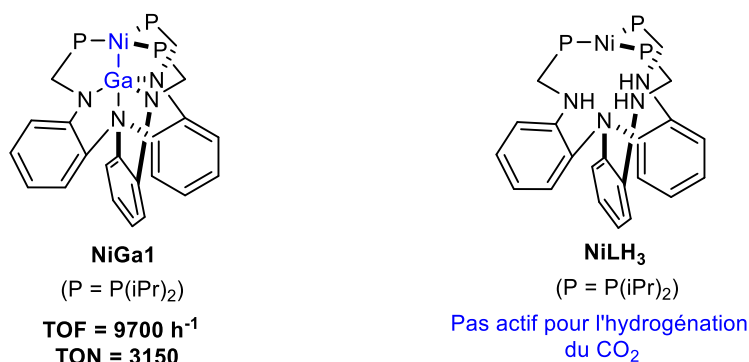


Figure 23 : Structures des complexes développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

En 2019, Klankermayer et *coll.* ont publié sur la synthèse de formiate en utilisant un complexe de Nickel obtenu par réaction Ni(BF₄)₂ **Ni2** et un ligand tétradentate NP₃ (NP₃ = tris[2-(diphénylphosphino)éthyl]amine) en présence de DBU dans l'acétonitrile. [84] Un TON de 846 a été obtenu avec 85 % de production de formiate sous une pression de 90 bar de H₂/CO₂ (2/1) à 100 °C après 20 h de réaction. En 72 h et à 120 °C, un TON maximal jamais atteint de 4650710 a été obtenu dans les mêmes conditions avec seulement 0,002 μmol de

charge catalytique. Les expériences ont montré que la combinaison adaptée entre le complexe **Ni2**, le ligand **NP3** et la base DBU relèvent d'une activité exceptionnelle. Récemment, Appel et *coll.* ont observé la coordination de la base DBU avec le centre métallique comme un facteur crucial pour un renouvellement catalytique élevé dans l'hydrogénation du CO₂ avec des catalyseurs au cuivre et elle est peut-être comparable avec ce système. Après 20h de réaction sans additifs, un TON aux environs de 1500 a été obtenue. Ainsi des acides de Lewis ont été ajoutés et le meilleur TON de 6260 a été obtenu avec le LiBF₄ avec une nette diminution de la quantité catalytique.

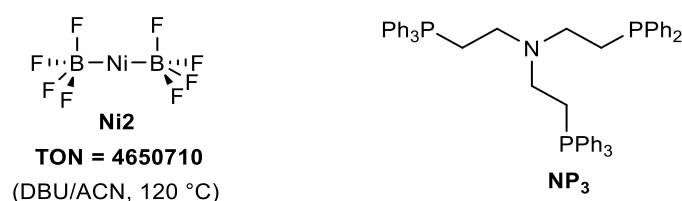


Figure 24 : Structure du complexe **Ni2** et du ligand tétradentate **NP3** utilisée pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

I.4 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE SANS METAUX DE TRANSITION.

Récemment en 2019, Hu, et *coll.* ont publié pour la première fois l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate sans métal de transition.[85] Le catalyseur de Lewis de type [M₂(BCF)₂-CO₃] formé *in situ* à partir du tris(pentafluorophényl)borane (BCF) et M₂CO₃ où M = K, Cs, Na..., réagit avec le CO₂ et H₂ pour former le formiate. Un TON de 3941 a été obtenu avec le catalyseur BCF/Cs₂CO₃ sous une pression de 60 bar de H₂/CO₂ (2/1) après 48 h de réaction à 160 °C. Avec un mélange BCF/KHCO₃, un TON de 3386 a été observé dans les mêmes conditions. Sans acide de Lewis, ni base, aucun TON n'a été observé.

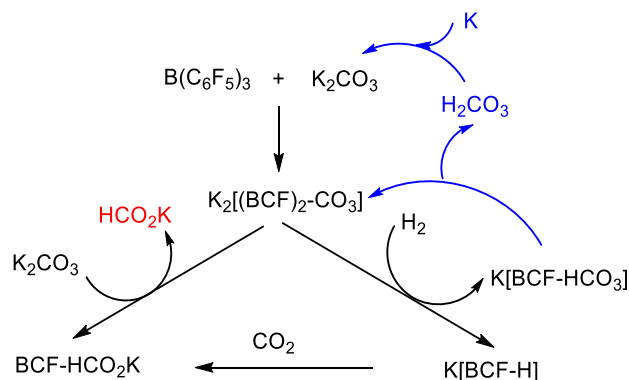


Figure 25 : Hydrogénation du dioxyde de carbone de Hu sans métaux de transition.

I.5 - HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN ACIDE FORMIQUE DANS L'EAU.

Les premières recherches pour développer l'hydrogénation du dioxyde de carbone dans des conditions douces se sont concentrées sur la réduction photochimique ou électrochimique du dioxyde de carbone avec des catalyseurs à base de métaux de transition.[86] Récemment, le développement de l'hydrogénation du dioxyde de carbone dans l'eau a attiré beaucoup d'attentions, car le dioxyde de carbone est hautement soluble dans l'eau, étant un solvant bon marché, facilement disponible, non toxique et ininflammable. Ainsi beaucoup de travaux ont été développés dans ce domaine. [33], [86]–[88]

I.5.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN ACIDE FORMIQUE DANS L'EAU AVEC LES COMPLEXES DE METAUX NOBLES.

I.5.1.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN ACIDE FORMIQUE DANS L'EAU AVEC LES COMPLEXES D'IRIDIUM.

En 2011, Peris et *coll.* ont publié la synthèse des complexes d'iridium hydrosolubles de type $[\text{IrI}_2(\text{AcO})(\text{bis-NHC})]$ **Ir11** portant des substituants sulfonâtes pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate en présence de KOH dans l'eau.[89] L'hydrogénation du dioxyde de carbone a été effectuée avec le dihydrogène où un TON de 190000 a été obtenu sous une pression de 60 bar de H_2/CO_2 (1/1) à 200 °C pendant 75 h. La même année, Hazari et ses collaborateurs ont publié un complexe d'iridium formiate de type $[\text{IrH}_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{PNP})]$ **Ir12** hydrosoluble et stable à l'air dans un milieu aqueux en présence de KOH. [90] Un TON maximal de 348000 avec 70 % de de production de formiate ont été obtenu sous une pression de 80 bar de H_2/CO_2 (1/1) à une température de 185 °C. Un TOF maximal de 18780 h^{-1} a été obtenu dans les mêmes conditions après 1 h de réaction. Il a été démontré que l'interaction donneur de liaison hydrogène du ligand PNP avec le formiate facilite l'insertion du CO_2 .

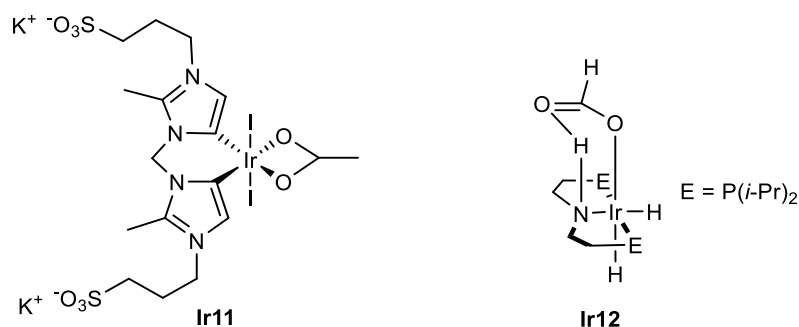


Figure 26 : Structure des complexes d'iridium pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l'eau.

En 2015, Himeda a décrit une hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate catalysée par des complexes d'iridium avec divers ligands azotés bidentates sensibles aux protons (Figure 27).[91] Un TON de 2090 a été obtenu avec le complexe **Ir15** à 80 °C et un TON 610 à 100 °C. Cette baisse d'activité montre que le complexe **Ir15** se décompose au-delà de 100 °C. Avec un TON de 5990 à 100 °C, le complexe **Ir14** montre une bonne tolérance vis-à-vis de la température. Ce qui explique l'augmentation du TON jusqu'à 6440 à 120 °C avec le complexe **Ir14**. Un TON maximal de 8080 a été obtenu avec **Ir15** sous une pression de 10 bar de H₂/CO₂ (1/1) dans une solution basique de KHCO₃ à 50 °C pendant 48 h et un TON de 7680 avec **Ir14** dans les mêmes conditions. Un plus faible TOF de 388 h⁻¹ a été obtenu avec le complexe **Ir13**.

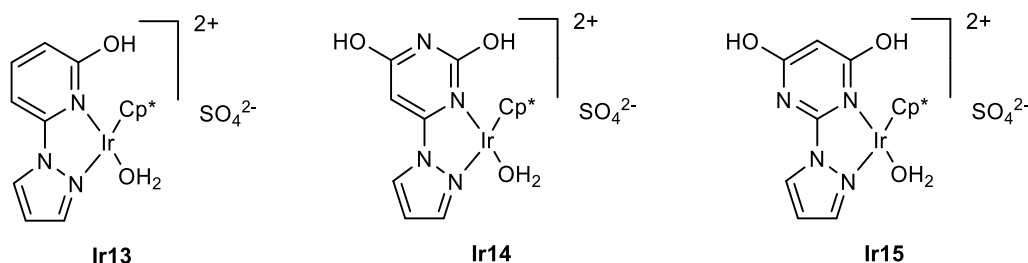
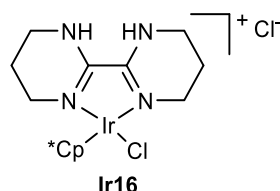


Figure 27 : Structure des complexes d'iridium développés par Himeda pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l'eau.

En 2016, Li et *coll.* ont développé un complexe d'iridium [IrCp*(L1)Cl]Cl **Ir16** (L1 = 2,2'-bi-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine) actif pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l'eau sans utilisation de base.[92] Un TOF de 13100 h⁻¹ a été observé à 80 °C sous 50 bar de H₂/CO₂ (1/1) en 5 mn de réaction. Les auteurs ont voulu comparer les résultats avec ou sans base. L'ajout de NaHCO₃ dans la solution a permis de réaliser la réaction en 5 mn et une augmentation du TOF jusqu'à 37440 h⁻¹ a été observée sous 50 bar de H₂/CO₂ (1/1) à 80 °C. En 16 h dans les mêmes conditions, un TON de 87000 a été obtenu. Enfin, en

présence de KHCO_3 , un TON maximal de 196000 a été observé lorsque le temps de réaction est porté à 24 h. La réussite de ce complexe pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone sans base a fourni une stratégie pour de nouveau système catalytique. De plus, ce complexe à l'iridium présente également une réactivité satisfaisante pour l'hydrogénation du CO_2 en solution aqueuse basique, ce qui le rend plus adaptable à diverses applications potentielles dans le futur.



TON = 10000 (H_2O , 40 °C)
TON = 196000 ($\text{KHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, 80 °C)

Figure 28 : Structure du complexe d'iridium développé par Li et coll. pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans l'eau sans base.

I.5.1.2 - HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN ACIDE FORMIQUE DANS L'EAU AVEC LES COMPLEXES DE RUTHENIUM.

En 1989, Khan et *coll.* ont reporté la formation d'acide formique et de formaldéhyde comme produit initial dans des réactions inverses de type « water-gas-shift » utilisant un complexe de ruthénium $\text{K}[\text{RuCl}(\text{EDTA-H})]$, (EDTA = éthylènediamine tétraacétate) dans l'eau.[10] Initialement en l'absence de base, un TOF de 1200 h^{-1} a été obtenu sous des conditions relativement douces (3 bar de H_2 , 17 bar de CO_2 , 40 °C). Cependant, l'acide formique et le formaldéhyde formés se décomposent en CO et H_2O . Ainsi la formation non sélective de l'acide formique était possible avec ce système.

En 2004, Fukuzumi et *coll.* ont publié le deuxième article sur l'hydrogénation du CO_2 sans base dans l'eau en présence d'un complexe de ruthénium hydrosoluble correspondant à $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(4,4'\text{-OMe-bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ **Ru20**, (4,4'-OMe-bpy = 4,4'-diméthoxy-2,2'-bipyridine).[87] Ainsi un TON de 55 correspondant à une concentration de $0,06 \text{ molL}^{-1}$ d'acide formique a été obtenu après 70 h de réaction sous des conditions douces (55 bar de H_2 , 25 bar de CO_2 , 40 °C). Le pH de la solution était de 2,5 à 5 dans ces conditions. Dans une étude de suivi réalisée par le même groupe en 2006, son activité en solution aqueuse acide a été testée pour le complexe d'iridium correspondant à $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(4,4'\text{-OMe-bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ **Ir10**.[87] Un TOF de 27 h^{-1} a été obtenu pour une réaction en présence de tampon citrate à pH égal à 3,0 dans les mêmes conditions que précédemment (55 bar H_2 , 25 bar CO_2 , 40 °C).

L'activité exacte dans l'eau pure reste incertaine, mais à partir du graphique temps/TON dans les informations à l'appui, on peut conclure que la vitesse de réaction est dans la même gamme ou un peu plus rapide dans l'eau pure.

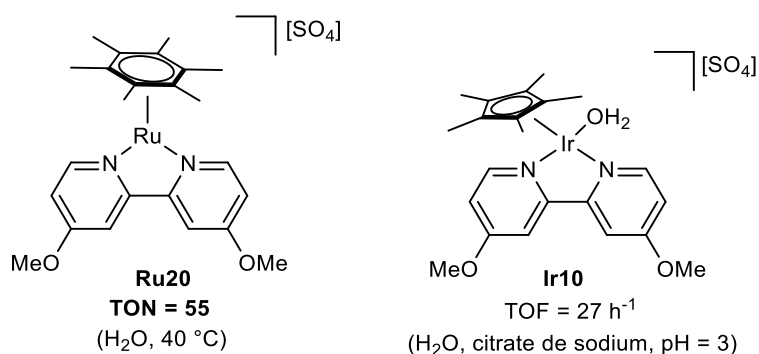


Figure 29 : Structure des complexes utilisés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique sans base dans l'eau.

En 2000, Joo et *coll.* ont décrit les premiers travaux d'hydrogénation du bicarbonate en formiate comme alternative à la réduction du dioxyde de carbone avec les amines.[93] Des complexes de ruthénium à ligands hydrosolubles tels que le *m*TPPMS ou le PTA ont été évalués (Figure 30). Un TOF de 345,7 h⁻¹ a été obtenu en l'absence de CO₂ sous une pression de 60 bar de dihydrogène et un pH égal à 8,3 avec le complexe de ruthénium **Ru21** [RuCl₂(PTA)₄].[94] A pH = 5,86 dans une solution de (10% HCO₃⁻/90% CO₂), un TOF de 807,3 h⁻¹ a été obtenu avec le complexe **Ru21** et un excès du ligand PTA. Ainsi, l'activité du catalyseur dépend donc du pH de la solution. En comparaison, un TOF de 9600 h⁻¹ a été observé avec le complexe de ruthénium binucléaire [RuCl₂(*m*TPPMS)₂]₂ **Ru22** sous une pression de 95 bar (35 bar de CO₂, 60 bar de H₂) pour l'hydrogénation du NaHCO₃ à 80 °C.[95]

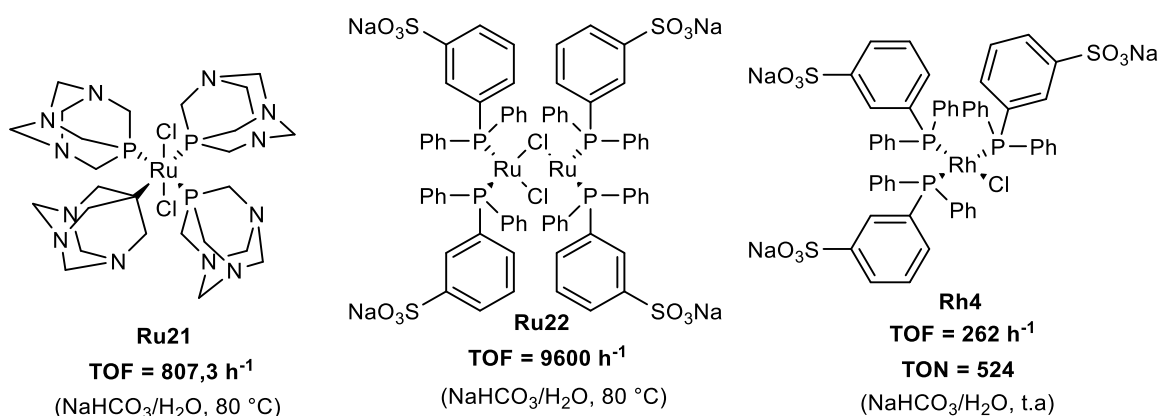


Figure 30 : Structure des complexes de ruthénium testés pour l'hydrogénation du bicarbonate.

En 2014, Moret, Dyson et Laurency ont évalués différents catalyseurs et solvants sans ajout de base pour l'hydrogénation du CO₂ en acide formique.[96] Le meilleur résultat a été obtenu avec le complexe de ruthénium défini [RuCl₂(PTA)₄] **Ru21** (Figure 30). Dans l'eau pure, une concentration maximale de 0,204 mol.L⁻¹ sous une pression de 200 bar de H₂/CO₂ (3/1) à 60 °C. Le meilleur TON obtenu a été de 159 sous une pression de 100 bar de H₂/CO₂ (1/1). Un TON de 475 a été obtenu sous une pression de 100 bar de H₂/CO₂ (1/1) à 50 °C pendant 120 h de réaction avec 1,31 mol.L⁻¹ de concentration de formations d'acide formique dans un mélange DMSO/H₂O (9/1). Le catalyseur a été recyclé et réutilisé plusieurs fois sans que l'activité observée décroisse. De ce fait, une activité maximale de 749 tours a été atteinte après quatre recyclages avec 1,9 mol.L⁻¹ de concentration d'acide formique formée.

En 2017, Peng et *coll.* ont présenté de nouveaux complexes rigides de ruthénium à ligand pince NNN pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate en acide formique (Figure 31).[97] Le complexe **Ru23** a été évalué pour l'hydrogénation du dioxyde à 130 °C sous 45 atm de H₂/CO₂ (2/1) en présence de NaOH dans le THF/H₂O (1/1) pendant 24 h, ainsi un meilleur TON de 407 a été observé. En comparaison avec le complexe **Ru23**, les complexes **Ru24**, **Ru25** et **Ru26** ont été testés pour l'hydrogénation du bicarbonate de sodium dans les mêmes conditions. Ainsi avec le complexe **Ru26**, 1530 tours ont été recensés supérieures à toutes les autres activités. Cette observation est cohérente avec le phénomène selon lequel le centre métallique riche en électrons est favorable à l'hydrogénation du CO₂ car la triphénylphosphine est un ligand donneur σ plus fort que l'acétonitrile ou le ligand chlorure. Le complexe **Ru25** a présenté presque la même efficacité catalytique avec **Ru24** et moins que le complexe **Ru23**, ce qui indique que le groupe hydroxyle de la fraction pyridyle du complexe **Ru23** joue un rôle important dans le cycle catalytique.

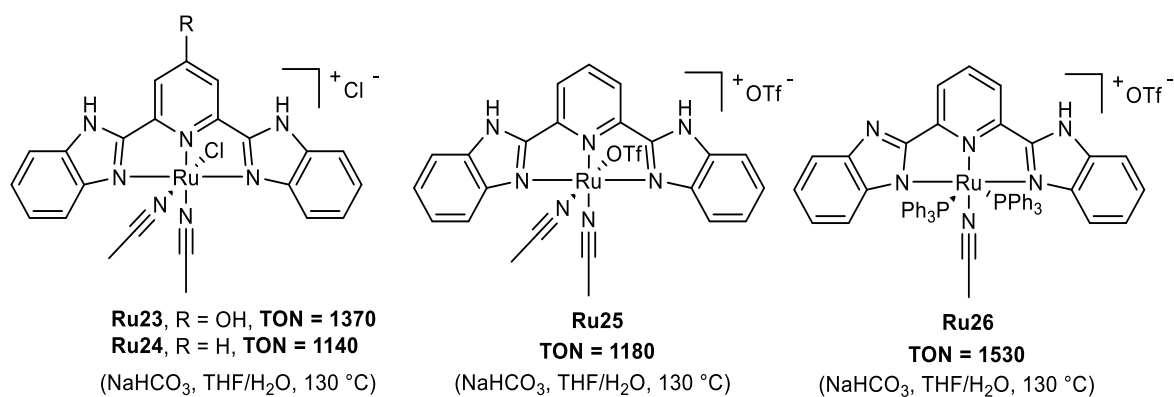


Figure 31 : Structure des complexes de ruthénium pour l'hydrogénation du dioxyde de carbonate et du bicarbonate de sodium en formiate.

I.5.1.3 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN ACIDE FORMIQUE DANS L'EAU AVEC LES COMPLEXES DE RHODIUM.

En 1993, Leitner et *coll.* ont décrit l'utilisation d'un complexe hydrosoluble de rhodium $[\{C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na\}_3P\}_3RhCl$ défini **Rh3** à ligand tris(*m*-sulfonatophényl)phosphine (TPPTS) pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans une solution Me_2NH/H_2O à température ambiante.[98] Un TON 3439 a été obtenu sous une pression de 40 bar de H_2/CO_2 (1/1) après 12 h de réaction. Avec l'utilisation du diméthylamine, aucune formation de *N,N*-diméthylformamide n'a été observée.

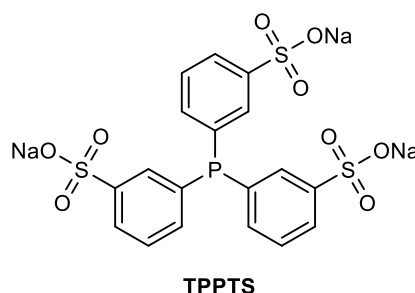


Figure 32 : Structure du ligand TPPTS utilisé par Leitner pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate.

En 1999, Laurency et *coll.* ont décrit un complexe de rhodium de $[RhCl(tppms)_3]$ **Rh4** (Figure 30) pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en milieu aqueux.[99] Un TON de 262 a été obtenu sous une pression de 80 bar de H_2/CO_2 (3/1) dans un mélange $CaCO_3/H_2O$ pendant 14 h à 24 °C. Avec une pression réduite jusqu'à 40 bar de H_2/CO_2 (7/1) en 2 h, un TON de 524 avec un TOF de $262\ h^{-1}$ ont été obtenus en présence de $NaHCO_3$. En 2011, Zhao et Joo ont rapporté la synthèse d'acide formique via l'hydrogénation du dioxyde de carbone dans une solution de formiate de sodium en présence du complexe **Rh4**. [88] Une concentration excédentaire d'acide formique de $0,11\ molL^{-1}$ a été obtenue après 20 h dans une solution de HCO_2Na à 0,05 M dans des conditions douces (50 bar H_2 , 50 bar CO_2 , 50 °C). Seule une formation négligeable d'acide formique a été observée en l'absence d'additif de formiate de sodium. Cette découverte indique que HCO_2Na joue très probablement également un rôle dans la génération du catalyseur actif.

Depuis les premières études des groupes de Inoue en 1976 et de Khan en 1989 avec des catalyseurs au ruthénium, [33], [10], qui montraient des activités avec des ligands phosphines qui continuaient à être des ligands de choix pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en présence d'eau. Les travaux des groupes de Tsai et Nicholas, Fukuzimu ont montré que l'eau

joue un rôle crucial en augmentant la vitesse de réaction. [100], [87] Plusieurs systèmes à base de ruthénium, d'iridium, de rhodium, de nickel, de manganèse, de fer montrent de très bonnes activités. Des TONs record jamais atteints de 3500000 dans un mélange H₂O/THF et 4650710 dans un mélange DBU/ACN ont été obtenus avec des complexes d'iridium et de nickel. [37], [84] Les travaux de Beller ont montré l'efficacité des complexes de fer et de cobalt sur l'hydrogénation des carbonates en présence des bases de Lewis comme co-catalyseur qui jouent un rôle d'amélioration des TONs. [84], [75] Avec une pression réduite de 1 bar, le groupe de Linehan a obtenu un TON de 2000 avec un complexe de cobalt. [77] Le groupe de Hazari a mis en évidence un catalyseur à base de fer avec un TON de 58990 sous une pression CO₂/H₂ (1/1) de 69 atm à 80 °C pendant 16 h dans le THF en présence d'un co-catalyseur LiOTf. [74] L'importance de la pression dans ces réactions est déterminante puisque généralement la réaction requiert de fortes pressions afin de favoriser la création de formiate. L'acide formique peut donc être obtenu de façon efficace et renouvelable à partir du CO₂, par hydrogénation. Il pourrait donc être considéré comme une bonne plateforme pour la synthèse indirecte de produits chimiques à partir du CO₂. Après ces bons résultats obtenus sur l'hydrogénation du CO₂ en acide formique il a été envisagé par la suite de passer à la revue de l'hydrogénation du dioxyde de carbone pour la synthèse de formamide, qui est un intermédiaire pour la formation de méthanol.

II – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN FORMAMIDES.

La formation de formamide est une méthode qui combine la réduction du dioxyde de carbone avec un équivalent de H₂ et la formation d'une nouvelle liaison C-N par la réaction de condensation.[10] Similaire à la formation de formiate d'alkyle, elle nécessite la présence de catalyseur pour passer directement du dioxyde de carbone au formamide. Les deux formamides les plus connus dans le domaine industriel sont le formamide (HCONH₂) et le *N,N*-diméthylformamide ([HCON(CH₃)₂], DMF).

Le formamide est un liquide hygroscopique à pH neutre, inodore, à température de fusion de 2,55 °C avec un point d'ébullition de 210 °C. Il a été utilisé principalement pour la production d'acide formique par réaction avec l'acide sulfurique. Il est utilisé aussi comme solvant, car il a de bonnes propriétés de solubilité pour de nombreux sels inorganiques, polymères et produits naturels. Le formamide est également un composant disponible dans la synthèse organique: la *N*-formylation des amines et la production de formanilide, des

hétérocycles azotés (par exemple caféine, imidazole, théophylline, pyrimidine) et formiate de méthyle. Le formamide commence à se décomposer au-dessus de 100 °C, principalement en monoxyde de carbone et en ammoniac. La déshydratation du formamide commence également et donne des traces de cyanure d'hydrogène.

Le *N,N*-diméthylformamide (DMF) est utilisé principalement comme solvant polaire dans les réactions chimiques.[101] Il peut être utilisé comme un ligand pour la préparation de complexes métalliques,[102] comme agent déshydratant,[103] comme source d'agent réducteur,[104], [105] ou même comme catalyseur.[106] Le DMF peut aussi participer, en raison de sa structure, à de nombreuses réactions en servant de bloc polyvalent de construction pour divers unités (Schéma 15).[107]

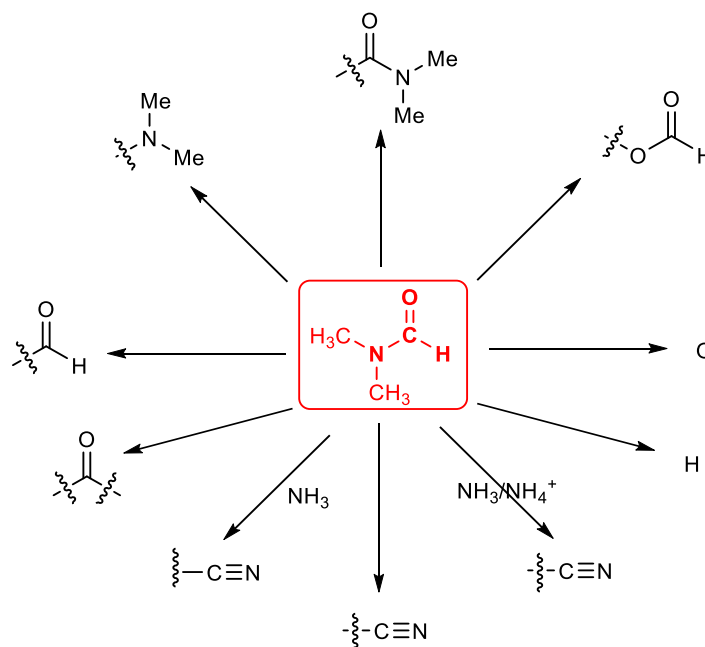
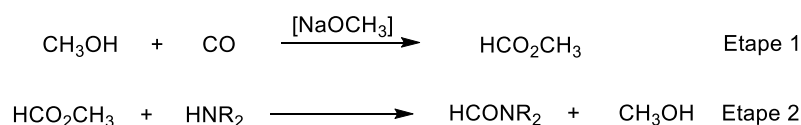


Schéma 15 : Divers groupements fonctionnels qui peuvent être dérivés du DMF.

Le formamide, le *N*-méthylformamide et le *N,N*-diméthylformamide sont fabriqués en deux étapes ou par synthèse directe (Schéma 16). Dans le procédé en deux étapes, le formiate de méthyle est produit dans la première étape du procédé. Dans la deuxième étape, du formiate de méthyle d'une pureté de 96 % est mis en réaction avec de l'ammoniac, de la méthylamine, ou de la diméthylamine pour donner les produits correspondants et le méthanol. Le méthanol est recyclé dans l'étape de synthèse du formiate de méthyle. Un catalyseur est nécessaire dans la deuxième étape du processus. Dans la synthèse directe, le formamide, le *N*-méthylformamide et le *N,N*-diméthylformamide sont synthétisés directement à partir du CO et NH₃, de la méthylamine ou de la diméthylamine en présence d'un alcoolate comme catalyseur.

Deux étapes:



Synthèse directe:

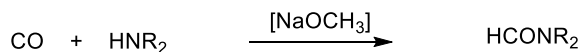


Schéma 16 : Méthodes de production de formamide.

Le formamide peut être synthétisé par hydrogénation du dioxyde de carbone en présence d'amine avec une ou plusieurs fonctionnalités N-H (Schéma 17).

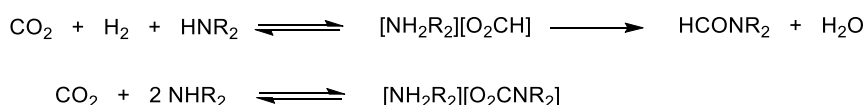


Schéma 17 : Réactions de formation de formamides à partir du dioxyde de carbone.

En 1970, Haynes et *coll.* ont rapporté pour la première fois en catalyse homogène la formation de formamide à partir du dioxyde de carbone en présence de complexes phosphines avec divers métaux comme Co, Rh, Ir, Pt, Pd, Ru et le Cu.[108] Les TONs les plus élevés ont été observés après 17 h de réaction à 125 °C et sous une pression de 55 bar de H₂/CO₂ (1/1) de 1000 pour [CoH(dppe)], 1200 pour [IrCl(CO)(PPh₃)₂] et 900 pour le complexe [CuCl(PPh₃)₃] dans le benzène. D'autres synthèses sporadiques de DMF *via* les dérivées de CO₂/H₂ de *N*-formylations apparaissent dans la littérature utilisant les métaux précieux pour faciliter la réaction.[109]

II.1.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN FORMAMIDES AVEC LES METAUX NOBLES.

II.1.1.1 - HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN FORMAMIDES AVEC LES COMPLEXES D'IRIDIUM.

En 2018, Tu et *coll.* ont réalisé la formylation diverses amines primaires, secondaires et chirales en utilisant un complexe d'iridium de type **NHC-Ir** dans le méthanol sous 60 bar de H₂/CO₂ (1/1) à 100 °C (Schéma 18).[110] Un TON maximal de 990 a été observé sans base pendant 20 h de réaction. Avec ces paramètres, divers amines ont été évaluées et de bons rendements compris entre 53 et 97 % ont été obtenus. Ce complexe a été testé 10 fois de suite sans aucune perte évidente de la production de DMF.

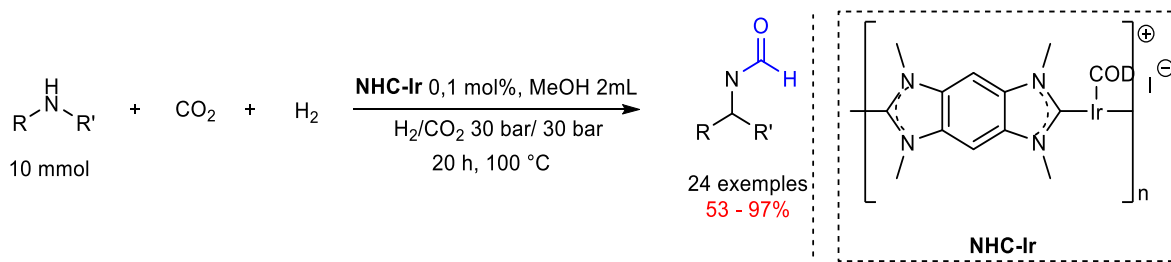


Schéma 18 : *N*-formylation de Zhang avec un complexe d'Iridium.

Avec les résultats obtenus, un mécanisme plausible catalysé par le complexe de coordination **NHC-Ir** a ensuite été proposé dans le schéma ci-dessous. Initialement, l'espèce cis-dihydrure **A** a été générée à partir du catalyseur, qui peut agir comme le catalyseur réel dans les transformations d'hydrogénations ultérieures. Les amines pourraient facilement réagir avec le CO_2 pour former des sels internes. Après une attaque nucléophile directe du groupe carbonyle des sels, et une espèce coordonnée **B** a été générée avec l'ion ammonium **C**. Après le transfert d'hydrure, l'intermédiaire actif **D** pourrait en outre réagir avec l'hydrogène pour générer l'intermédiaire **E**, qui pourrait en outre réagir avec l'ammonium **C** conduisant à la formation finale de formamide avec la production correspondante d'amine et d'eau et l'espèce **A** serait régénérée.

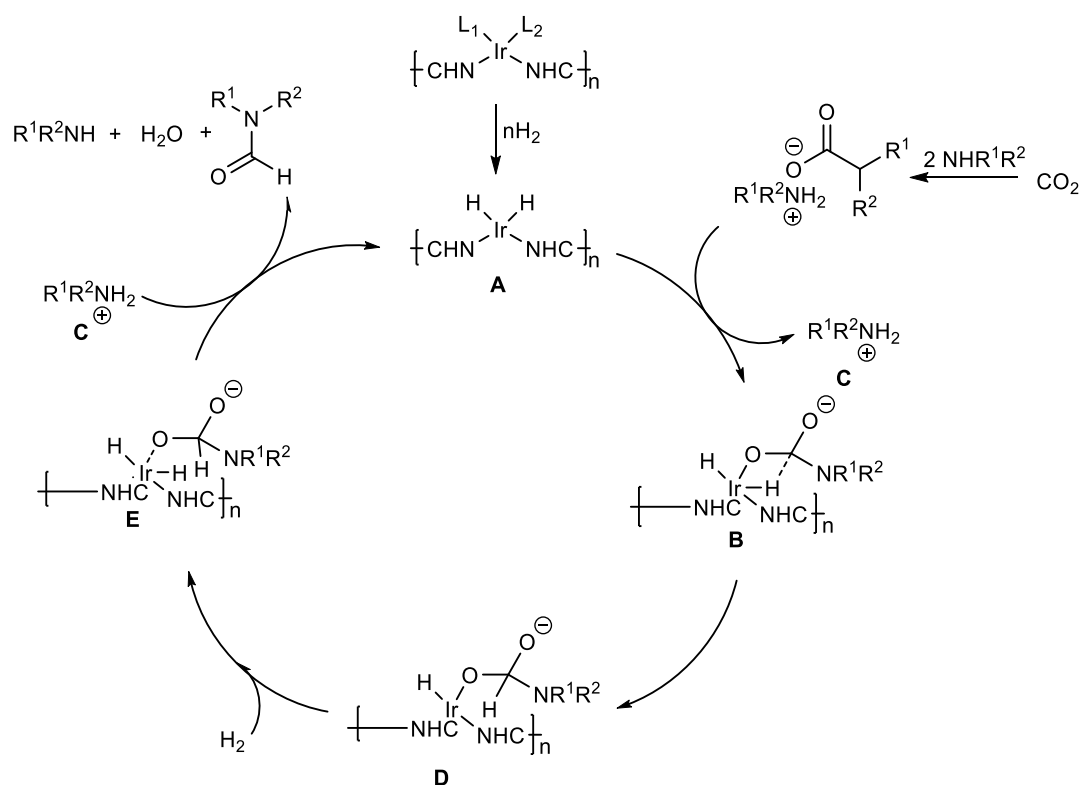


Schéma 19 : Mécanisme proposé pour la *N*-Formylation d'amine.

II.1.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN FORMAMIDES AVEC LES COMPLEXES DE RUTHENIUM.

En 1994, Noyori et *coll.* ont décrit l'utilisation d'un catalyseur de ruthénium, $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ **Ru3**, pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en DMF, sous des pressions de 80 bar de H_2 et 130 bar de CO_2 supercritique à 100 °C après 19 h de réaction avec un TON impressionnant de 370000 avec un TOF de 19474 h^{-1} . [111] Cette valeur est de loin supérieure au chiffre le plus élevé (TON = 3400, rendement de 72,5 %) rapporté pour la production de DMF à partir de CO_2 dans un solvant liquide. [112] L'utilisation d'un catalyseur soluble dans le scCO_2 et la haute miscibilité de H_2 sont cruciales pour cette réaction. Des conversions et des rendements jusqu'à 99 % avec le NHMe_2 ont été obtenus. Cette production de formamide se déroule en deux étapes (Schéma 20) : (1) l'hydrogénation du CO_2 rapide en acide formique catalysée par le complexe de ruthénium, (2) suivi de la condensation thermique plus lente de l'acide formique et de l'amine. L'amine agit comme une base pour stabiliser l'acide formique pour la première étape et sert de réactif pour la deuxième étape.

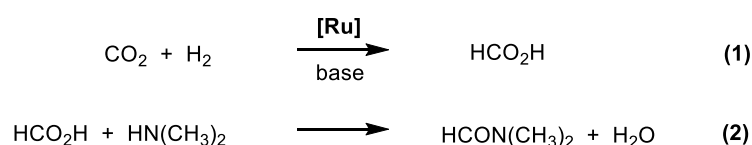


Schéma 20 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en formamide.

En 1997, Baiker et *coll.* ont constaté qu'en remplaçant le groupement PMe_3 du complexe de Noyori $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ **Ru3** par un ligand dppe, la production de DMF était augmentée avec un TON deux fois plus élevé de 740000 et un TOF environ 36 fois plus élevé de 360000 h^{-1} avec le complexe de ruthénium **Ru6** sans solvant. [48] Les auteurs ont affirmé que les complexes de ruthénium avec des ligands phosphines bidentates présentent une activité plus élevée que les systèmes catalytiques rapportés jusqu'à présent pour la synthèse de DMF sans solvant et du formiate de méthyle à partir du dioxyde de carbone.

La faible basicité des amines aromatiques a entravé l'hydrogénation du dioxyde de carbone, et ceci contraint la formylation des anilines avec du CO_2 et de H_2 (Schéma 21). [113] L'utilisation d'autres bases résout ce problème. Avec le système de Noyori **Ru3**, la formanilide a été formée avec 35 % de rendement en présence de DBU sous 120 bar de CO_2 et 80 bar de H_2 à 100 °C pendant 10 h de réaction. Pour obtenir des rendements appréciables de formanilide (jusqu'à 85 %) avec un TON de 1400, l'augmentation du temps de réaction jusqu'à 23 h et l'addition de la base forte DBU en excès par rapport à l'aniline faiblement basique étaient

nécessaires. La production de *N*-formylmorpholine était également possible avec un rendement quantitatif en utilisant **Ru6** en présence de scCO_2 . Pour ce substrat, le TOF pourrait être augmenté d'un ordre de grandeur à 68400 h^{-1} par l'addition de petites quantités d'eau au mélange réactionnel. L'ajout d'eau a amélioré la solubilité du carbamate solide formé à partir de dioxyde de carbone et de morpholine.[114]

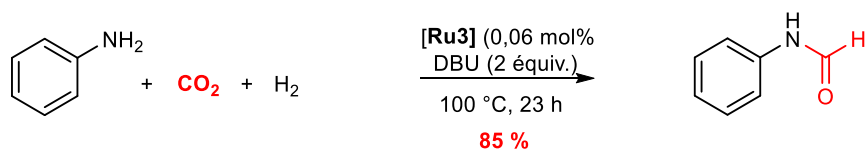


Schéma 21 : Synthèse de formanilide à partir de l'aniline par hydrogénation du dioxyde de carbone.

En 2015, Ding et *coll.* ont rapporté le catalyseur de *N*-formylation le plus productif **Ru15** rapporté jusqu'ici, obtenant un TON de 1850000 pour la synthèse de 4-formylmorpholine en 157 h sous 70 atm de CO_2/H_2 (1/1) à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (Schéma 22).[109] Un TON de 1940000 a été observé après 96 h avec la morpholine dans le THF avec 97 % de rendement. Des rendements compris entre 52 et 99 % ont été obtenus avec 0,01 mol% du complexe à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 h. Ce complexe a été testé 12 fois de suite sans perte conséquente de son activité.

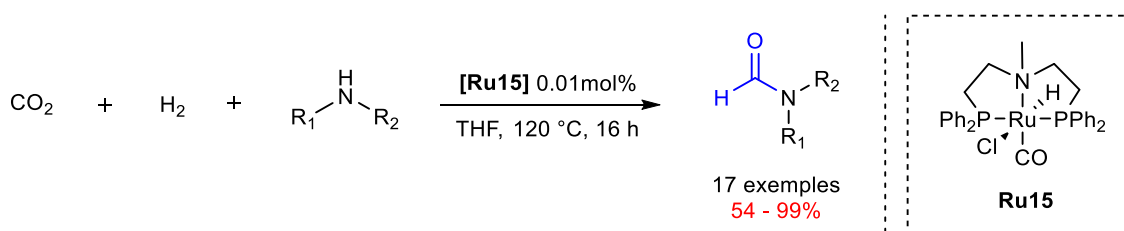


Schéma 22 : Formylation de Ding et *coll.*

II.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN FORMAMIDES AVEC LES METAUX ABONDANTS.

II.2.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN FORMAMIDES AVEC LES COMPLEXES DE FER.

En 2010, Beller et *coll.* ont évalué le complexe $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/\text{PP}_3$ **Fe1** formé in situ à partir de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et du ligand tétraphos PP_3 pour la formation de formamide.[67] Le diméthylformamide est isolé avec 75 % de rendement avec un TON de 727 sous une pression de H_2/CO_2 (60/30) en présence d'amine à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 20 h. En outre, la *N*-formylpipéridine est aussi formée avec un TON de 373 soit 41 % de rendement de production.

En 2018, Bernskoetter et *coll.* ont publié une formylation en utilisant le complexe de fer **Fe13** (Schéma 23).[115] Avec 0,02 mol% de ce complexe et 7 mmol de morpholine comme substrat pendant 4 h à 120 °C, un TON de 4620 a été obtenu. Avec une combinaison de gaz H₂/CO₂ à 34,5 bar chacun, le rendement en formamide est de 37 % et un TON de 1930. En revanche, avec des rapports H₂/CO₂ de 13,8 bar/55,2 bar, 27,6 bar/41,4 bar et inversement le rendement et le TON diminuent progressivement. L'absence de conversion des amines aromatiques a été constatée. Elle pourrait être expliquée par le fait que ces substrats aromatiques posent des problèmes aux complexes à base de métaux précieux de par leur basicité et de leur caractère nucléophile. Avec divers amines comme substrats, des rendements variant de 8 à 92 % avec des TONs de 390 à 4620 ont été observés. Un meilleur TON de 8900 a été obtenu avec un substrat d'amine pyrrolydine en excès après 16 h de réaction.

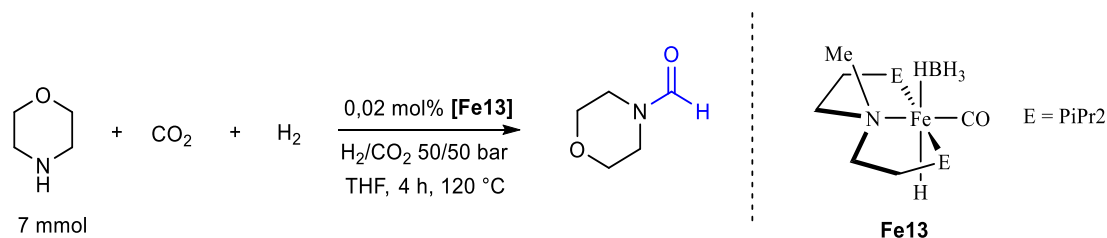


Schéma 23 : Réaction de formylation de Jayarathne.

II.2.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN FORMAMIDES AVEC LES COMPLEXES DE COBALT.

En 2017, Milstein et *coll.* ont évalué des complexes pinces de cobalt à ligand PNP pour la *N*-formylation des amines primaires et secondaires avec le dioxyde de carbone et le dihydrogène (Schéma 24).[116] Ainsi, la réaction de l'hexylamine en présence de 30 bar de CO₂ et 30 bar de H₂ utilisant le NaHBET₃, tBuOK comme base et le complexe Co-(PNPH)Cl₂ **Co7** dans le toluène a fourni 99 % de rendement en *N*-hexylformamide à 150 °C après 36 h de réaction. Avec ces paramètres, la *N*-formylation des amines primaires aliphatiques et benzyliques a engendré sélectivement les formamides correspondants avec de bons rendements de 60 à 99 %.

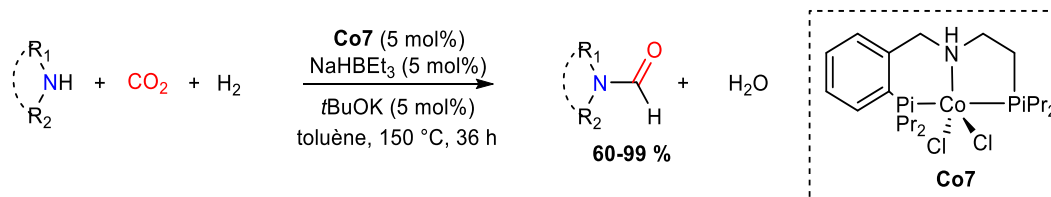


Schéma 24 : Réaction de formylation des amines de Milstein.

Le groupe de Milstein a proposé un mécanisme dans le Schéma 25. Le complexe **Co7** est réduit premièrement avec du NaHBEt_3 pour former le complexe paramagnétique **Co-Cl** qui est l'espèce active. Ce dernier, avec l'addition de la base tBuOK , fournirait le complexe **Co7A**. Le complexe **Co7B** est engendré par hydrogénation de l'espèce **Co7A**. L'insertion du CO_2 sur l'espèce **Co7B** pourrait conduire à la formation de l'espèce formiate **Co7C**, qui réagirait avec l'amine en régénérant l'espèce **Co7A** en formant le formiate d'ammonium qui subirait une déshydratation et pourrait fournir le formamide.

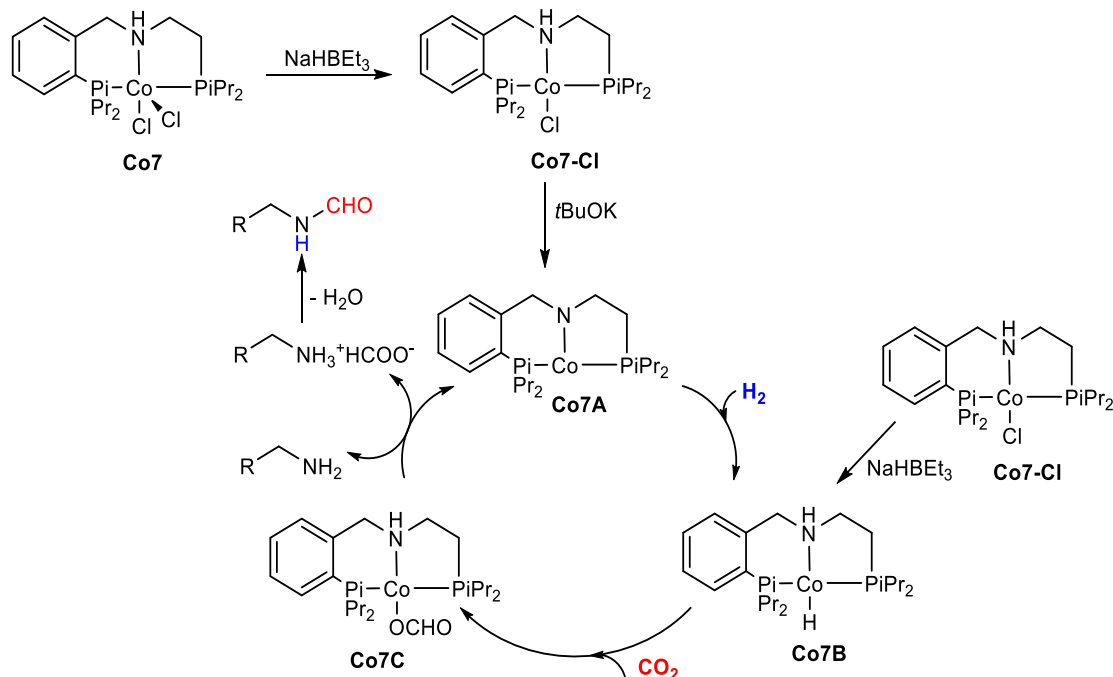


Schéma 25 : Mécanisme proposé par Milstein pour la *N*-formylation catalysée par **Co7**.

Les premiers travaux pour la formation de formamide par hydrogénation du dioxyde de carbone ont été réalisés par Haynes en 1970 avec des systèmes à base de métaux nobles ou de bonnes activités ont été notées. [117] Les travaux de Noyori ont montré une activité impressionnante jusque-là jamais atteint avec un TON de 370000 sous des pressions supercritiques de CO_2 (130 bar) et de H_2 (80 bar) en présence des complexes de ruthénium dans des conditions dures. [111] La solubilité du complexe dans le milieu supercritique et la haute miscibilité de H_2 jouent un rôle crucial. Avec la modification du complexe de Noyori par Baiker, un TON plus élevé de 740000 a été obtenu dans un milieu sans solvant. [48] Les auteurs ont affirmé que les complexes de ruthénium avec des ligands phosphines bidentates présentent une activité plus élevée. L'utilisation des systèmes à base de métaux abondants pour la formation de formamide a été abordée dans les travaux de Beller avec les complexes

de fer. [118] Un TON de 1940000 jamais atteint a été montré après 96 h pour la production de formamide par les travaux de Ding. [109]

III – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN METHANOL.

Le méthanol ou alcool méthylique, de formule CH_3OH , est le plus simple des alcools. Il est un liquide incolore qui a l'aspect de l'eau et n'a pas d'odeur perceptible à basses concentrations. Il a une température de fusion de $-97,6\text{ }^\circ\text{C}$ avec un point d'ébullition de $64,6\text{ }^\circ\text{C}$. Le méthanol pur n'a été isolé pour la première fois qu'en 1661 par Robert Boyle, qui lui donna le nom *d'esprit de boites* car il provint de la distillation de caisse en bois.[119] Dans l'industrie, il est utilisé comme matière première pour la synthèse d'autres produits chimiques (Figure 33). Il est principalement utilisé pour la production du formaldéhyde ($\sim 40\%$), du méthyle tertiobutyléther (MTBE, 19%), de l'acide formique (10%). [10]

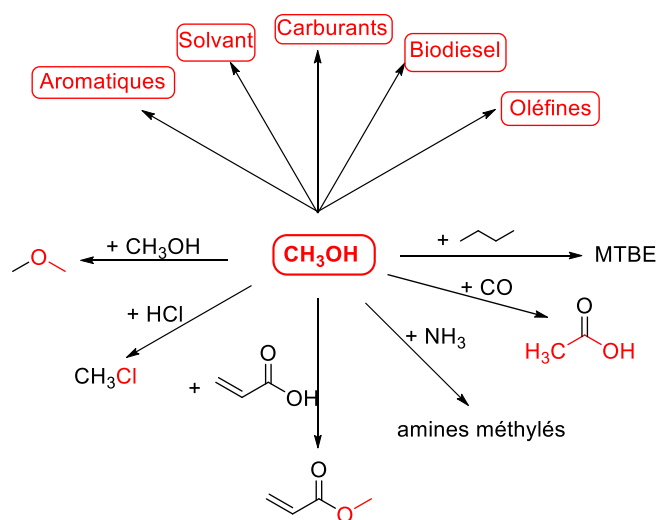


Figure 33 : Quelques exemples d'applications du méthanol.

L'utilisation du méthanol comme carburant a suscité beaucoup d'intérêt pendant les crises pétrolières des années 1970 en raison de sa disponibilité et de son faible coût. Les problèmes sont survenus très rapidement dans l'élaboration des mélanges essence-méthanol. En raison de son faible prix, certains ont commercialisé du carburant contenant trop de méthanol. D'autres ont utilisé des techniques de manipulation et de mélange inappropriées.

En 1923, le chimiste allemand Matthias Pier, travaillant pour **BASF** a développé un procédé pour convertir un gaz de synthèse constitué d'un mélange d'oxyde de carbone, de monoxyde, de dioxyde et d'hydrogène en méthanol. [31]

En 2013, 65 millions de tonnes de méthanol ont été consommées. Ainsi, c'est l'un des plus importants produits de l'industrie chimique. Le plus gros producteur de méthanol est l'entreprise **Méthanex**. Il a été estimé qu'environ 2 millions de tonnes de CO₂ sont converties chaque année en méthanol, ce qui fait la deuxième utilisation du CO₂ en tant que source de carbone pour la production de composés organiques après l'urée. La réduction du CO₂ en méthanol requiert l'activation de trois équivalents de H₂ et la coupure de la liaison C=O.[10]

La production directe du méthanol par hydrogénation du dioxyde de carbone a suscité un très grand intérêt aux chimistes. Elle a été reconnue comme un domaine à la pointe de la technologie dans la recherche énergétique et environnementale. En fait, le méthanol est l'un des éléments les plus importants de l'industrie chimique et aussi un bon produit de stockage d'hydrogène.[120]

Grâce à sa haute capacité de stockage en hydrogène de 99 g.L⁻¹ (contre 53 g.L⁻¹ pour l'acide formique), le méthanol est également un excellent candidat pour le développement de la voie du stockage et du transport de dihydrogène ou du dioxyde de carbone. De grosses quantités peuvent d'ores et déjà être obtenues industriellement via un procédé de déshydrogénation en présence d'un catalyseur hétérogène à base de zinc et de cuivre à très hautes températures (180 à 300 °C).[121] De nombreuses avancées ont été réalisées et de récents travaux ont décrit la production de CO₂ et de H₂ à partir de méthanol aqueux dans des conditions plus douces avec des catalyseurs organométalliques homogènes.[10], [122], [123], [124], [125]

III.1 - HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN METHANOL PAR DES METAUX NOBLES.

III.1.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN METHANOL AVEC LES COMPLEXES DE RUTHENIUM.

L'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol a été réalisée pour la première fois par le groupe de Tominaga en 1993 (Schéma 26).[126] Le système catalytique Ru₃(CO)₁₂/KI a été décrit pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane dans une solution de N-méthylpyrrolidone (NMP) à une température de 240 °C et sous une pression de 80 bar de CO₂/H₂ (1/3). Un TON de 32 (avec 19 mmol) pour la formation du méthanol a été observé dans ces conditions.

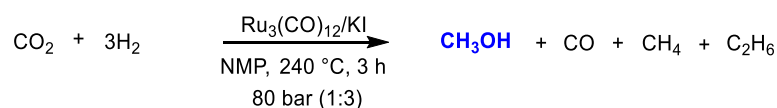


Schéma 26 : Premier exemple de l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.

En 2011, Sanford et *coll.* ont décrit une hydrogénation homogène du dioxyde de carbone en méthanol utilisant une catalyse en cascade constituée de trois catalyseurs homogènes via une réaction *one-pot*. [127] Ce système en cascade est composé de deux complexes de ruthénium et un acide de Lewis. Il permet d'effectuer trois (3) séquences lors de la réaction impliquant : (a) hydrogénation du CO₂ en acide formique avec le complexe de ruthénium [RuCl(OAc)(PMe₃)₄] **Ru27**, (b) estérification de l'acide formique en formiate de méthyle grâce à l'acide de Lewis Sc(OTf)₃ **B-2**, (c) libération du méthanol à partir du formiate de méthyle par le complexe hydrure de ruthénium [Ru(PNP)(CO)(H)] **Ru28**. Cette synthèse a été effectuée dans des conditions de pressions de 30 bar de CO₂ et 10 bar de H₂ avec une charge catalytique de 0,0126 mmol de chacun des complexes **Ru27**, **B-2** et **Ru28** dans 2 ml de CD₃OH. Avec un TON de 40 pour l'hydrogénation du CO₂ en formiate de méthyle, un TON de 2,5 a été obtenu pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol avec la combinaison des trois espèces dans le CD₃OH dans les mêmes conditions à 135 °C. Cependant, ce faible résultat s'explique par le fait que le catalyseur **B-2** désactive le catalyseur **Ru28** au cours de la réaction. Pour résoudre le problème de la désactivation du complexe **Ru28**, Sanford et ses collaborateurs ont séparé physiquement les catalyseurs au sein du récipient à haute pression. Les complexes **Ru27** et **B-2** ont été placés dans un flacon au centre de la cuve correspondant aux étapes (a) et (b), tandis que le complexe de ruthénium **Ru28** a été placé dans le puits externe du réacteur de *Parr* correspondant à l'étape (c). Dans ce cas, le formiate de méthyle formé est transféré du récipient intérieur vers le récipient extérieur et soumis à une hydrogénation. Ainsi, un TON maximal de 21 pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol a été obtenu.

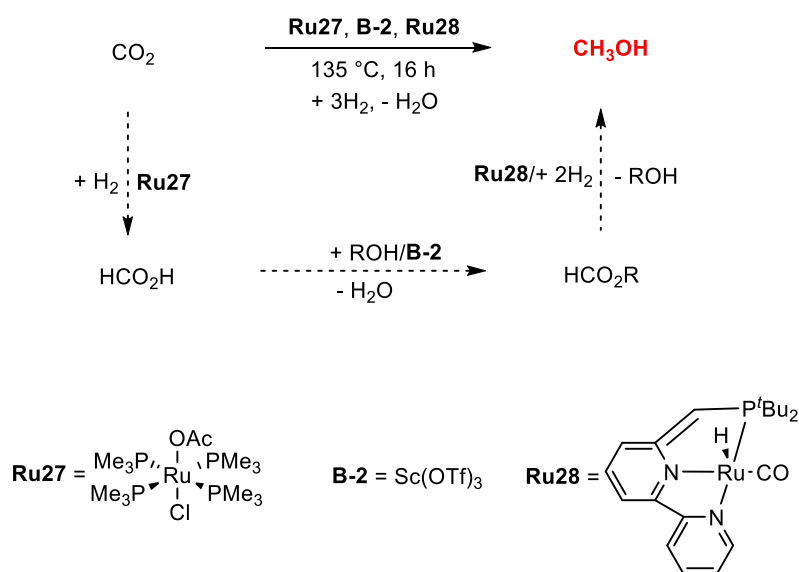


Schéma 27 : Conversion complexe cascade du dioxyde de carbone en méthanol par **Ru27**, **B-2** et **Ru28**.

En 2011, Milstein et *coll.* ont décrit un processus pour obtenir du méthanol à partir de carbonates et de carbamates (Schéma 28).[128] C'est la première fois que l'hydrogénation catalytique de carbonates organiques en alcools et de carbamates en alcools et amines a été décrite. Ces réactions économiques en atomes se sont déroulées dans des conditions neutres et homogènes, à des températures douces et sous des pressions d'hydrogènes modérées, et peuvent fonctionner en l'absence de solvants sans production de déchets. L'hydrogénation représente la réaction pure de la chimie verte, sans danger par rapport aux normes environnementales. Un TON de 980 a été obtenu avec 98 % de rendement en méthanol dans des conditions douces (80 °C, 10 atm de H₂, 8 h) avec le complexe de ruthénium **Ru28** et le formiate de méthyle. Un TON de 4700 a été obtenu aussi avec **Ru28** dans le THF avec des conditions moyennement dures (50 atm de H₂, 110 °C, 94 % de MeOH, 14 h). De bons rendements en méthanol ont été obtenus avec l'hydrogénation de carbamates dans le THF sous une pression de 10 atm de dihydrogène à 110 °C. Tous ces complexes ci-dessous ont été testés mais seuls les complexes **Ru29** et **Ru28** ont été plus productifs.

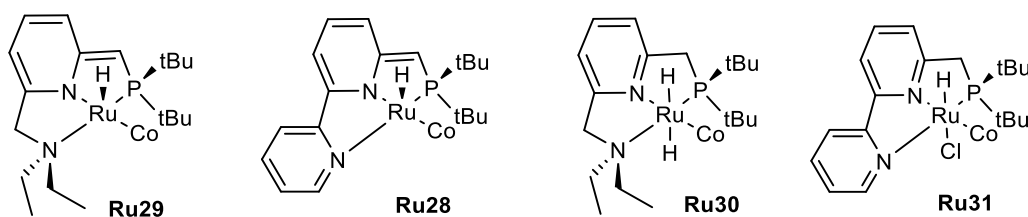
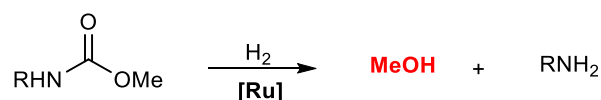


Schéma 28 : Structure des complexes de ruthénium de Milstein pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.

Un mécanisme pour l'hydrogénation du carbonate de diméthyle et du formiate de méthyle catalysé par le complexe de ruthénium **Ru29** a été proposé (Schéma 29). Initialement, l'addition de dihydrogène par coopération métal-ligand au complexe **Ru29** aboutirait à une aromatisation pour former le complexe *trans*-dihydure **Ru30** saturé de façon coordonnée. Un transfert ultérieur d'hydruure vers le groupe carbonyle du ligand carbonate pourrait conduire à l'intermédiaire **A**. Ce processus pourrait impliquer une attaque directe de l'hydruure sur l'ester ou une dissociation du bras pyridyle pour fournir un site pour la coordination du diméthylcarbonate. La déprotonation du bras benzylique par le groupement méthoxy adjacent pourrait entraîner la libération de méthanol et la formation d'un intermédiaire **B** désaromatisé, portant un formiate de méthyle coordonné. L'addition de dihydrogène à **B**, qui pourrait également impliquer l'ouverture du bras amine, suivie du transfert d'hydruure dans le formiate de méthyle, pourrait générer un intermédiaire **C**. La déprotonation du bras benzylique par le groupement méthoxy pourrait générer le méthanol produit et un intermédiaire à base de formaldéhyde **6**, qui par l'hydrogénation produit l'intermédiaire **7**. La libération de méthanol du complexe **7** régénérerait le complexe **Ru29**.

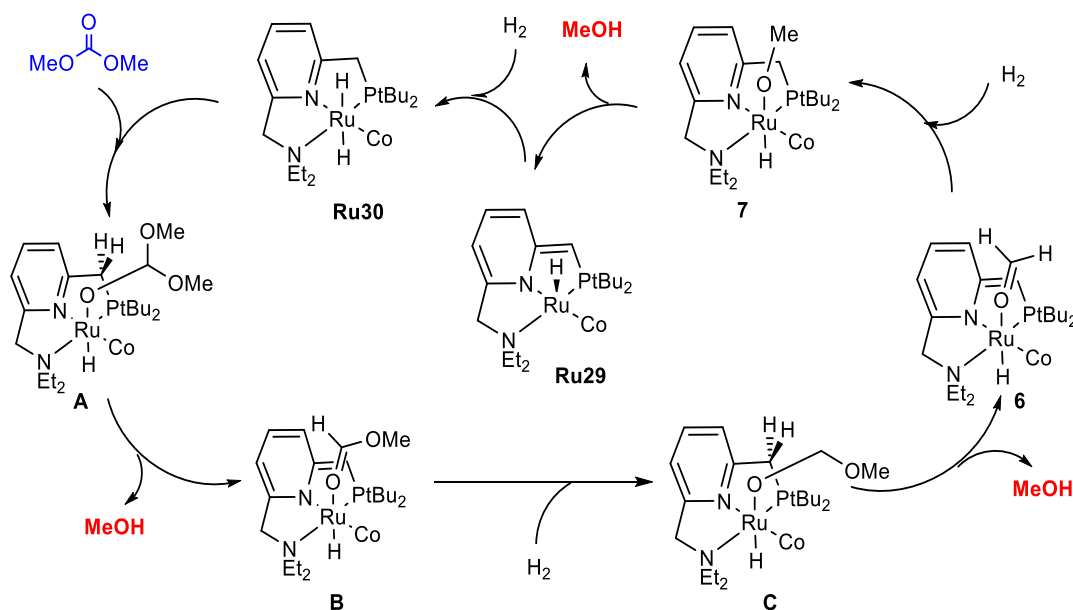


Schéma 29 : Mécanisme d'hydrogénation homogène du carbonate de diméthyle et du formiate de méthyle en méthanol catalysée par le catalyseur **Ru29**.

En 2012, Klankermayer et Leitner ont décrit l'hydrogénation du dioxyde de carbone catalysée avec un système catalytique à base de ruthénium [(**Triphos**)Ru-(**TMM**)] **Ru33** à ligand phosphine en présence d'éthanol (Schéma 30).[129] Un TON de 221 a été obtenu sous 20 bar de CO₂ et 60 bar de H₂ en présence d'un équivalent de l'acide bis(trifluorométhane)sulfonimide HNTf₂ dans le THF à 140 °C pendant 24 h. L'addition de 1,5 et/ou 3 équivalents de HNTf₂ avec une diminution à moitié des pressions de CO₂ et de H₂ réduit progressivement l'activité catalytique et une diminution du TON de 77 et/ou 65 a été obtenue.

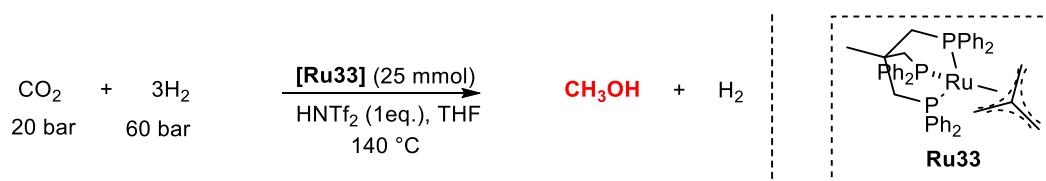


Schéma 30 : Réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol utilisant un acide.

En 2012, Ding et *coll.* ont publié un article sur l'hydrogénation des carbonates cycliques en méthanol utilisant le complexe de ruthénium **Ru13** à ligand PNP (Schéma 31).[130] Cette réaction a été effectuée avec une charge catalytique faible de 0,02 mol%, sous 50 atm de H₂ dans le THF à une température de 140 °C pendant 10 h avec le carbonate de propylène comme substrat modèle. D'excellents rendements en méthanol et en propylène glycol ont été obtenus. Ces mêmes conditions d'hydrogénation ont été appliquées sur les polymères et les mélanges de

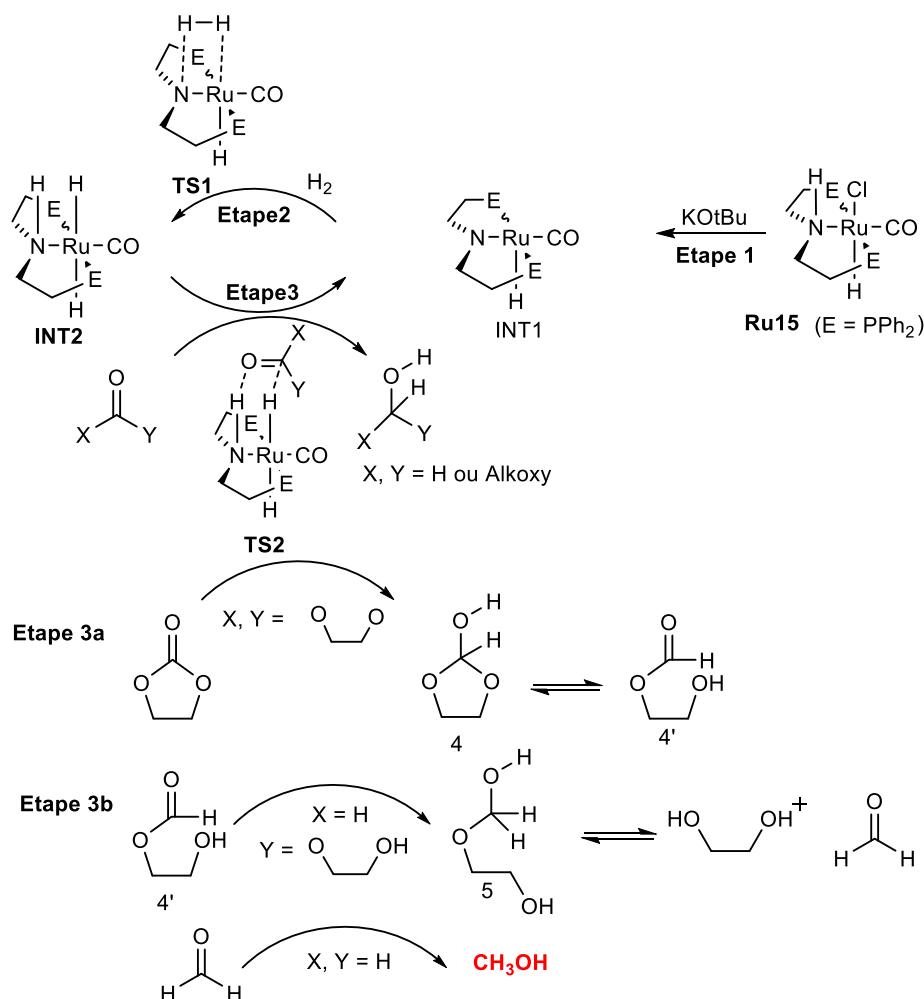


Schéma 32 : Mécanisme de l'hydrogénation de carbonate cyclique *via* le complexe pince **Ru13** de Ruthénium.

En 2015, Leitner et Klankermeyer ont publié la réduction du dioxyde de carbone en méthanol en l'absence d'alcool avec le complexe **Ru-triphos Ru33** en présence d'un co-catalyseur acide dans le THF (Schéma 30).[131] Un TON de 367 a été obtenu avec une charge catalytique de 25 μmol **Ru33** sous une pression de CO_2/H_2 (30/90) à 140 °C. En revanche avec une charge catalytique de 6,3 μmol sous une pression de CO_2/H_2 (20 bar/60 bar) un TON maximal de 442 a été obtenu. Un TON de 228 été observé en présence de co-catalyseur avec 25 μmol **Ru33** sous une pression de CO_2/H_2 (20/60) à 140 °C pendant 24 h. Ainsi sans la présence de co-catalyseur, le TON décroît jusqu'à 8 dans les mêmes conditions. Le co-catalyseur permet la formation de l'espèce cationique $[(\text{Triphos})\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)(\text{S})]^+$, qui est le point de départ du cycle catalytique pour la formation méthanol.

En 2015, Sanford et *coll.* ont décrit l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol par catalyse en tandem avec de la diméthylamine et un complexe de ruthénium

[Ru-MACHO-BH₄] **Ru14** (Schéma 33).[132] La diméthylamine joue un double rôle. Elle est nécessaire pour le captage du CO₂ sous forme de carbamate et le méthanol a été obtenu par hydrogénation du diméthylammonium diméthylcarbamate avec le complexe **Ru14** en présence de K₃PO₄ pendant 18 h avec un TON de 19. Avec ce résultat, les auteurs ont proposé deux approches :

a) l'hydrogénation du DMC en DMF,

b) la dismutation du DMC en CO₂, suivi de l'hydrogénation en acide formique, et une transformation par amidation de l'acide formique en DMF qui libère par la suite le méthanol. L'hydrogénation du DMF a été étudiée dans les mêmes conditions, un TON de 99 a été observé. L'hydrogénation du dioxyde de carbone en DMF est rapide à 95 °C et celle du DMF en méthanol est lente. Ainsi, elle a été réalisée à cette température de 95 °C. Puis après 18 h de réaction, la température a été augmentée jusqu'à 155 °C pour convertir le DMF en méthanol. Un TON maximal de 550 et une conversion de 96 % du CO₂ en méthanol ont été observés après 54 h réaction.

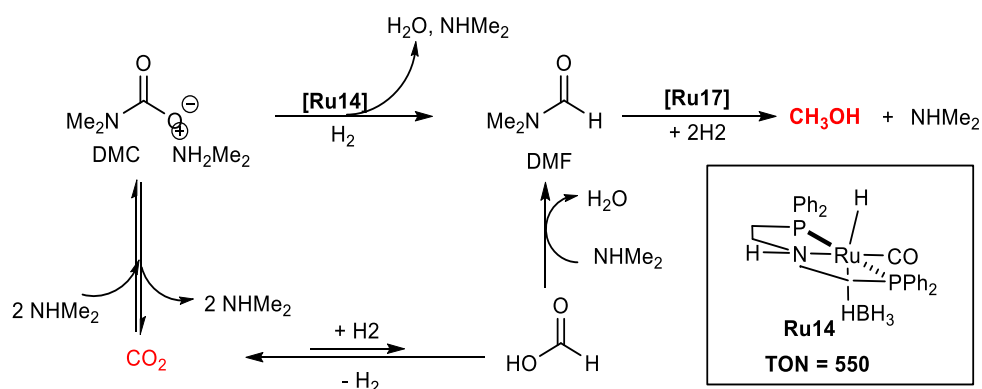


Schéma 33 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol décrite par Sanford *via* une réaction tandem en présence du complexe de ruthénium **Ru14**.

En 2016, Prakash et *coll.* ont développé un système catalytique robuste pour la capture et la conversion du CO₂ en méthanol utilisant une polyamine et un complexe de ruthénium [Ru-MACHO-BH₄] **Ru14** (Schéma 34).[133] La PEHA, a été utilisée pour la capture et la conversion du CO₂ en formiate. Cette polyamine est connue pour avoir une faible volatilité, une solubilité dans les solvants éthers, une forte basicité, une bonne stabilité thermique et une bonne capacité de capture du CO₂ à la fois à partir des sources de CO₂ concentrées et de l'air. Elle peut aussi avoir un rôle de ligand afin d'activer ou désactiver le catalyseur. L'activité de plusieurs complexes de ruthénium a été évaluée, mais le complexe [Ru-MACHO-BH₄] **Ru14** montre l'activité la plus intéressante avec un TON de 1060 sous une pression de 75 bar de CO₂/H₂ (1/3) à 155 °C sans K₃PO₄ avec de 23 % conversion de CO₂ en méthanol. A une

température de 200 °C et une augmentation du temps de réaction jusqu'à 200 h, une activité maximale de 1200 tours a été obtenu sous 75 bar de CO₂/H₂ (1/9) dans le triglyme avec 65 % de conversion du CO₂ en méthanol. Les auteurs ont présenté aussi, et pour la première fois, la capture du CO₂ de l'air et la conversion directe en méthanol dans les mêmes conditions. Ainsi, 79 % du CO₂ capturé a été converti en méthanol après 55 h de réaction. Le recyclage du complexe de ruthénium **Ru14** a été étudié en utilisant la PEHA dans le THF sous 75 bar de CO₂/H₂ (1/3). La réaction a pu être effectuée cinq fois supplémentaires avec une conversion de l'ordre de 75 % et un TON total de 1850. Il a été aussi prouvé qu'avec ce système **Ru14/PEHA**, le CO₂ pourrait être converti avec de très bons rendements en méthanol dans un milieu biphasique méthyl-THF/eau et ce système est recyclé dans le milieu.[134] Une conversion quasi-totale du CO₂ (96 %) a été observée après quatre cycles catalytiques. Cette méthode est utilisable pour la conversion du CO₂ provenant des sources diluées telles que l'air.

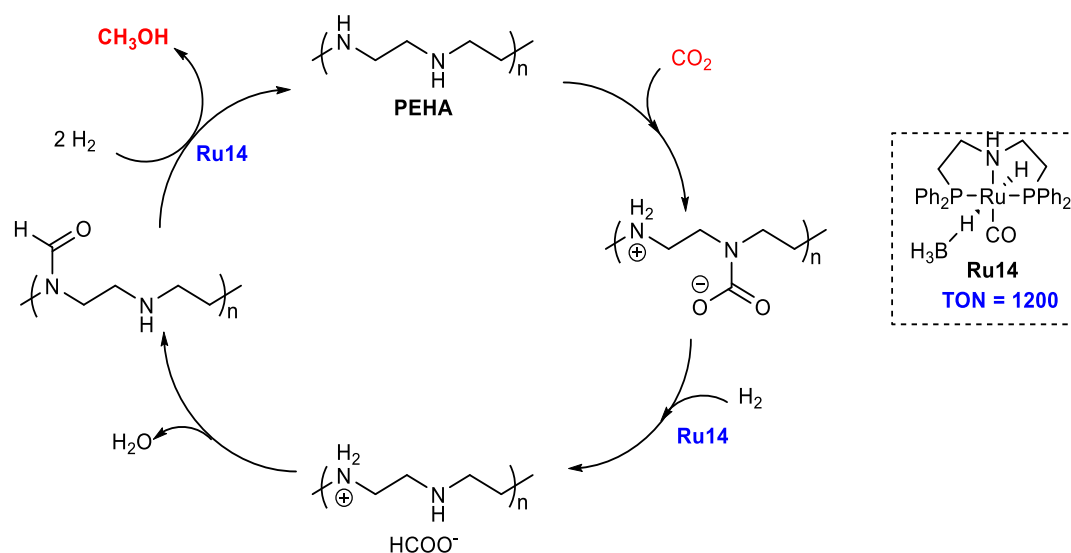


Schéma 34 : Séquence réactionnelle pour la capture et l'hydrogénation *in situ* du dioxyde de carbone en méthanol utilisant une polyamine avec le complexe de ruthénium **Ru14**.

En 2019, Prakash et *coll.* ont développé un système pour la capture et la conversion du dioxyde de carbone en méthanol assistée par une amine déposée sur un support solide en présence d'un complexe de ruthénium [Ru-MACHO-BH₄] **Ru14**. [135] Ces amines supportées constituent une alternative pour les solutions aqueuses d'amines utilisées traditionnellement. La polyéthylèneimine greffée sur un support solide en silice a été utilisée pour la capture et la conversion du dioxyde de carbone, du fait de sa facilité à être filtrée et récupérée pour une réutilisation. Un TON de 520 a été obtenu avec la polyéthylèneimine (**S1**) avec le complexe **Ru14** dans le THF à 145 °C pendant 40 h sous une pression de 80 bar de H₂/CO₂ (1/3). Compte tenu de la lixiviation minimale observée, des amines solides fixées par covalence ont été

sélectionnées pour l'hydrogénation. Les auteurs ont décidé de cribler différents complexes connus en hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol en présence d'amines supportées sur solide. L'amine (**S2**) a été identifiée comme candidat grâce à sa résistance élevée à la lixiviation et sa teneur en amine. Dans les mêmes conditions avec le complexe **Ru6**, un TON de 90 a été obtenu.

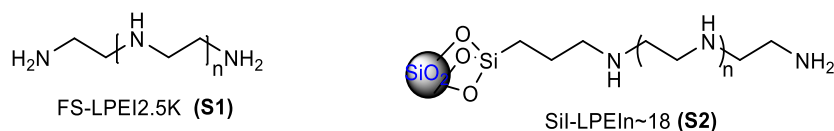


Figure 34 : Structure des supports solides d'amines utilisés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol avec le complexe de ruthénium **Ru14**.

En 2017, Everett et *coll.* ont décrit l'utilisation d'un système mettant en jeu des complexes de ruthénium à ligand non pincés en présence d'amines pour l'hydrogénation du CO_2 en méthanol *via* la formation de formamide (Schéma 35).[136] Les complexes **Ru3**, **Ru34**, **Ru37** et **Ru38** n'ont montré aucune activité pour la formation en méthanol. En revanche les complexes **Ru35** et **Ru36** ont montré des activités avec des TONs respectifs de 2300 et 4000 avec des TOFs de 120 h^{-1} et 2000 h^{-1} en présence de l'isopropylamine sous une pression de 40 bar de CO_2/H_2 (1/3) dans le toluène pendant 20 h et 2 h. Une hypothèse a été émise quant au mécanisme de la réaction :

(1) si la première réduction du dioxyde de carbone en formamide deviendrait lente avec l'augmentation de l'encombrement des amines en raison de la congestion stérique du formamide formé ; en revanche, la deuxième réduction du formamide en CH_3OH serait accélérée dans de tels cas, entraînant une augmentation du rendement en CH_3OH . Le TON le plus élevé de 8900 a été atteint avec le catalyseur **Ru36** avec un TOF de 4500 h^{-1} , bien qu'il convient de noter que la charge du complexe extrêmement faible (50 nmol) a entraîné une diminution globale de la formation de méthanol dans de tels cas.

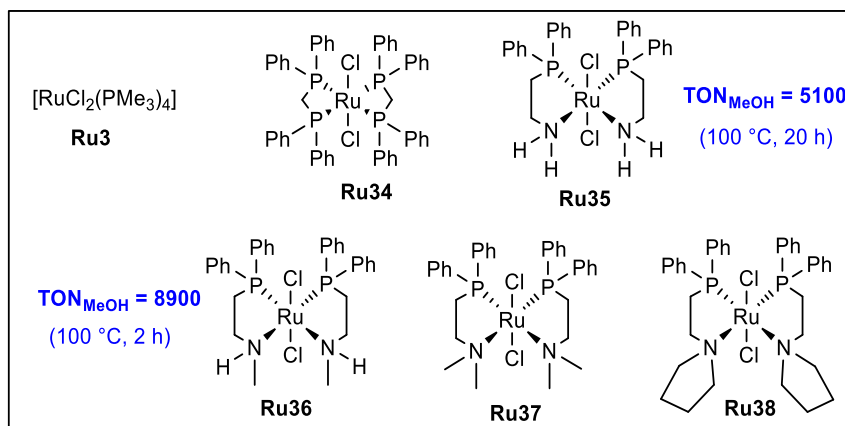
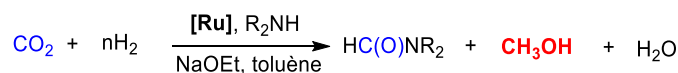
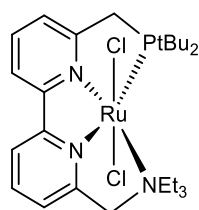


Schéma 35 : Hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol *via* formamides par des complexes de ruthénium à ligands non pincés.

En 2018, Zhou et *coll.* ont développé un complexe de ruthénium **Ru39** à ligand bipyridine tétradentate, qui révèle une activité pour diverses conversions du dioxyde de carbone par hydrogénation.[137] L'hydrogénation du dioxyde de carbone en formamide, l'hydrogénation du formamide en méthanol et l'hydrogénation directe du dioxyde de carbone en méthanol ont été rapportées. Un TON de 300000 avec un TOF de 10000 h⁻¹ ont été obtenus pour la formation du DMF sous une pression de 80 bar de H₂/CO₂ (1/1) en présence de diméthylamine et de tBuOK à 90 °C pendant 30 h dans l'isopropanol. Des rendements de 65 à 88 % ont été obtenus avec les amines primaires et secondaires avec le dioxyde de carbone. L'hydrogénation du DMF produit des rendements de 55 à 98 % et un TON de 9800 a été obtenu avec la *N*-formylmorpholine. L'hydrogénation directe du dioxyde de carbone en méthanol a produit un TON de 2100 et une conversion de 94 % de dioxyde de carbone après 48 h de réaction à 90 °C puis 72 h à 170 °C.



Ru39

TON = 2100

(iPrOH, Me₂NH/tBuOK, 120 h)

Figure 35 : Structure du complexe de ruthénium **Ru39** pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol.

III.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN METHANOL PAR DES METAUX ABONDANTS.

III.2.1 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN METHANOL PAR LES COMPLEXES DE MANGANESE.

En 2017, Prakash et *coll.* ont rapporté l'hydrogénation séquentielle du dioxyde de carbone en méthanol *via* la formation de formamide en « *one pot* » utilisant un complexe de manganèse à ligand PNP **Mn10** en présence d'amine (Schéma 36).[138] Cette hydrogénation est constituée de deux étapes : la *N*-formylation de l'amine utilisant le dioxyde de carbone et le dihydrogène, et la réduction de la formamide en MeOH en générant l'amine.

La première étape de réduction a fourni un TON maximal de 840 après 48 h sous une pression de 70 bar de CO₂/H₂ (1/1) à 110 °C. Un bon rendement de 84 % en formation de MeOH a été obtenu avec un TON de 36. Le complexe de manganèse Mn-formate **Mn11** a été formé durant la première étape de la *N*-formylation. La décarboxylation du complexe **Mn11** durant la séquence de la réduction de formamide sous une pression élevée de H₂ formerait l'espèce active **Mn12**, qui à son tour réduirait « *in situ* » le formamide formé.

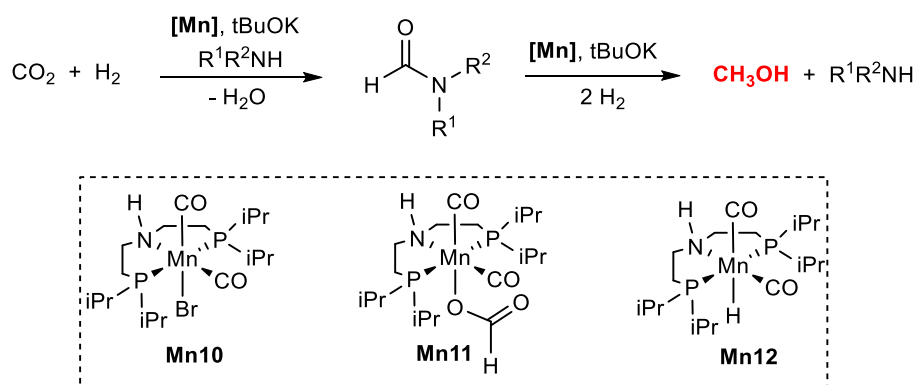


Schéma 36 : Hydrogénation séquentielle du dioxyde de carbone en méthanol catalysée par un complexe de manganèse **Mn10**.

En 2018, Milstein a décrit le premier exemple de catalyse homogène basé sur les métaux abondants pour l'hydrogénation du carbonate en méthanol via des intermédiaires formiates et aldéhydes.[139] Cette transformation est une voie indirecte pour la conversion du dioxyde de carbone en méthanol catalysée par un complexe de manganèse à ligand pince. De bons à excellents rendements de méthanol ont été obtenus avec une charge catalytique du complexe **Mn13** de 0,06 mmol en présence de KH dans le toluène à 110 °C sous pression de 30 à 50 bar de dihydrogène.

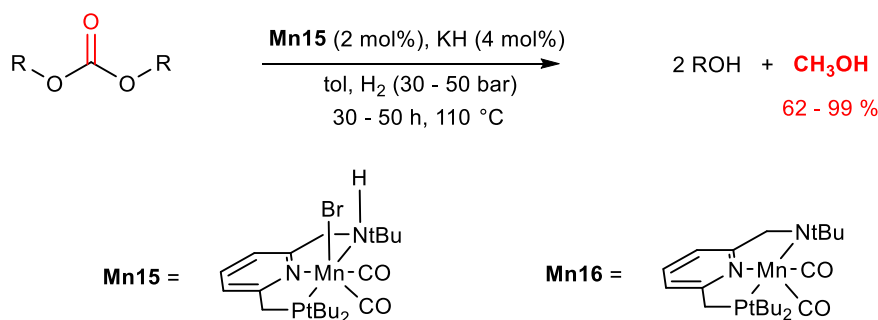


Schéma 37 : Hydrogénation du carbonate en méthanol catalysé par un complexe de manganèse.

En 2018, Rueping, Sepelgy, Cavallo *et coll.* ont présenté le premier catalyseur à base de manganèse pour l'hydrogénation de carbonate dérivé du dioxyde de carbone et des polycarbonates en méthanol.[140] Le développement des conditions douces pour l'hydrogénation des carbonates organiques cycliques conduirait à un procédé de deux étapes pour la conversion du CO₂ en méthanol et la production de diols en valeur ajoutée. Inspiré des récents progrès de la catalyse au manganèse et l'intérêt de développer des transformations durables en utilisant des métaux abondants et peu coûteux, un complexe de manganèse actif pour l'hydrogénation est présenté. En effet des complexes de manganèse à ligand PNN ont été utilisés pour cette hydrogénation dans des conditions suivantes à 140 °C, 16 h, 50 bar de H₂ en présence d'une base forte *t*-BuOK dans le 1,4-dioxane. Un rendement de 92 % en méthanol a été obtenu avec le complexe de manganèse **Mn13**, en revanche dans les mêmes conditions avec le complexe de manganèse **Mn14**, aucune trace de méthanol n'a été observée (Figure 36). Ce résultat a mis en évidence le rôle fondamental que joue le groupe N-H libre dans le ligand pince. Les performances catalytiques du complexe **Mn13** ont été évaluées sur divers carbonates organiques cycliques et de bons rendements en méthanol compris entre 80 à 99 % ont été obtenus.

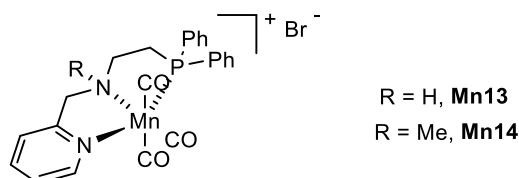


Figure 36 : Structure des complexes de manganèse à ligand PNN **Mn13** et **Mn14** pour l'hydrogénation des carbonates organiques cycliques en méthanol.

Basé sur les conditions expérimentales, un mécanisme comparable à celui décrit en présence du complexe analogue de ruthénium a été proposé à partir du complexe **Mn15** (Schéma 18).

III.2.2 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN METHANOL AVEC LES COMPLEXES DE FER.

En 2017, Martins et *coll.* ont publié un système catalytique à base de fer capable d'hydrogéner le dioxyde de carbone en méthanol.[120] L'utilisation de ce complexe scorpionate homogène a été rapportée pour la première fois pour la réduction du dioxyde de carbone en méthanol. Cette réduction a été réalisée dans des conditions douces de pression et de température. Avec un TON de 2335, un TOF de 97 h⁻¹ et un rendement de 45 % en méthanol sous une pression de 75 atm de CO₂/H₂ (1/3) à 80 °C pendant 24 h en présence de K₃PO₄, le complexe de fer **Fe17** à ligand scorpionate est plus efficace dans la réduction du dioxyde de carbone en méthanol que le complexe fluoro-tris[2-(diphénylphosphino)phényl]phosphino]tétrafluoroborate de fer et le complexe pince de fer dihydride *trans*-[(*t*Bu-PNP)Fe(H)₂(CO)]. Un TON maximum de 2283 a été obtenu avec un TOF aussi élevé que 167 h⁻¹ après 12 h à 150 °C. La réaction a été réalisée en présence d'une amine (PEHA ou TMG) ou dans l'acétonitrile afin de dissoudre le dioxyde de carbone dans la solution. Il a été proposé de procéder à la réduction *via* des intermédiaires d'acide formique et de formaldéhyde. Il est aussi plus efficace que les complexes à base de métaux nobles connus. Cela représente le premier exemple d'une hydrogénation du dioxyde de carbone catalysée par le fer en méthanol et le TON obtenu dans cette étude était l'un des plus élevés pour l'hydrogénation homogène du dioxyde de carbone en méthanol.

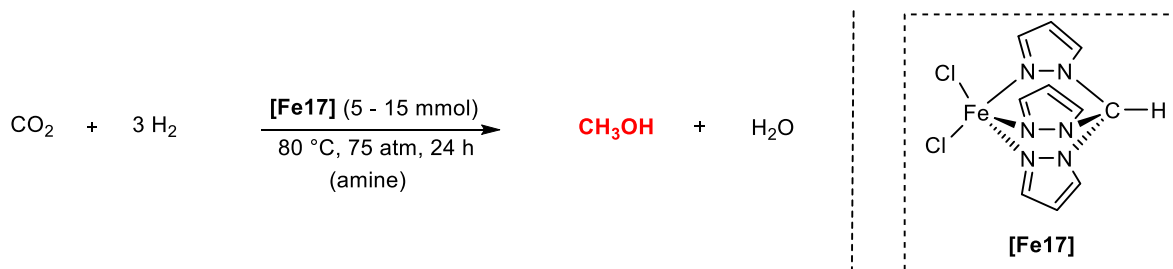


Schéma 38 : Hydrogénation directe du dioxyde de carbone en méthanol de Pombeiro.

En 2019, Bernskoetter et *coll.* ont développé un complexe homogène de fer à ligand pince de type (^RPNP)Fe(H)-(CO) **Fe18** (^RPNP = N-{CH₂CH₂(PR₂)₂}₂⁻, R = *i*-Pr) pour la génération catalytique de méthanol à partir du dioxyde de carbone et du H₂ en deux étapes en présence de DBU et d'un co-catalyseur triflate de lithium LiOTf (Schéma 39).[141] La première étape met en jeu la formation de formamide comme produit intermédiaire à partir du CO₂ en présence d'amine, qui subit ensuite une hydrogénation pour former du méthanol et régénérer l'amine. Un TON de 1160 a été obtenu pour la formation de la *N*-formylmorpholine comme produit intermédiaire en présence de morpholine à 100 °C sous pression de H₂/CO₂ (79/17 atm)

en 16 h de réaction dans le THF. Avec 7 mmol de cet intermédiaire réactionnel sous 79 atm de H₂ à 100 °C en 16 h, un TON de 590 a été obtenu avec 5,91 mmol de méthanol.

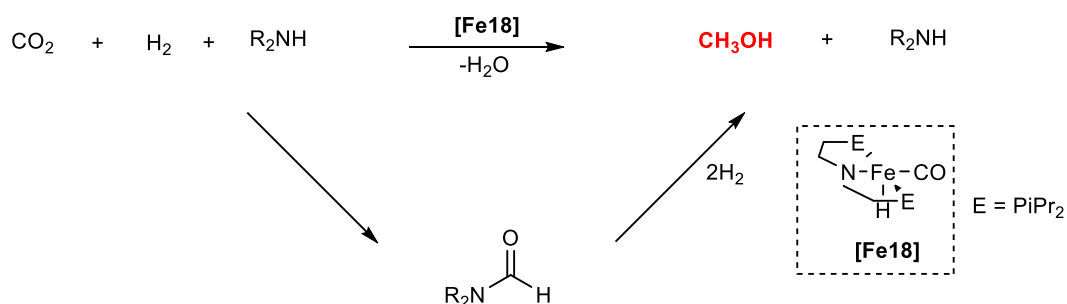


Schéma 39 : Réduction du dioxyde de carbone en méthanol en deux étapes catalysée par un complexe de fer **Fe18** en présence d'amine.

III.2.3 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN METHANOL AVEC LES COMPLEXES DE COBALT.

Le premier exemple de système catalytique avec un métal non-noble décrit pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol a été publié par le groupe de Beller en 2017.[142] Ainsi un TON de 31 a été obtenu avec un système [Co(acac)₃]/Triphos sous 80 bar d'un mélange de CO₂/H₂ (1/3) en présence de HNTf₂ à 140 °C pendant 24 h. Un TON de 50 a été ensuite obtenu en diminuant la température jusqu'à 100 °C avec une légère augmentation de la quantité d'acide de Lewis et de la pression d'hydrogène (70 bar).

En 2019, Beller et *coll.* ont évalué divers ligands en présence d'un sel de cobalt Co(acac)₂ et d'un additif **triphos** modifié, l'acide HNTf₂ ([bis(trifluorométhane)sulfimide]), dans un mélange de solvant THF/EtOH (8/3) (Schéma 40).[143] Le ligand **L5** associé avec le sel de cobalt Co(acac)₂ a montré une meilleure activité (TON = 60) que le sel de cobalt Co(acac)₃ qui fournit un TON de 50. Le meilleur TON de 125 a été observé avec l'association du ligand **L8** et l'additif **A1** ou **A2** sous 20 bar de CO₂ et 70 bar de H₂ à 100 °C pendant 24 h de réaction avec le sel de cobalt Co(acac)₂. Aucune production de méthanol n'a été observée avec le ligand tridentate phosphore **L10**, et ceux de type scorpionate **L11** et **L12**.

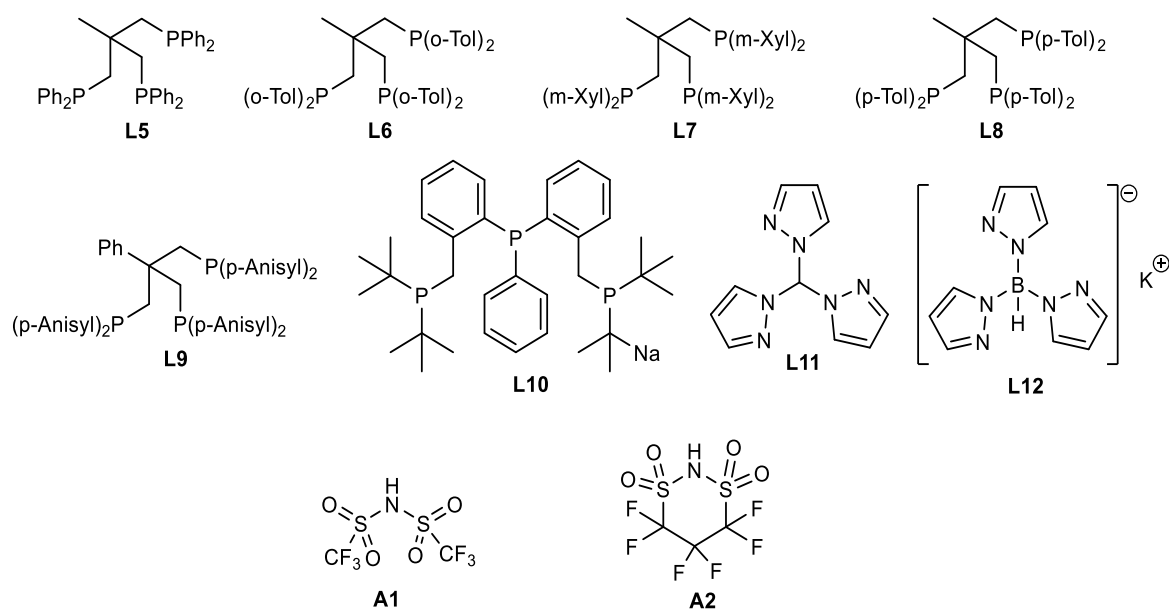


Schéma 40 : Structure des ligands et des additifs utilisés pour l'hydrogénation directe du dioxyde de carbone en méthanol.

L'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol a été réalisée pour la première fois par Tominaga avec des complexes à base de métaux nobles. Ainsi un TON de 32 a été obtenu avec le complexe de Ruthénium $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{KI}$ dans de conditions dures. Une décennie après cette étude, aucun système n'a été reporté pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol. En 2011, le groupe de Milstein a décrit un complexe de ruthénium et un TON de 4700 a été obtenu sur l'hydrogénation des carbonates, des carbamates et l'ester de formiate. Un TON record de 8900 a été obtenu avec un système à base de ruthénium pour l'hydrogénation avec les métaux nobles. Le premier exemple d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthanol avec les systèmes à base de métaux abondants a été réalisé par Beller. Un meilleur TON de 2335 a été obtenu avec les travaux de Martins en 2017 avec un complexe à base de fer.

**CHAPITRE II – SYNTHÈSE DES COMPLEXES
POUR L'HYDROGENATION DU DIOXYDE DE
CARBONE ET DES CARBONATES**

CHAPITRE II – SYNTHÈSE DES COMPLEXES POUR L'HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE ET DES CARBONATES.

II.1 – SYNTHÈSE DU COMPLEXE DE FER TRICARBONYLE NEUTRE Fe20.

D'abord, la diphénylcyclopentatriène **8** peut être obtenue par la réaction entre la diphénylpropan-2-one et l'oxalate de diéthyle selon la procédure décrite par Claisen et Ewan.[150]

La réaction entre l'oxalate de diéthyle et la 1,3-diphénylpropan-2-one en présence de sodium solide dans de l'éthanol distillé pendant 48 h à température ambiante fournit la trione **8** avec un rendement de 77 %. Ensuite, la réaction entre la cyclopentadiénone **8** et la *N,N'*-diméthyléthanediamine dans le méthanol à reflux pendant 16 h permet d'isoler le ligand **L13** avec un rendement quantitatif (Schéma 41).

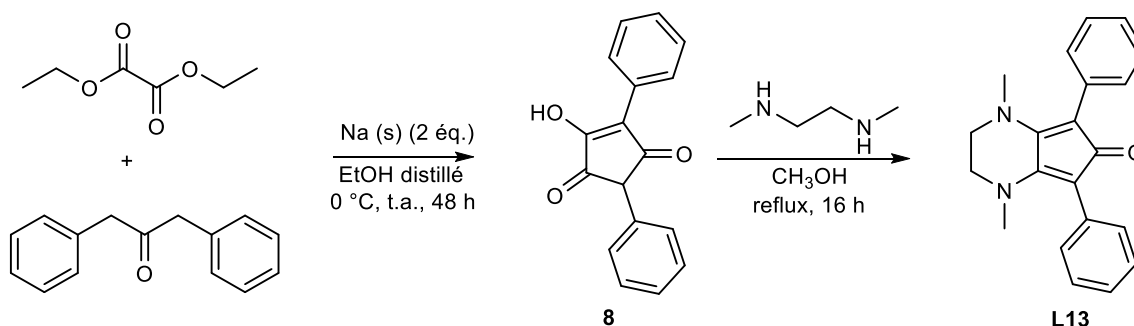


Schéma 41: Synthèse de la trione et du ligand cyclopentadiénone **L13**.

La dernière étape consiste à coordonner le ligand **L13** avec le fer. Ainsi, deux équivalents de Fe₂(CO)₉ sont ajoutés à une solution du ligand **L13** dans le toluène à 110 °C pendant 16 h. Cette complexation a fourni le complexe **Fe20** avec un rendement isolé de 49 %.

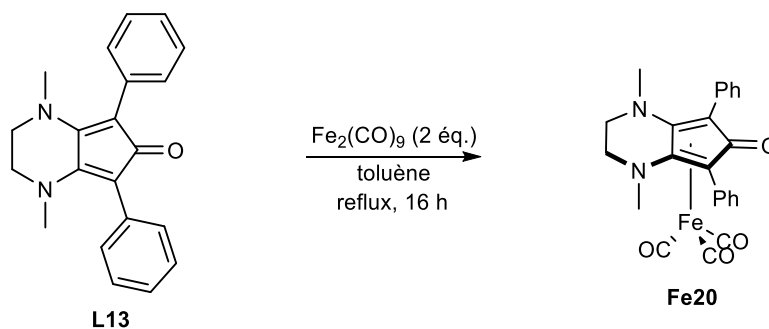


Schéma 42 : Synthèse du complexe de fer **Fe20**.

Le complexe **Fe20** de par son efficacité, sur la production d'amines par réaction d'amination réductrice et sur l'hydrogénation des carbonates pour la production de formiate, montre d'importantes activités.[151], [152] D'autres synthèses de complexes hydrosolubles sont envisageables par la suite en modifiant structurellement le complexe **Fe20** d'un point de vue encombrement stérique. Ces nouveaux complexes seront ensuite évalués dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone et des carbonates.

II.2 – SYNTHÈSE DES COMPLEXES TRICARBONYLES DE FER HYDROSOLUBLES **Fe26**, **Fe27**, **Fe28** et **Fe29**.

En 2007, Haak avait décrit un complexe de ruthénium **Ru40** avec un ligand cyclopentadiènone contenant deux groupements hydroxy.[153], [154]

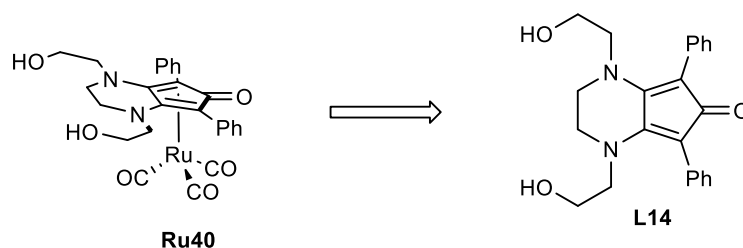


Schéma 43 : Structure du complexe de ruthénium **Ru40** et du ligand cyclopentadiènone **L14** décrit par Haak.

La synthèse de l'analogue ferrique a été réalisée. Le ligand **L14** a été obtenu avec un rendement de 95 %, par addition de la *N,N'*-bis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine sur la cyclopentanetrione **8** au reflux du méthanol pendant une nuit. Enfin, la coordination de deux équivalents de fer nonacarbonyle sur le ligand **L14** au reflux du toluène pendant une nuit devait conduire au complexe souhaité **C14** (Schéma 44). Malheureusement à cause de la faible solubilité du ligand, qui conduit à une faible conversion lors de l'étape de métallation, mais aussi à cause des problèmes de purification et de séparation entre le ligand et le complexe final, la synthèse de ce complexe a été abandonnée ; et la reproductibilité cause problème.

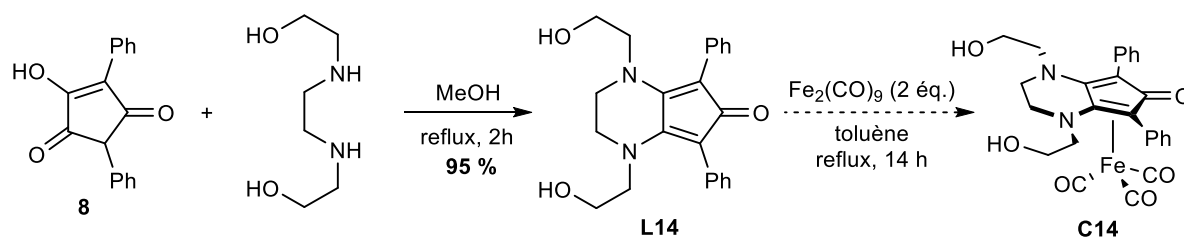


Schéma 44 : Synthèse du complexe de fer **C14**.

Etant donné la méthode décrite précédemment par Haak, la synthèse d'un nouveau ligand analogue a été envisagée en remplaçant les bras hydroxyles par des amines pour former des complexes portant des groupements ammoniums qui pourraient rendre ces nouveaux complexes plus hydrosolubles que le complexe modèle **Fe20**. L'équipe du Pr. Renaud avait déjà développé et évalué cette stratégie et avait montré son efficacité puisqu'un complexe hydrosoluble de fer **Fe21** avait été synthétisé et utilisé pour la réduction de liaisons C=X (X = O ou NR) sous pression d'hydrogène dans l'eau (Schéma 45).[149].

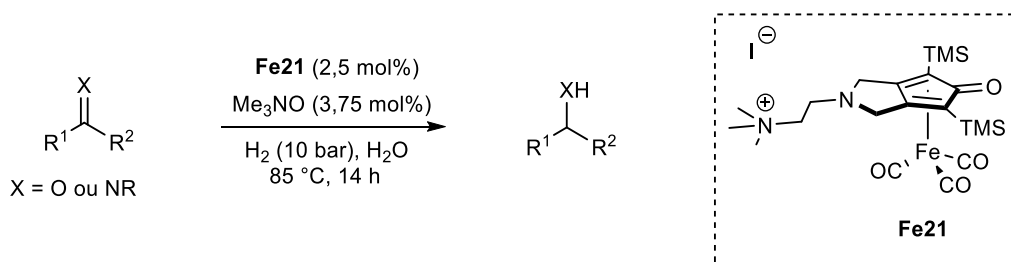


Schéma 45 : Hydrogénation de liaisons C=X dans l'eau avec un complexe tricarbonyle de fer **Fe21**.

En suivant la stratégie de synthèse décrite par Haak, le ligand **L15** pourrait être obtenu à partir de la cyclopentatrione **8** et d'un dérivé de l'éthylènediamine. Cette voie de synthèse nous conduit à la formation de diamines diversement fonctionnalisées **X** à partir d'oxalate de diéthyle et d'une amine substituée (Schéma 46).

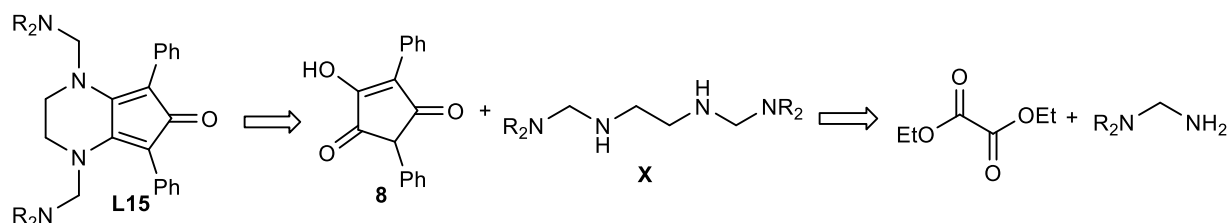


Schéma 46 : Rétrosynthèse du ligand **L15**.

La *N,N*-diméthyléthylamine (n = 2), la *N,N*-diméthylpropanamine (n = 3) et deux autres amines dérivées de la morpholine ont été engagées avec l'oxalate de diéthyle. Après 2 h de réaction au reflux de l'éthanol, les oxamides **1a** (n = 2), **1b** (n = 3), **1c** (n = 2) et **1d** (n = 3) sont obtenues avec d'excellents rendements de 93 à 100 %. Ces oxamides sont ensuite réduits avec un excès de LiAlH₄ au reflux du THF pendant 2 h et ont fourni les tétra-amines **2a** (n = 2), **2b** (n = 3), **2c** (n = 2) et **2d** (n = 3) avec d'excellents rendements compris entre 93 et 99 % (Schéma 47).

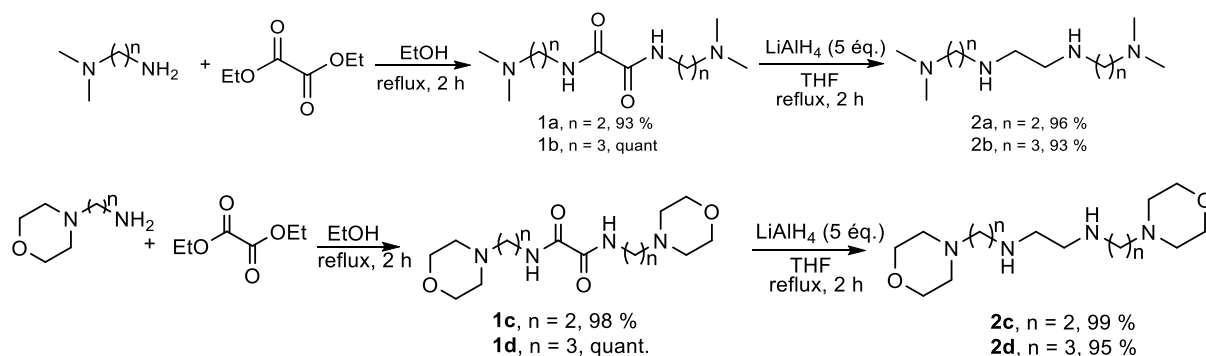


Schéma 47 : Synthèse des oxamides **1a-d** et des dérivés d'éthylènediamine **2a-d** correspondants.

Ces amines **2a-d** ont ensuite été engagées avec la cyclopentatriène **8** au reflux du méthanol pendant une nuit et conduisent aux ligands **3a-d** avec des rendements de 55 à 88 %. Enfin, les complexes de fer correspondants **Fe22-25** ont été obtenus par échange de ligands entre $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et les ligands **3a-d** au reflux du toluène pendant 16 h (Schéma 48).

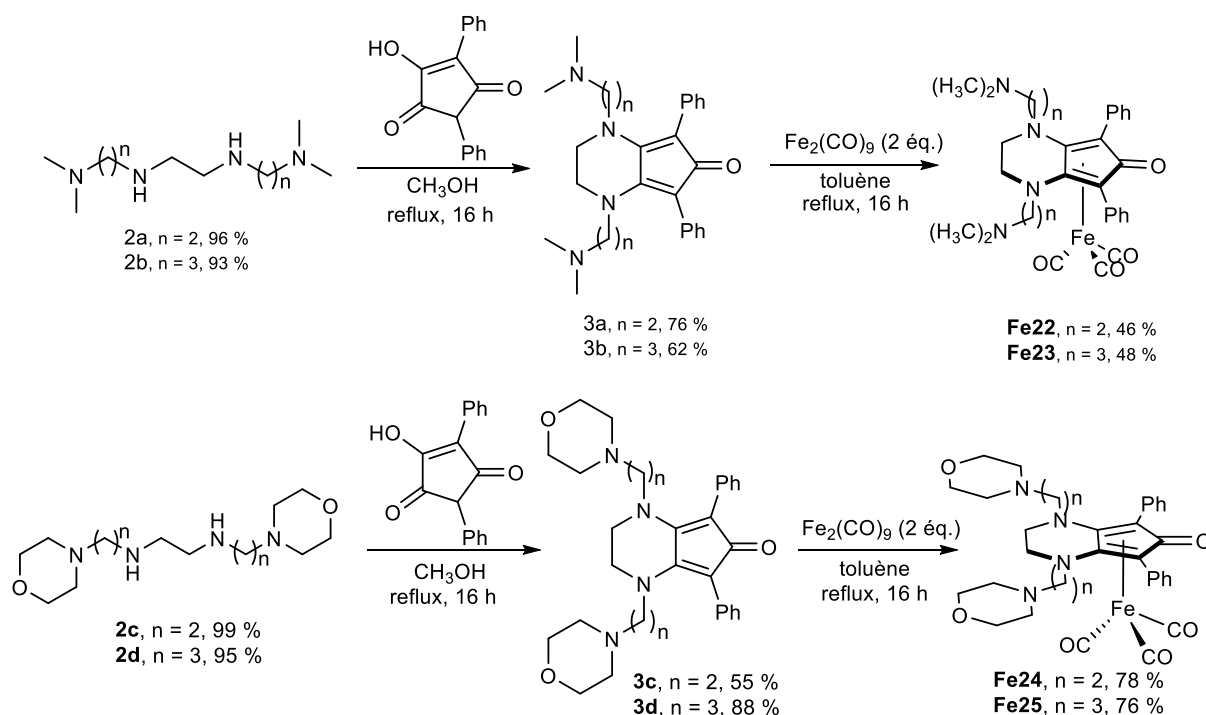


Schéma 48 : Synthèse des ligands **3a-d** et des complexes de fer associés **Fe22-25**.

Afin d'augmenter la solubilité en phase aqueuse, la quaternisation de l'atome d'azote a alors été envisagée. Les complexes **Fe22-25** ont donc été engagés avec un excès d'iodométhane dans le dichlorométhane sec à température ambiante pendant une nuit. Les complexes

cationiques **Fe26-29** ont été isolés avec des rendements compris de 88 à 100 % (Schéma 49).[152]

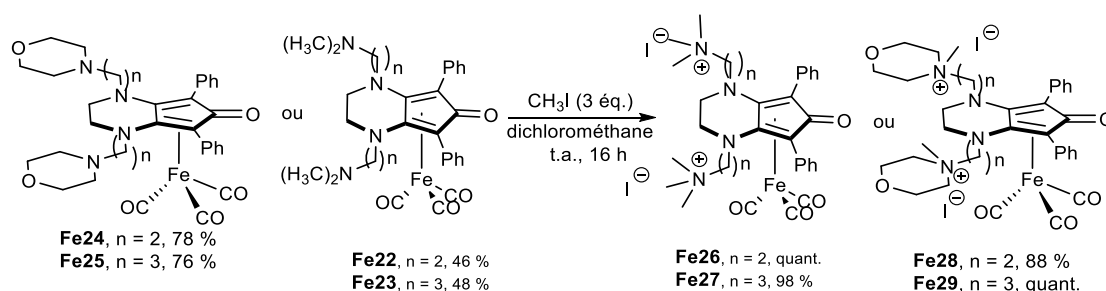


Schéma 49 : Synthèse des complexes cationiques **Fe26**, **Fe27**, **Fe28**, **Fe29**.

Pour pouvoir mesurer l'influence des substituants cationiques sur l'activité du complexe de fer, la synthèse des complexes monocationiques analogues a été envisagée. Pour cela diverses amines substituées et un dérivé d'oxalate de diéthyle ont été utilisés. Ainsi, les précurseurs **1e-h** ont été obtenus avec diverses amines sur le chlorure d'oxalyle en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 2 h avec des rendements de 53 à 73 % (Schéma 50).

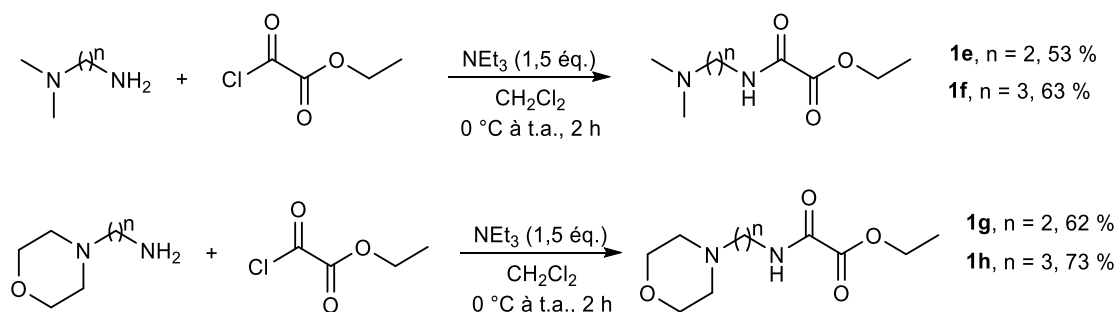


Schéma 50 : Synthèse des précurseurs oxoacétates **1e-h**.

Ces précurseurs **1e-h** ont ensuite été engagés dans des réactions avec un excès de méthylamine au reflux de l'éthanol pendant 2 h pour conduire aux oxamides dissymétriques **2e-h** avec des rendements de 68 à 82 %. Enfin, ces oxamides ont été réduits par un excès de LiAlH_4 pendant 2 h au reflux du THF conduisant à des éthylènediamines correspondantes à **3e-h** avec des rendements de 80 à 91 %.

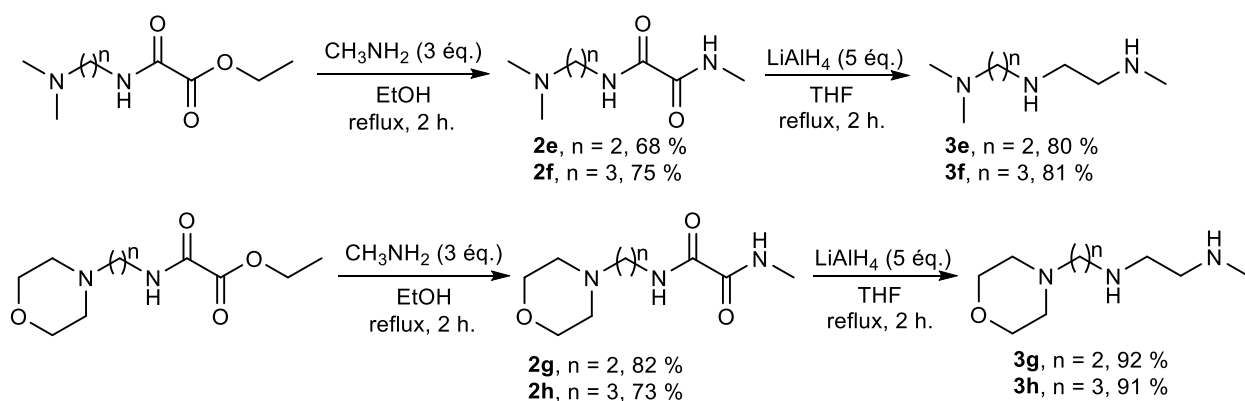


Schéma 51 : Synthèse des oxamides **2e-h** et des dérivés d'éthylènediamine **3e-h**.

Ces amines **3e-h** ont été engagées avec le cyclopentatrione **8** au reflux de méthanol pendant 16 h conduisant aux ligands **4a-d** avec des rendements de 71 à 86 %. Enfin, les complexes de fer **5a-d** ont été obtenus au reflux du toluène pendant 16 h par réaction entre le $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et les ligands **4a-d** avec des rendements de 48 à 80 %.

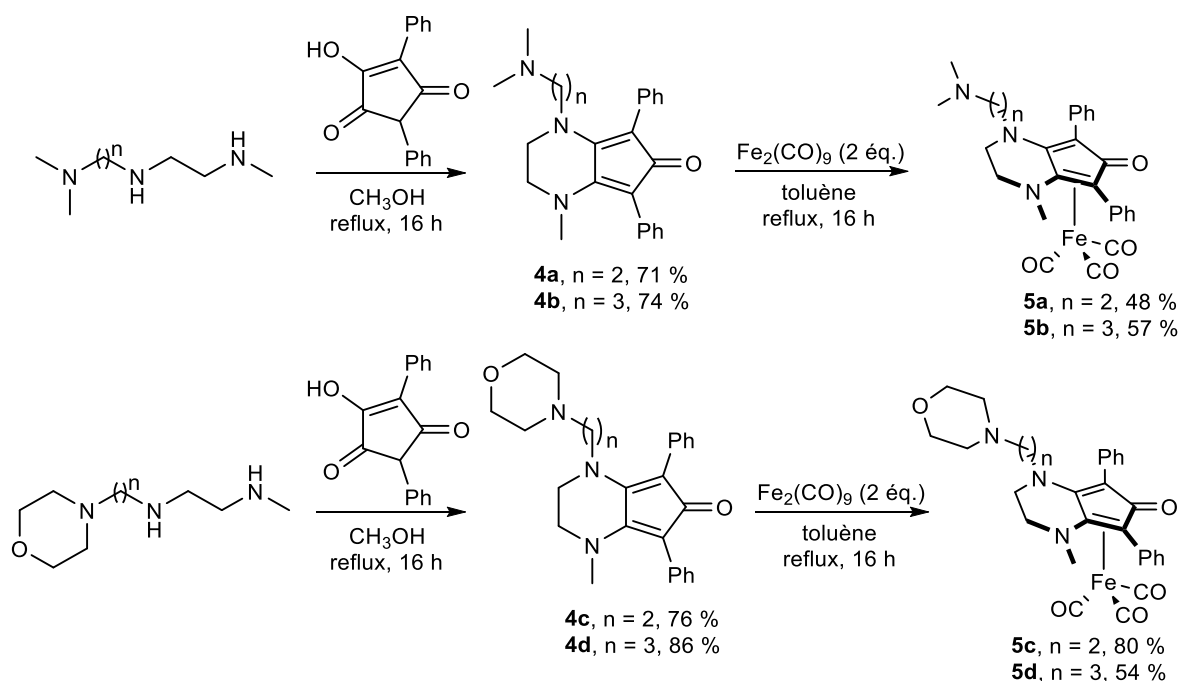


Schéma 52 : Synthèse des ligands **4a-d** et des complexes de fer associés **5a-d**.

Afin d'augmenter la solubilité en phase aqueuse, la quaternisation de l'atome d'azote a alors été envisagée. Les complexes **5a-d** ont donc été engagés avec un excès d'iodométhane dans le dichlorométhane sec à température ambiante pendant une nuit. Les complexes cationiques **6a-d** ont été isolés avec des rendements compris de 98 à 100 %.

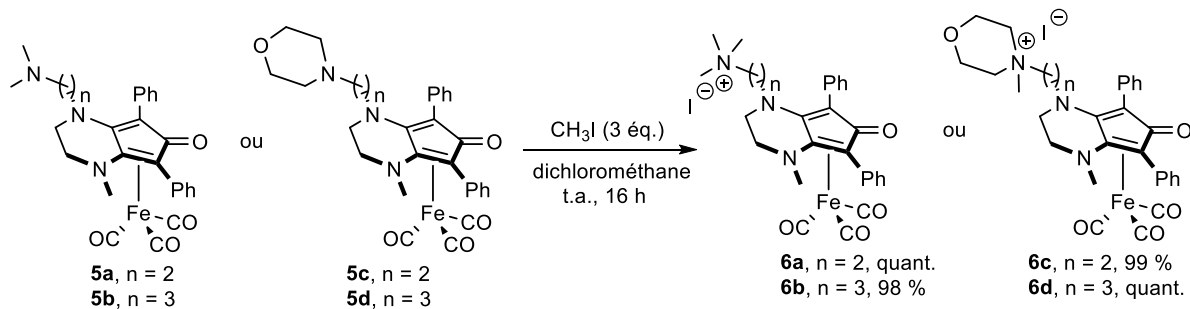


Schéma 53 : Synthèse des complexes monocationiques **6a-d**.

Afin de développer de nouveaux complexes à base de métaux abondants, nous nous sommes aussi intéressés aux complexes de manganèse (complexes généralement plus stables et plus réactifs que ceux du fer). Cette approche était aussi basée sur la préparation de ligand sans phosphine et la possibilité d'avoir des complexes bifonctionnels (participation du centre métallique et du ligand lors de la catalyse).

II.3 - SYNTHÈSE DE COMPLEXES DE MANGANESE POUR L'HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE.

II.3.1 - COMPLEXES DE MANGANESE A LIGAND PINCE 2,6-BIS(5-ter-BUTYL-1H-PYRAZOL-3-YL)PYRIDINE.

De nouveaux complexes de manganèse à ligand pince NNN ont également été synthétisés durant cette thèse.

Le ligand pince 2,6-bis(5-tert-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine **L16** a pu être synthétisé à partir de la tétracétone 2,6-bis(1,3-dioxo-4,4-diméthylpentyl)pyridine et de l'hydrazine monohydraté par la méthode développée en 2012 par Ikariya et Kuwata. [155]

La réaction entre la 3,3-diméthyl-2-butanone et le carboxylate de diéthyl-2,6-pyridine en présence de NaH au reflux du THF a conduit à la formation de la tétracétone avec 51 % de rendement. Cette dernière réagit avec l'hydrazine monohydraté dans l'éthanol à reflux pendant 2 h pour former le ligand pince **L16** avec un rendement de 48 % (Schéma 54).

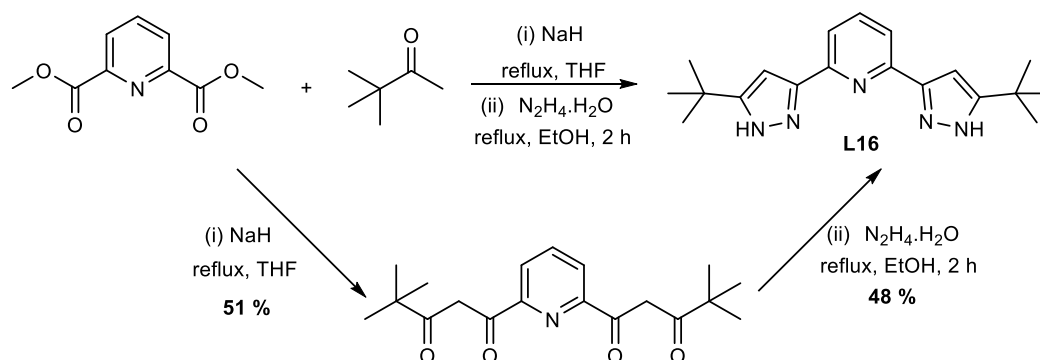


Schéma 54 : Synthèse du ligand pinces **L16**.

Enfin, la complexation du ligand avec un équivalent de bromopentacarbonyle de manganèse $Mn(CO)_5Br$ dans un mélange toluène/MeOH de rapport 9/1 chauffé à reflux à 80 °C pendant 3 h a été réalisée (Schéma 55). Si le complexe bromodicarbonyle **Mn18'** n'a pas été obtenu, un nouveau complexe tricarbonyle de manganèse **Mn18** a pu être isolé avec 77 % de rendement et caractérisé. Le ligand **L16** n'agit pas ici malheureusement comme un ligand pince car seuls les deux motifs sont coordonnés sur l'un des deux motifs pyrazoles au centre métallique.

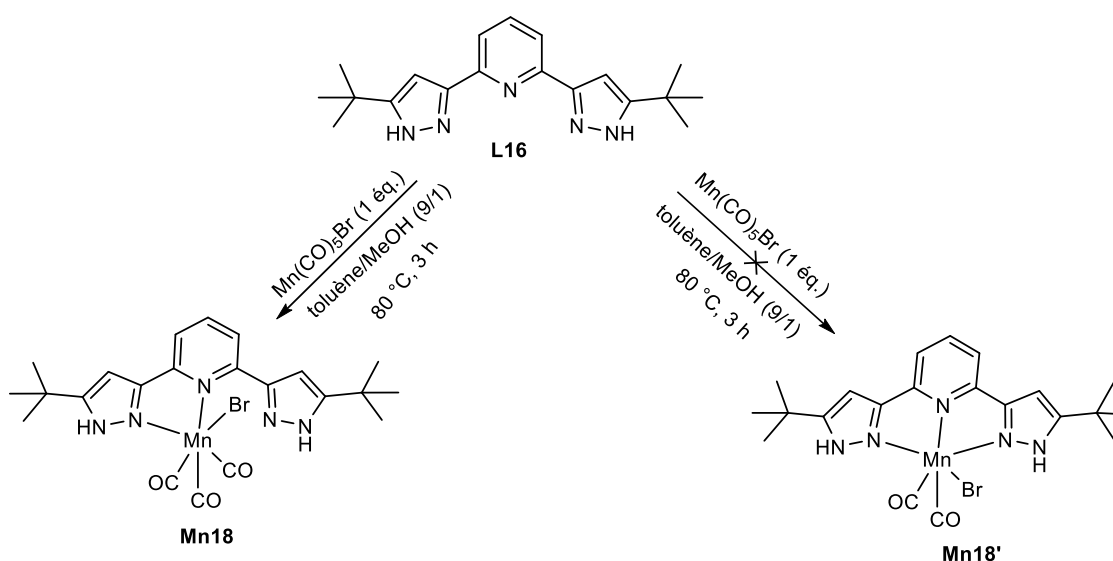
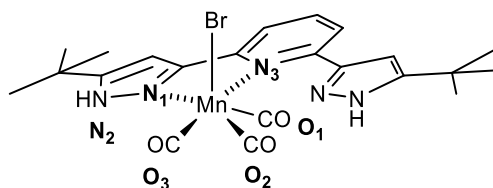


Schéma 55 : Complexation du ligand avec le bromopentacarbonyle de manganèse.



La structure de ce nouveau complexe inconnu a pu être confirmée par analyse de diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe dans le dichlorométhane (Figure 37).



Figure 37 : Structure cristallographique du complexe **Mn18**.

La méthode de Srimani a été utilisée pour espérer la formation du complexe tricarbonyle de manganèse ci-dessus. Toutefois, si le complexe **Mn18'** souhaité n'a pas été obtenu, un nouveau complexe bimétallique **Mn19** inconnu a pu être isolé. Le ligand n'agit pas ici non plus comme un ligand pince. Le caractère binucléaire du complexe est confirmé par le spectre de masse ($m/z = 462,1334$). Le groupement d'un des pyrazoles de chaque ligand donne un ligand de type X en transformant un ligand de type L d'après le formalisme de Green, ce qui justifie le caractère neutre du complexe.

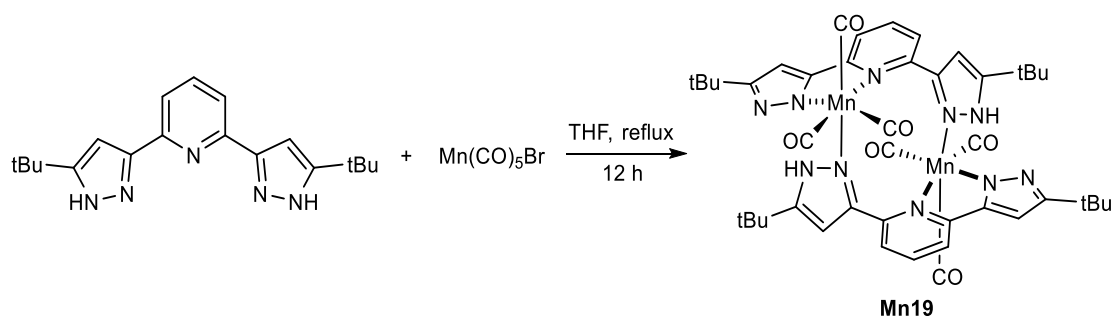


Schéma 56 : Formation du complexe binucléaire de manganèse **Mn19**.

Des monocristaux de ce nouveau complexe ont pu être obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. L'analyse de diffraction des rayons X a confirmé la structure du complexe et a mis en évidence la présence d'un complexe binucléaire de manganèse où chaque centre métallique est coordonné par trois ligands carbonyles et deux ligands **L16** (Figure 38). De nouveau **L16** n'agit pas comme un ligand pince.

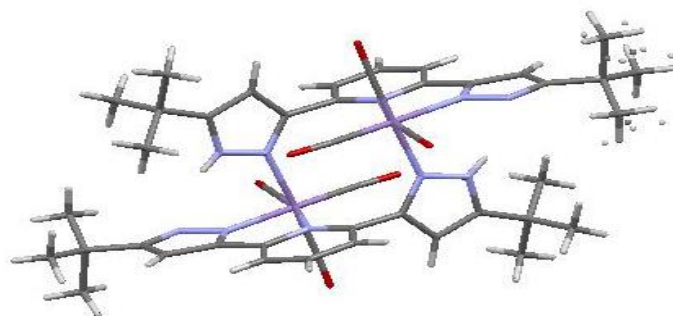


Figure 38 : Structure cristallographique du complexe de manganèse **Mn19**.

II.3.2 - COMPLEXE DE MANGANESE A LIGAND SCORPIONATE TRIS(1-PYRAZOLYL)METHANE.

Le ligand scorpionate tris(1-pyrazolyl)méthane **L17** a été préparé pour la première fois par Huckel et Breitschneider à partir de pyrazolate de sodium et de chloroforme.[156] La méthode de Réger plus récente a été appliquée dans cette partie (Schéma 57).[157] Ce ligand est obtenu à partir d'un mélange de pyrazole et le bromure de tétra-n-butylammonium (TBAB). Après l'ajout de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de chloroforme, la réaction est chauffée pendant 3 jours à reflux. Un solide jaune correspondant au ligand **L17** est isolé avec 65 % de rendement.

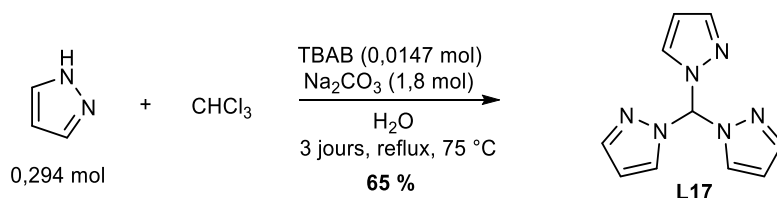


Schéma 57 : Méthode de Réger pour la synthèse du ligand scorpionate.

Le ligand scorpionate complexé avec le manganèse a été décrit par Réger en 2000.[157] Par la méthode utilisée par Khusnutdinova,[65] le complexe de manganèse **Mn20** a été préparé dans un mélange toluène/méthanol contenant le ligand scorpionate **L17** et du pentacarbonyle bromure de manganèse chauffé à 100 °C pendant 12 h. Le complexe de manganèse **Mn20** correspondant est isolé avec un rendement de 76 %. Ce complexe a une structure octaédrique et les motifs pyrazoles sont coordonnés au centre métallique.

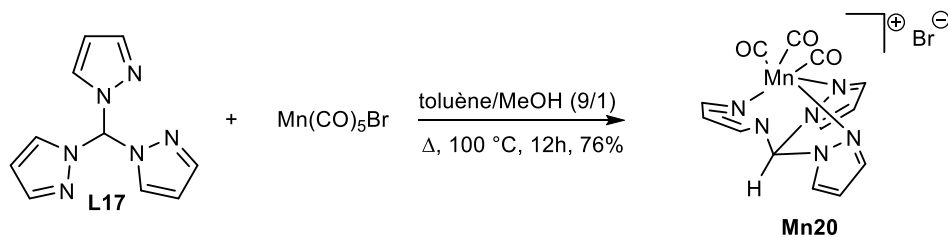


Schéma 58 : Complexation du ligand scorpionate **L17** avec le bromopentacarbonyle de manganèse.

La structure du complexe a été confirmée par analyse de diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe dans l'acétone (Figure 39). Ce complexe a une structure de type octaédrique et les trois motifs pyrazoles sont coordonnés au centre métallique.

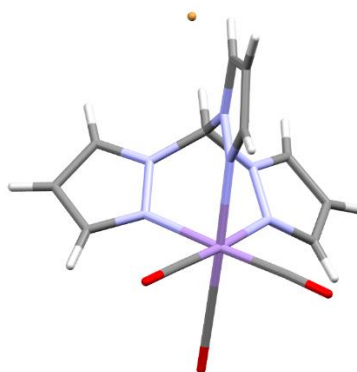


Figure 39 : Structure cristallographique du complexe de manganèse **Mn20**.

II.3.3 - COMPLEXE DE MANGANESE A LIGAND 1-(2-AMINOETHYL) PYRAZOLE.

Le ligand pyrazole **L18** a été synthétisé à partir des précurseurs 1-(β-chloroéthyl)pyrazole **9** et le 1-(2-aminoéthyl)pyrazole **10** en 2005 par le groupe de Martirosyan (Schéma 59).[158]

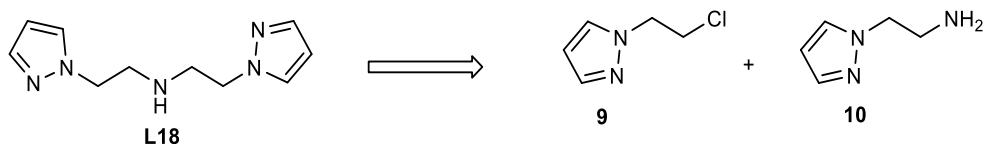


Schéma 59 : Schéma rétro-synthétique pour l'obtention du ligand pyrazole.

D'abord, un mélange de pyrazole, de dichloroéthane, d'hydroxyde de sodium, d'eau et de TEBAC est chauffé de 70 à 75 °C pendant 2 h avec une agitation vigoureuse formant ainsi le composé 1-(β-chloroéthyl)pyrazole **9** avec un rendement de 80 % (Schéma 60).

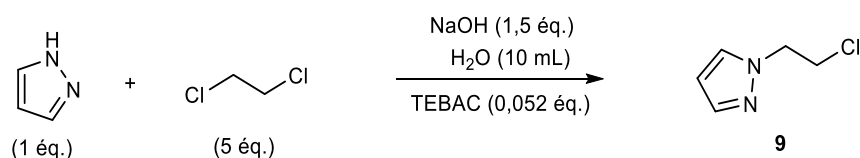


Schéma 60 : Synthèse du ligand 1-(β-chloroéthyl)pyrazole (**9**).

En parallèle, le composé **10** a été préparé selon la méthode décrite par Tuczek en 2014.[158] La réaction entre 1H-pyrazole et la 2-chloroéthylamine en présence de NaOH dans l'acétonitrile sec pendant 5 h 30 à 75 °C fournit le 1-(2-aminoéthyl)pyrazole **10** avec un rendement de 82 % (Schéma 61).

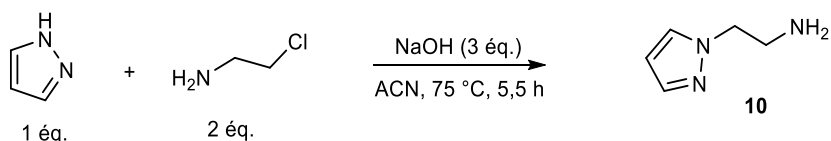


Schéma 61 : Synthèse du composé **10**.

Enfin, la réaction entre les partenaires **9** et **10** dans l'acétonitrile à reflux en présence d'un excès de NaOH a fourni le ligand pyrazole **L18** avec un rendement de 61 %.

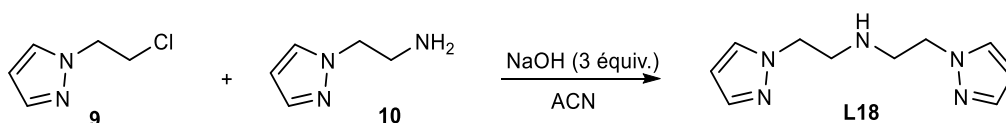


Schéma 62 : Synthèse du ligand diazole **L18**.

La formation du complexe de manganèse correspondant a ensuite été envisagée. La réaction de complexation a été réalisée selon la méthode développée par Srimani en 2018 pour les ligands non phosphines.[159] Mais de nouveau, la réaction entre le ligand **L18** et le bromure de pentacarbonyle manganèse Mn(CO)₅Br au reflux du THF pendant 12 h n'a pas fourni le complexe espéré (Schéma 63). En effet, le ligand semble s'être dégradé dans le milieu réactionnel et le complexe **Mn21** a été isolé et caractérisé.

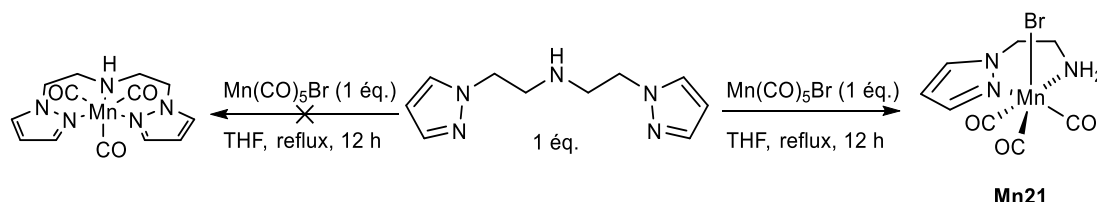


Schéma 63 : Complexation du ligand **L18** avec le pentacarbonyle de manganèse.

La structure du complexe a été confirmée par analyse de diffraction des rayons X. Des monocristaux obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution du complexe dans

l'acétone ont pu être analysés par analyse de diffraction des rayons X et ont permis de confirmer la structure de nouveau complexe.

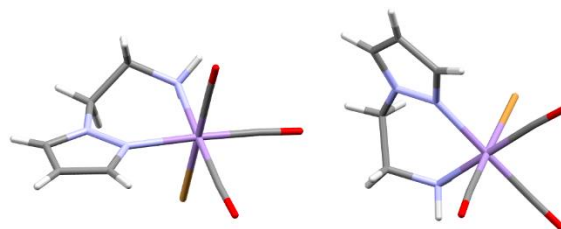


Figure 40 : Structure cristallographique du complexe de manganèse **Mn21**.

Il est intéressant à présent de comparer la structure de tous ces nouveaux complexes et en particulier les longueurs de liaisons carbonyles (CO) liées au métal, les longueurs de liaisons M-CO et celles du Mn-N et Mn-Br. Ces différentes longueurs sont décrites dans le tableau ci-dessous. Nous constatons que les distances Mn-CO sont quasi-égales pour tous les complexes. Pour les liaisons carbonyles, les distances sont aussi quasi-égales pour tous les complexes sauf sur une liaison carbonyle du complexe **Mn19** avec une distance de 1,172(8) Å. La plus courte liaison Mn-N est aussi obtenue avec ce complexe **Mn19** avec 1,999(5) Å et les autres distances Mn-N sont comprises entre 2,033(2) et 2,148(5) Å. Les distances Mn-Br pour le complexe **Mn18** (2,5439(5) Å) et **Mn21a** (2,5337(5) Å) sont presque identiques. Les complexes **Mn18**, **Mn19** et **Mn20** n'ont aucune ressemblance du point de vue structurale et peu de ressemblance a été notée pour les distances entre les atomes Mn-CO. L'analyse montre une nette différence entre les complexes. Les complexes **Mn19** et **Mn21a** sont préparés au reflux de THF pendant 12 h, en revanche les produits escomptés ne sont pas obtenus. En effet pour le complexe **Mn19**, la coordination entre le métal et le ligand n'est pas complète. Les complexes **Mn18** et **Mn20** sont préparés dans un mélange toluène/MeOH de rapport 9/1 respectivement à 80 et 100 °C pendant 3 h et 12 h. La température et le temps de réaction jouent un rôle important sur la réaction car le complexe **Mn20** est le produit espéré et non pour le complexe **Mn18** qui est incomplète.

Tableau I : Mesures de distances des complexes de manganèse Mn18-Mn21a.

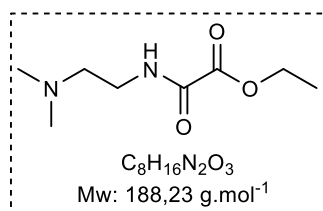
Complexes	d (C=O _{1,2,3}) (Å)	d (Mn-C=O) (Å)	d (Mn-N _{1,2,3}) (Å)	d (Mn-Br) (Å)
Mn18	1,139(3); 1,135(3); 1,104(3)	1,816(2); 1,810(3); 1,810(3)	2,033(2); 2,149(2); -	2,5439(5)
Mn19	1,172(8); 1,136(9); 1,128(7)	1,817(6); 1,797(7); 1,835(6)	1,999(5); 2,106(5); 2,148(5)	
Mn20	1,140(2); 1,143(2); 1,142(2)	1,817(2); 1,809(2); 1,805(2)	2,057(1); 2,061(1); 2,049(2)	
Mn21a	1,146(4); 1,143(4); 1,150(3)	1,810(3); 1,784(3); 1,806(3)	2,062(2); -; 2,078(2)	2,5337(5)

CHAPITRE II – PARTIE EXPERIMENTALE.

CHAPITRE II – PARTIE EXPERIMENTALE.

• Préparation des dérivés d'éthyl 2-amino-2-oxoacétate.

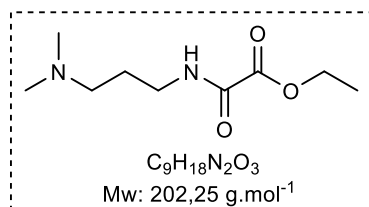
Procédure générale A: A 0 °C, à un mélange agité de chlorooxoacétate d'éthyle (1 équiv.) et de triéthylamine (1,5 équiv.) dans du dichlorométhane sec (C = 0,5 M) a été ajoutée goutte à goutte l'amine correspondante (1 équiv.). La solution a été agitée à température ambiante pendant 2 heures et les sels précipités ont été éliminés par filtration sur un tampon Celite®. La solution a été lavée trois fois avec de l'eau et la phase organique a été séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide pour fournir le produit pur sous forme d'huile.



Ethyl 2-((2-(diméthylamino)éthyl)amino)-2-oxoacétate (**1e**)

Suivant la procédure générale A, à partir de Chlorooxoacétate d'éthyle (1,6 mL, 14,7 mmol), de *N,N*-diméthyléthylènediamine (1,6 mL, 14,7 mmol) et de triéthylamine (3,1 mL, 20,0 mmol), **1e** a été obtenue sous forme d'huile jaune (1,94 g, 70 %).

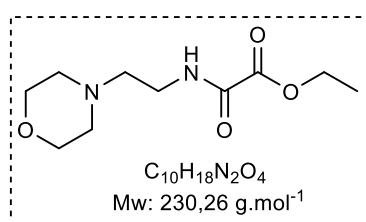
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,54 (s, 1H), 4,35 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 3,40 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H), 2,46 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H), 2,24 (s, 6H), 1,38 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,7, 156,7, 63,1, 57,3, 45,2, 37,3, 14,0 ppm. **IR (neat):** ν 3333, 2980, 2844, 2864, 2773, 1734, 1691, 1528, 1462, 1370, 1302, 1274, 1246, 1212, 1159, 1098, 1056, 1043, 1018, 955, 911, 859, 813, 798, 780, 751 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₈H₁₇N₂O₃: 189,1239; trouvée: 189,1237.



Ethyl 2-((3-(diméthylamino)propyl)amino)-2-oxoacétate (**1f**)

Suivant la procédure générale A, à partir de Chlorooxoacétate d'éthyle (1,6 mL, 14,7 mmol), de *N,N*-diméthyl-1,3-propanediamine (1,8 mL, 14,7 mmol) et de triéthylamine (3,1 mL, 20,0 mmol), **1f** a été obtenue sous forme d'huile jaune (2,06 g, 70 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,81 (s, 1H), 4,33 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 3,44 (t, *J* = 5,8 Hz, 2H), 2,43 (t, *J* = 5,8 Hz, 2H), 2,25 (s, 6H), 1,70 (quint, *J* = 5,8 Hz, 2H), 1,38 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,8, 156,6, 62,9, 58,7, 45,3, 40,1, 25,4, 14,0 ppm. **IR (neat):** ν 3301, 2976, 2944, 2863, 2819, 2769, 1755, 1734, 1688, 1526, 1463, 1371, 1297, 1263, 1207, 1162, 1099, 1060, 1041, 1019, 861, 835, 765 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₉H₁₉N₂O₃: 203,1396; trouvée: 203,1395.

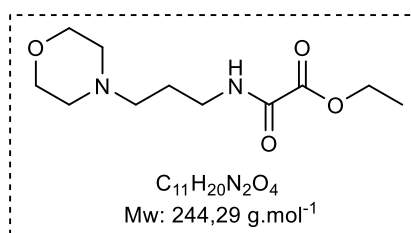


Ethyl 2-((2-morpholinoéthyl)amino)-2-oxoacétate (**1g**)

Suivant la procédure générale A, à partir de Chlorooxoacétate d'éthyle (1,6 mL, 14,7 mmol), de 2-morpholinoéthylamine (1,9 mL, 14,7 mmol) et de triéthylamine (3,1 mL, 20,0 mmol),

1g a été obtenue sous forme d'huile jaune (2,41 g, 71 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,59 (s, 1H), 4,38 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 3,77-3,71 (m, 4H), 3,48-3,45 (m, 2H), 2,57-2,50 (m, 6H), 1,42 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,7, 156,6, 66,9, 63,2, 56,5, 53,3, 36,1, 14,0 ppm. **IR (neat):** ν 3321, 2958, 2856, 2814, 1753, 1734, 1693, 1528, 1448, 1393, 1370, 1299, 1239, 1209, 1145, 1117, 1070, 1011, 916, 866, 788, 751, 635, 613, 574 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₁₀H₁₉N₂O₄: 231,1345; trouvée: 231,1344.



Ethyl 2-((3-morpholinopropyl)amino)-2-oxoacétate (**1h**)

Suivant la procédure générale A, à partir de Chlorooxoacétate d'éthyle (1,6 mL, 14,7 mmol), de 2-morpholinopropylamine (1,9 mL, 14,7 mmol) et de triéthylamine (3,1 mL, 20,0 mmol),

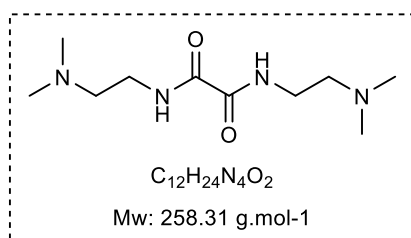
1h a été obtenue sous forme d'huile jaune (2,60 g, 73 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,91 (s, 1H), 4,37 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 3,80 (t, *J* = 4,3 Hz, 4H), 3,48 (q, *J* = 5,7 Hz, 2H), 2,55-2,51 (m, 6H), 1,76-1,74 (m, 2H), 1,41 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,9, 156,7, 66,7, 63,0, 58,2, 53,8, 40,3, 23,9, 14,1 ppm. **IR (neat):** ν 3303, 2955, 2864, 2813, 1734, 1694, 1525, 1459, 1447, 1372, 1300, 1274, 1249,

1140, 1117, 1071, 1017, 991, 965, 911, 862, 766 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$: 245,1501; trouvée: 245,1502.

- **Préparation de dérivés de N^1, N^2 -bisalkyloxalamide.**

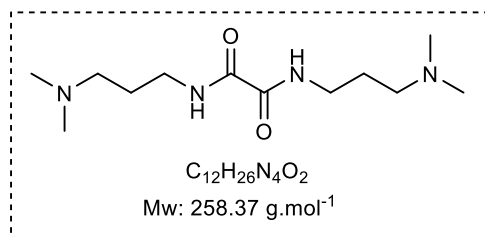
Procédure générale B (accordée à Rice et al. [160]): A un mélange sous agitation d'oxalate de diéthyle (1 équiv.) Dans de l'éthanol absolu ($C = 0,3 \text{ M}$), a été ajoutée l'amine correspondante (2 équiv.). Le mélange a été agité et chauffé au reflux pendant 2 heures. Le mélange résultant a été refroidi à 0°C et le solide précipité a été isolé par filtration. Le solide a ensuite été lavé avec de l'éther diéthylique froid et séché sous vide pour donner le produit pur.



N^1, N^2 -bis(2-(diméthylamino)éthyl)oxalamide (1a)

Suivant la procédure générale B, la réaction est réalisée à partir de diéthylloxalate (929 mL, 6,8 mmol) et le N, N -diméthyléthylènediamine (1,5 mL, 13,7 mmol). Le diamide **1a** est obtenu comme des aiguilles blanches (1,39 g, 88 %).

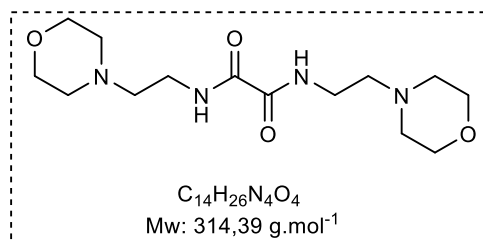
^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7,78 (s, 2H), 3,37 (t, $J = 6,2 \text{ Hz}$, 4H), 2,44 (t, $J = 6,2 \text{ Hz}$, 4H), 2,23 (s, 12H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz):** δ 159,9, 57,5, 45,2, 37,2 ppm. **IR (neat):** ν 3309, 2968, 2941, 2855, 2818, 2762, 1652, 1527, 1465, 1437, 1322, 1311, 1269, 1227, 1187, 1157, 1085, 1060, 1044, 1023, 861, 818, 747 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$: 231,1821; trouvée: 231,1819.



N^1, N^2 -bis(3-(diméthylamino)propyl)oxalamide (1b)

Suivant la procédure générale B, la réaction est réalisée à partir de diéthylloxalate (1,9 mL, 13,4 mmol) et le N, N -diméthyl-1,3-propanediamine (3,4 mL, 27,4 mmol). Le diamide **1b** est obtenu sous forme d'une poudre blanche (3,54 g, 100 %).

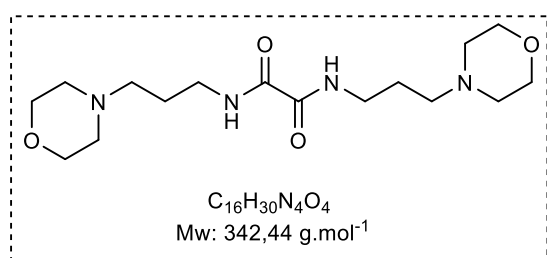
¹H-RMN (CDCl₃, 500MHz): δ 8,41 (s, 2H), 3,37 (t, *J* = 6,4 Hz, 4H), 2,36 (t, *J* = 6,4 Hz, 4H), 2,22 (s, 12H), 1,69 (quint, *J* = 6,4 Hz, 4H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 160,0, 58,1, 45,4, 39,0, 26,3 ppm. **IR (neat)** ν 3291, 2812, 2765, 1650, 1523, 1465, 1434, 1377, 1303, 1276, 1240, 1214, 1147, 1129, 1111, 1071, 1040, 1017, 985, 919, 888, 863, 798, 784, 761 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₁₂H₂₇N₄O₂: 259,2134 ; trouvée: 259,2135.



***N*¹,*N*²-bis(2-morpholinoéthyl)oxalamide (1c)**

Suivant la procédure générale B, la réaction est réalisée à partir du diéthyloxalate (1,4 mL, 10,3 mmol) et la 2-morpholinoéthylamine (2,7 mL, 20,6 mmol). Le diamide **1c** est obtenu sous forme de solide blanc (3,21 g, 99 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500MHz): δ 7,82 (s, 2H), 3,71 (t, *J* = 4,4 Hz, 8H), 3,42 (q, *J* = 5,9 Hz, 4H), 2,53-2,47 (m, 12H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 159,8, 66,9, 56,7, 53,4, 36,0 ppm. **IR (neat):** ν 3283, 2935, 2866, 2799, 2343, 2114, 1647, 1521, 1462, 1437, 1325, 1310, 1281, 1263, 1241, 1221, 1145, 1129, 1112, 1086, 1069, 1011, 912, 867, 787, 763, 716 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₁₄H₂₇N₄O₄: 315,2032 ; trouvée: 315,2029.

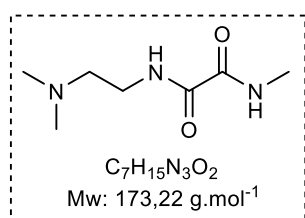


***N*¹,*N*²-bis(3-morpholinopropyl)oxalamide (1d)**

Suivant la procédure générale B, la réaction est réalisée à partir du diéthyloxalate (1,9 mL, 13,4 mmol) et la 3-morpholinopropylamine (4,0 mL, 27,4 mmol). Le diamide **1d** est obtenu sous forme de solide blanc (4,7 g, 100 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500MHz): δ 8,58 (s, 2H), 3,77 (t, *J* = 6,1 Hz, 8H), 3,41 (q, *J* = 6,1 Hz, 4H), 2,48-2,45 (m, 12H), 1,72 (quint, *J* = 6,1 Hz, 4H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 160,0, 66,9, 57,7, 53,8, 39,4, 24,8 ppm. **IR (neat)** ν 3289, 2973, 2937, 2873, 2811, 2766, 1647, 1522, 1465, 1434, 1377, 1303, 1275, 1254, 1240, 1214, 1147, 1129, 1112, 1070, 1039, 1017, 985, 919, 888, 863, 783, 762, 734 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₁₆H₃₁N₄O₄: 343,2345 ; trouvée: 343,2346.

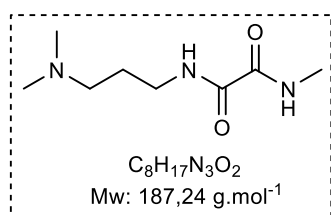
Procédure générale C : Dans un tube de Schlenk, à un mélange agité de la solution du dérivé d'éthyle 2-amino-2-oxoacétate correspondant (1 équiv.) dans de l'éthanol absolu (C = 0,3 M) a été ajoutée une solution aqueuse (40 % en masse) de méthylamine (3 équiv.). Le mélange a été agité et chauffé à 50 °C pendant 2 heures. Le mélange résultant a été concentré sous vide et du diéthylique froid a été ajouté pour précipiter le produit. Le solide a été isolé par filtration, lavé avec de l'éther diéthylique froid et séché sous vide pour donner le produit pur.



***N*¹-(2-(diméthylamino)éthyl)-*N*²-méthylloxalamide (2e)**

Suivant la procédure générale C, à partir d'éthyle 2-amino-2-oxoacétate **1e** (1,40 g, 7,4 mmol) et de méthylamine (40 % en masse) dans l'eau (1,9 mL, 22,3 mmol), **2e** est obtenu sous forme de solide blanc (875 mg, 68 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,82 (s, 1H), 7,45 (s, 1H), 3,41 (q, *J* = 6,1 Hz, 2H), 2,93 (d, *J* = 5,2 Hz, 3H), 2,48 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H), 2,27 (s, 6H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,5, 159,8, 57,5, 45,2, 37,1, 26,2 ppm. **IR (neat):** ν 3310, 2968, 2943, 2856, 2819, 2764, 1659, 1536, 1468, 1443, 1405, 1324, 1311, 1269, 1251, 1232, 1188, 1158, 1085, 1057, 1045, 1027, 860, 803, 758, 551, 528 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₇H₁₆N₃O₂: 174,1243; trouvée: 174,1242.

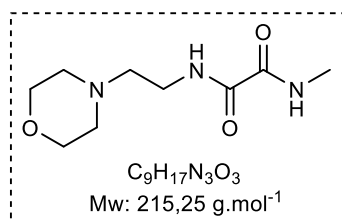


***N*¹-(3-(diméthylamino)propyl)-*N*²-méthylloxalamide (2f)**

Suivant la procédure générale C, à partir d'éthyle 2-amino-2-oxoacétate **1f** (1,40 g, 7,4 mmol) et de méthylamine (40 % en masse) dans l'eau (2,3 mL, 26,7 mmol), **2f** est obtenu sous forme de solide blanc (1,25 g, 75 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,55 (s, 1H), 7,47 (s, 1H), 3,41 (q, *J* = 6,1 Hz, 2H), 2,92 (d, *J* = 5,2 Hz, 3H), 2,40 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H), 2,26 (s, 6H), 1,72 (quint., *J* = 6,5 Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,7, 159,7, 58,2, 45,4, 39,2, 26,2, 26,1 ppm. **IR (neat):** ν 3306, 2975, 2944, 2859, 2815, 2763, 1652, 1537, 1466, 1444, 1409, 1386, 1307, 1262, 1240, 1225,

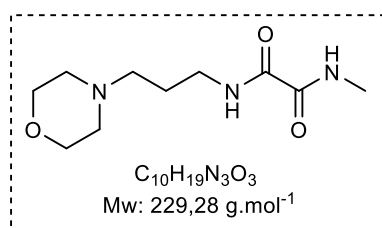
1185, 1158, 1102, 1066, 1042, 971, 918, 840, 783, 747, 560, 532 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$: 188,1399; trouvée: 188,1399.



***N*¹-méthyl-*N*²-(2-morpholinoéthyl)oxalamide (2g)**

Suivant la procédure générale C, à partir d'éthyle 2-amino-2-oxoacétate **1g** (2,4 g, 10,4 mmol) et de méthylamine (40 % en masse) dans l'eau (2,7 mL, 31,2 mmol), **2g** est obtenu sous forme de solide blanc (1,85 g, 82 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,84 (s, 1H), 7,45 (s, 1H), 3,74 (t, $J = 4,0$ Hz, 4H), 3,44 (q, $J = 5,7$ Hz, 2H), 2,94 (d, $J = 5,2$ Hz, 3H), 2,55 (t, $J = 5,7$ Hz, 2H), 2,49 (s, 4H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,5, 159,7, 66,9, 56,7, 53,4, 36,0, 26,2 ppm. **IR (neat):** ν 3295, 2962, 2939, 2852, 2818, 1658, 1541, 1460, 1445, 1412, 1325, 1308, 1284, 1266, 1244, 1225, 1172, 1147, 1131, 1117, 1086, 1037, 915, 866, 796, 773, 549, 531 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3$: 216,1348; trouvée: 216,1348.

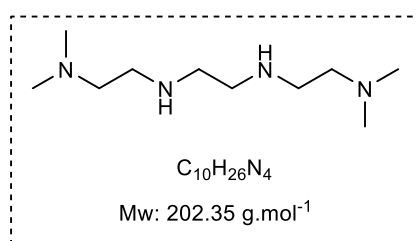


***N*¹-méthyl-*N*²-(3-morpholinopropyl)oxalamide (2h)**

Suivant la procédure générale C, à partir d'éthyle 2-amino-2-oxoacétate **1h** (2,5 g, 10,2 mmol) et de méthylamine (40 % en masse) dans l'eau (2,7 mL, 30,7 mmol), **2h** est obtenu sous forme de solide blanc (1,71 g, 73 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,73 (s, 1H), 7,45 (s, 1H), 3,81 (s, 4H), 3,45 (q, $J = 5,9$ Hz, 2H), 2,93 (d, $J = 5,2$ Hz, 3H), 2,50 (s, 6H), 1,75 (s, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 160,6, 159,8, 66,8, 57,8, 53,8, 39,6, 26,1, 24,6 ppm. **IR (neat):** ν 3301, 2975, 2944, 2873, 2813, 2767, 1655, 1530, 1466, 1435, 1406, 1377, 1308, 1276, 1253, 1239, 1215, 1149, 1114, 1071, 1010, 987, 925, 871, 796, 781, 768, 635, 560 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3$: 230,1505; trouvée: 230,1502.

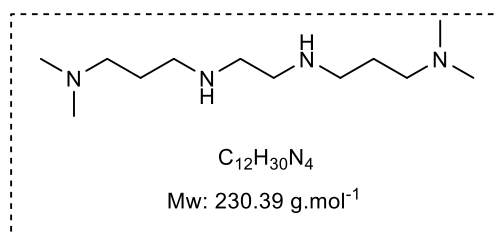
Procédure générale D (accordée à Bilke et O'Brien[161]): A une solution agitée de l'oxamide correspondant (1 équivalent) dans du THF (0,3 M) à 0 °C, a été ajoutée par portions LiAlH₄ (5 équivalents) sous une atmosphère d'argon à une vitesse telle que la température a été maintenue à 0 °C. La suspension résultante a été agitée et chauffée au reflux pendant 2 h. Après refroidissement à 0 °C, du dichlorométhane (0,3 ml / mmol) a été ajouté suivi par une addition goutte à goutte d'une solution aqueuse saturée de Na₂SO₄ jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse et l'apparition de sels blancs. Les solides ont été éliminés par filtration sur Célite® et le gâteau de filtration a été lavé avec un mélange (9/1) de CH₂Cl₂-MeOH. Le filtrat a été séché avec du MgSO₄, filtré et évaporé sous pression réduite pour donner le produit pur.



N¹,N^{1'}-(éthane-1,2-diyl)bis(N²,N^{2'}-diméthyléthane-1,2-diamine) (2a)

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxamide **1a** (1 g, 4,3 mmol) et l'hydruire d'aluminium de lithium (824 mg, 21,7 mmol). Le composé **2a** est obtenu sous forme de liquide incolore (840 mg, 96 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 2,74 (s, 4H), 2,69 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 2,40 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 2,21 (s, 12H) ppm (NH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 59,3, 49,7, 47,5, 45,6 ppm. **IR (neat):** ν 2945, 2821, 2774, 2190, 1459, 1275, 1040, 906, 730 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₁₀H₂₇N₄: 203,2236; trouvée: 203,2235.

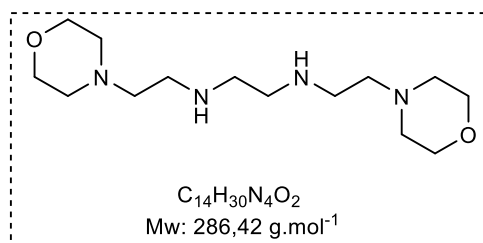


N-(2-(3-(diméthylamino)propylamino)éthyl)-N,N-diméthylpropane-1,3-diamine (2b)

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxamide **1b** (2,0 g, 7,7 mmol) et l'hydruire d'aluminium de lithium (1,47 g, 38,7 mmol). Le composé **2b** est obtenu sous forme de liquid incolore (1,65 g, 93 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 2,72 (s, 4H), 2,64 (t, *J* = 7,1 Hz, 4H), 2,30 (t, *J* = 7,1 Hz, 4H), 2,21 (s, 12H), 1,65 (p, *J* = 7,1 Hz, 4H) ppm (NH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃,**

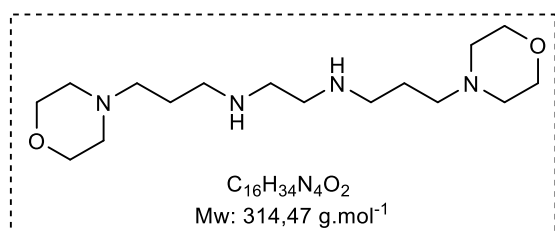
100 MHz): δ 58,0, 49,5, 48,4, 45,6, 28,2 ppm. **IR (neat):** ν 2816, 2770, 1632, 1606, 1486, 1461, 1374, 1318, 1300, 1167, 1126, 1099, 1014, 908, 844, 731 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}_4$: 231,2549 ; trouvée: 231,2553.



***N*¹,*N*²-bis(2-morpholinoéthyl)éthane-1,2-diamine (2c)**

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxalamide **1c** (2,0 g, 6,4 mmol) et l'hydrure d'aluminium de lithium (1,21 g, 31,8 mmol). Le composé **2c** est obtenu sous forme d'huile incolore (1,81 g, 99 %).

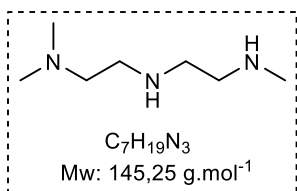
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 3,70 (t, $J = 4,4$ Hz, 8H), 2,74-2,70 (m, 8H), 2,50-2,44 (m, 12H) ppm (signal NH non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 77,3, 77,0, 76,7, 67,0, 58,4, 53,8, 49,6, 46,2 ppm. **IR (neat):** ν 2811, 1455, 1299, 1274, 1142, 1116, 1070, 1007, 913, 869, 855, 728 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2$: 287,2447 ; trouvée: 287,2449.



***N*¹,*N*²-bis(3-morpholinopropyl)éthane-1,2-diamine (2d)**

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxalamide **1d** (2,0 g, 5,8 mmol) et l'hydrure d'aluminium de lithium (1,11 g, 29,2 mmol). Le composé **2d** est obtenu sous forme d'huile incolore (1,75 g, 95 %).

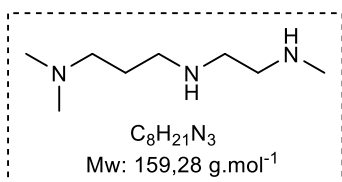
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 3,72-3,69 (m, 8H), 2,71 (s, 4H), 2,65 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H), 2,42-2,37 (m, 14 H), 1,68 (q, $J = 7,0$ Hz, 4H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 67,0, 57,3, 53,8, 49,6, 48,5, 27,0 ppm. **IR (neat):** ν 2814, 1632, 1606, 1488, 1449, 1424, 1372, 1318, 1167, 1117, 1011, 906, 729 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_2$: 315,2760 ; trouvée: 315,2762.



***N*¹,*N*¹-diméthyl-*N*²-(2-(méthylamino)éthyl)éthane-1,2-diamine (3e)**

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxalamide **2e** (750 mg, 4,3 mmol) et l'hydrure d'aluminium de lithium (822 mg, 21,7 mmol). Le composé **3e** est obtenu sous forme d'huile jaune (505 mg, 80 %).

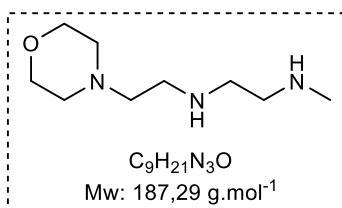
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 2,75-2,73 (m, 2H), 2,69 (t, $J = 5,8$ Hz, 4H), 2,43 (s, 3H), 2,40 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 2,21 (s, 6H) ppm (signal NH non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 59,2, 51,7, 49,4, 47,5, 45,6, 36,5 ppm. **IR (neat):** ν 3297, 2944, 2897, 2857, 2821, 2780, 1554, 1464, 1379, 1278, 1265, 1151, 1129, 1103, 1041, 951, 933, 813, 779, 653, 610 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₇H₂₀N₃: 146,1657; trouvée: 146,1654.



***N*¹,*N*¹-diméthyl-*N*³-(2-(méthylamino)éthyl)propane-1,3-diamine (3f)**

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxalamide **2f** (1,0 g, 5,3 mmol) et l'hydrure d'aluminium de lithium (1,01 g, 26,7 mmol). Le composé **3f** est obtenu sous forme de liquide incolore (693 mg, 81 %).

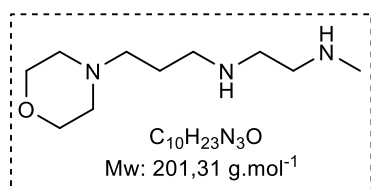
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 2,73-2,67 (m, 4H), 2,64 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 2,43 (s, 3H), 2,30 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 2,21 (s, 6H), 1,66 (quint, $J = 7,2$ Hz, 2H) ppm (Signal NH non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 58,0, 51,6, 49,3, 48,4, 45,6, 36,5, 28,2 ppm. **IR (neat):** ν 3286, 2942, 2860, 2817, 2780, 1640, 1552, 1465, 1379, 1303, 1264, 1156, 1123, 1063, 1041, 965, 812, 751, 657, 610 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₈H₂₂N₃: 160,1814; trouvée: 160,1812.



***N*¹-méthyl-*N*²-(2-morpholinoéthyl)éthane-1,2-diamine (3g)**

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxalamide **2g** (1,0 g, 4,7 mmol) et l'hydrure d'aluminium de lithium (882 mg, 23,2 mmol). Le composé **3g** est obtenu sous forme de liquide incolore (801 mg, 92 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 3,70 (t, $J = 4,3$ Hz, 4H), 2,75-2,68 (m, 6H), 2,49 (t, $J = 6,2$ Hz, 3H), 2,44 (s, 6H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 67,0, 58,4, 53,8, 51,6, 49,3, 46,2, 36,4 ppm. **IR (neat):** ν 3300, 2951, 2897, 2853, 2813, 1652, 1554, 1456, 1379, 1299, 1274, 1140, 1117, 1070, 1035, 1009, 915, 867, 813, 768, 613 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₉H₂₂N₃O: 188,1763; trouvée: 188,1762.



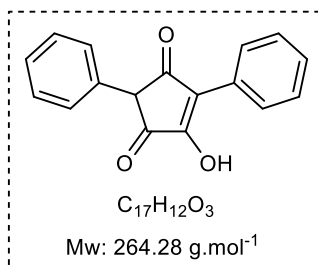
***N*¹-méthyl-*N*²-(3-morpholinopropyl)éthane-1,2-diamine
(3h)**

Suivant la procédure générale D, la réaction est réalisée à partir de l'oxalamide **2h** (1,0 g, 4,4 mmol) et l'hydrure d'aluminium de lithium (828 mg, 21,8 mmol). Le composé **3h** est obtenu sous forme d'huile incolore (797 mg, 91 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 3,71 (t, $J = 4,5$ Hz, 4H), 2,72-2,65 (m, 6H), 2,43-2,38 (m, 9H), 1,68 (quint, $J = 7,2$ Hz, 2H) ppm (Signal NH non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 67,0, 57,4, 53,8, 51,6, 49,4, 48,5, 36,5, 26,9 ppm. **IR (neat):** ν 3293, 2947, 2889, 2853, 2810, 1670, 1633, 1551, 1460, 1376, 1361, 1307, 1274, 1209, 1117, 1070, 1035, 1009, 958, 918, 862, 809, 751, 661, 632, 613 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₁₀H₂₄N₃O: 202,1919; trouvée: 202,1923.

- **Préparation de diarylcyclopentatriones fonctionnalisés.**

Procédure générale E (accordée à Claisen et Evans)[162]: Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon, des morceaux de sodium fraîchement coupés (2 équivalents) ont été déposés dans de l'éthanol fraîchement distillé (20 équivalents) à 0 °C. Après sa dissolution complète, le 1,3-diarylpropane-2-one correspondant (1 équiv.) et l'oxalate de diéthyle (1 équiv.) ont été ajoutés. La solution a été lentement réchauffée à température ambiante et agitée pendant 48 h à température ambiante. La couleur du mélange réactionnel est passée du jaune au violet foncé. À 0 °C, de l'acide acétique glacial a été soigneusement ajouté goutte à goutte jusqu'à neutralisation. La couleur est devenue jaune-orange. Le mélange réactionnel a ensuite été versé dans de la glace/eau et la couche aqueuse a été acidifiée à pH = 1 par addition goutte à goutte prudente d'acide sulfurique concentré (96 %). Le précipité résultant a été filtré, lavé deux fois avec de l'eau et séché par distillation azeotropique avec du toluène.



4-hydroxy-2,5-diphénylcyclopent-4-ène-1,3-dione (**8**) [162]

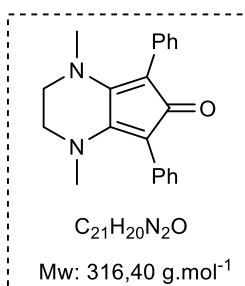
Suivant la procédure générale E, la réaction est réalisée à partir de 1,3-diphénylpropan 2-one (6,0 g, 28,5 mmol), de sodium (1,31 g, 57,1 mmol) et le diéthoxyalate (3,9 mL, 28,5 mmol). Le composé **8** est obtenu sous forme d'une poudre jaune (5,79 g, 77 %).

¹H-RMN (DMSO-d₆, 400 MHz): δ 8,06 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,49 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,42-7,30 (m, 4H), 7,17 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H), 4,46 (s, 1H) ppm (OH non observé).

¹³C-RMN (DMSO-d₆, 100 MHz): δ 197,5, 196,8, 166,4, 134,4, 129,6, 128,9, 128,9, 128,8, 128,7, 128,2, 128,1, 127,4, 56,0 ppm.

- **Préparation des ligands diméthylaminocyclopentadiène.**

Procédure générale F (accordée à Haak) [153], [154] : Dans un tube de Schlenk, de la diarylcyclopentanetrione (1 équiv.) et de la *N,N'*-dialkyléthylènediamine (1 équiv.) ont été introduits dans du méthanol (C = 0,3 M). Le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant une nuit. Après consommation complète des matières de départ, le solvant a été éliminé sous vide. Une purification par chromatographie éclair sur alumine avec du dichlométhane et une précipitation dans un mélange d'Et₂O/Pentane (1/1) fournissent le produit pur sous forme de poudre violette.

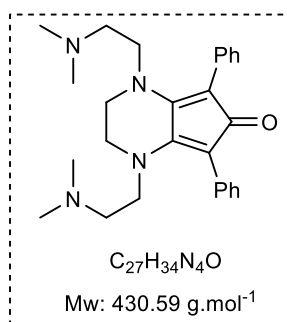


1,4-diméthyl-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (**1**)

Suivant la procédure générale F la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (5 g, 18,9 mmol) et le *N,N'*-diméthyléthylènediamine (2,04 mL, 18,9 mmol). Le ligand **1** est obtenu sous forme de poudre violet foncée (5,99 g, 100 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,30-7,25 (m, 8H), 7,17-7,12 (m, 2H), 3,33 (s, 4H), 2,82 (s, 6H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 195,4, 151,0, 133,7, 131,2, 127,4, 125,6, 98,9, 50,1, 42,3 ppm.

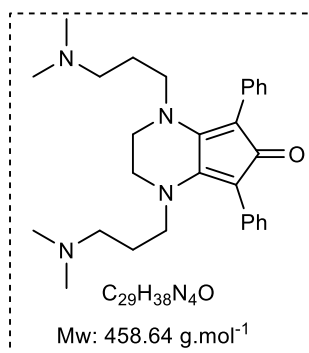
- Préparation des ligands diméthylaminocyclopentadienone fonctionnalisés.



1,4-bis(2-(diméthylamino)éthyl)-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (3a)

Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (1,1 g, 4,2 mmol) et le composé **2a** (842 mg, 4,2 mmol). Le ligand **3a** est obtenu sous forme de poudre violet foncée (1,42 g, 79 %).

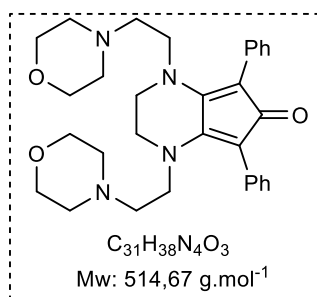
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,33-7,22 (m, 8H), 7,17-7,15 (m, 2H), 3,42 (s, 4H), 3,38 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H), 2,25 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H), 1,90 (s, 12H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 195,3, 149,8, 133,9, 131,3, 127,5, 125,9, 98,5, 55,4, 50,4, 48,6, 45,2 ppm. **IR (neat):** ν 3310, 2941, 2819, 2763, 1653, 1583, 1531, 1467, 1437, 1353, 1323, 1311, 1269, 1228, 1188, 1158, 1086, 1060, 1045, 1024, 861, 819, 778, 747, 702 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₂₇H₃₅N₄O: 431,2811; trouvée: 431,2806.



1,4-bis(3-(diméthylamino)propyl)-1,2,3,4-tétrahydro-5,7-diphénylcyclopenta[b]pyrazin-6-one (3b)

Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (1,83 g, 6,9 mmol) et le composé **2b** (1,60 g, 6,9 mmol). Le ligand **3b** est obtenu sous forme de poudre violet foncée (2,50 g, 79 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,31-7,23 (m, 8H), 7,19-7,15 (m, 2H), 3,38 (s, 4H), 3,24-3,20 (m, 4H), 2,04 (s, 12H), 1,73-1,69 (m, 4H), 1,54-1,47 (m, 4H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 195,4, 149,5, 134,0, 131,4, 127,4, 125,8, 98,7, 56,4, 50,9, 48,3, 45,3, 24,3 ppm. **IR (neat):** ν 3289, 2938, 2812, 2783, 1651, 1582, 1523, 1492, 1464, 1456, 1429, 1371, 1349, 1302, 1275, 1215, 1197, 1156, 1140, 1110, 1040, 1017, 985, 944, 919, 889, 863, 836, 824, 806, 766, 757, 727, 968 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₂₉H₃₉N₄O: 459,3124 ; trouvée: 459,3124.



1,4-bis(2-morpholinoéthyl)-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (3c)

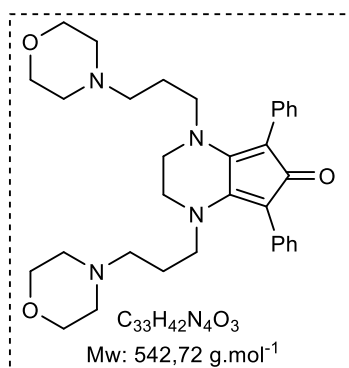
Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (1,67 g, 6,3 mmol) et le composé **2c** (1,81 g, 6,3 mmol). Le ligand **3c** est obtenu sous forme de poudre

violet foncée (1,80 g, 55 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,30-7,24 (m, 8H), 7,15 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 3,53 (t, *J* = 4,3 Hz, 8H), 3,45-3,40 (m, 8H), 2,29 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H), 2,05 (t, *J* = 4,4 Hz, 8H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ 195,2, 149,8, 133,8, 131,3, 127,5, 125,9, 98,6, 66,9, 54,6, 53,4, 49,6, 48,8 ppm. **IR (neat):** ν 2801, 1580, 1493, 1455, 1421, 1352, 1289, 1269, 1216, 1176, 1140, 1112, 1079, 1069, 1054, 1009, 985, 953, 918, 849, 871, 778, 741, 702 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée pour C₃₁H₃₉N₄O₃: 515,3022; trouvée: 515,3021.

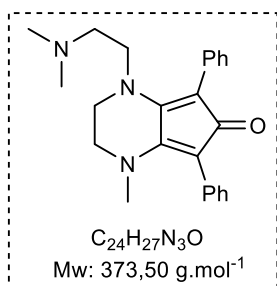


1,4-bis(3-morpholinopropyl)-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (3d)

Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (1,47 g, 5,6 mmol) et le composé **2d** (1,75 g, 5,6 mmol). Le ligand **3d** est obtenu sous forme de poudre violet foncée (2,66 g, 88 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,31-7,22 (m, 8H), 7,18-7,14 (m, 2H), 3,59 (t, *J* = 4,4 Hz, 8H), 3,39 (s, 4H), 3,26 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H), 2,17 (s, 8H), 1,81 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H), 1,58-1,49 (m, 4H) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):** δ 195,3, 149,5, 133,9, 131,3, 127,4, 125,8, 98,7, 66,9,

55,7, 53,5, 51,1, 48,3, 23,2 ppm. **IR (neat):** ν 3291, 2938, 2874, 2811, 2766, 2325, 2111, 1794, 1651, 1603, 1523, 1466, 1434, 1377, 1361, 1303, 1276, 1240, 1214, 1169, 1147, 1129, 1112, 1071, 1039, 1017, 985, 919, 888, 863, 798, 784, 762 cm⁻¹. **HRMS (m/z): [M+H]⁺** calculée pour C₃₃H₄₃N₄O₃: 543,3335; trouvée: 543,3333.



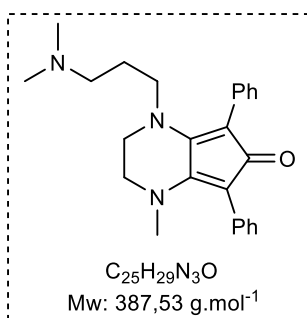
1-(2-(diméthylamino)éthyl)-4-méthyl-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (4a)

Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (900 mg, 3,4 mmol) et le composé **3e** (495 mg, 3,4 mmol). Le ligand **4a** est obtenu sous forme de poudre violet foncée (908 mg, 71 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,32-7,27 (m, 8H), 7,20-7,15 (m, 2H), 3,50-3,48 (m, 2H), 3,42-3,36 (m, 4H), 2,87 (s, 3H), 2,26 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H), 1,93 (s, 6H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ 195,3, 151,2, 149,5, 133,8, 133,6, 131,4, 130,9, 127,5, 127,3, 126,0, 125,3, 98,7, 98,6, 55,5, 50,4, 50,2, 48,4, 45,3, 42,3 ppm. **IR (neat):** ν 3047, 2945, 2856, 2820, 2759, 1656, 1637, 1586, 1497, 1460, 1439, 1422, 1405, 1355, 1310, 1285, 1255, 1231, 1163, 1144, 1127, 1110, 1077, 1063, 1047, 946, 839, 778, 741, 702, 651, 621, 569 cm⁻¹.

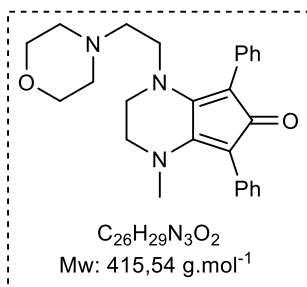
HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée pour C₂₄H₂₈N₃O: 374,2232; trouvée: 374,2231.



1-(3-(diméthylamino)propyl)-4-méthyl-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (4b)

Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (1,10 g, 4,2 mmol) et le composé **3f** (663 mg, 4,2 mmol). Le ligand **4b** est obtenu sous forme de poudre violet foncée (1,20 g, 74 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,29-7,23 (m, 8H), 7,18-7,12 (m, 2H), 3,40-3,33 (m, 4H), 3,23-3,20 (m, 2H), 2,83 (s, 3H), 2,03 (s, 6H), 1,70 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,49 (quint, *J* = 7,5 Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 195,3, 151,0, 149,4, 133,9, 133,7, 131,5, 131,0, 127,4, 127,3, 125,9, 125,3, 98,8, 56,3, 50,8, 50,2, 48,1, 45,3, 42,3, 24,4 ppm. **IR (neat):** ν 2934, 2860, 2816, 2790, 2764, 1650, 1605, 1587, 1495, 1449, 1421, 1358, 1304, 1274, 1243, 1202, 1145, 1125, 1102, 1070, 1037, 991, 940, 855, 816, 803, 769, 759, 726, 704, 699, 651, 631 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₂₅H₃₀N₃O: 388,2389; trouvée: 388,2388.



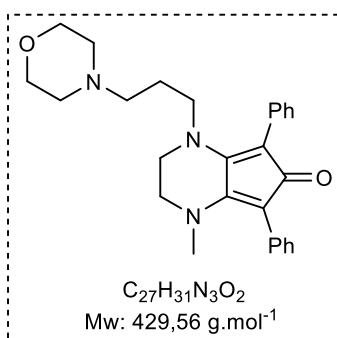
1-méthyl-4-(2-morpholinoéthyl)-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (4c)

Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (1,1 g, 4,2 mmol) et le composé **3g** (780 mg, 4,2 mmol). Le ligand **4c** est obtenu sous forme de poudre

violet foncée (1,31 g, 76 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,30-7,25 (m, 8H), 7,18-7,14 (m, 2H), 3,56 (s, 4H), 3,48-3,46 (m, 4H), 3,37-3,35 (m, 2H), 2,85 (s, 3H), 2,32 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H), 2,08 (s, 4H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ 195,2, 151,3, 149,4, 133,8, 133,5, 131,4, 130,9, 127,6, 127,3, 126,0, 125,4, 98,7, 66,7, 54,5, 53,2, 50,2, 48,6, 42,3 ppm. **IR (neat):** ν 2952, 2853, 2815, 1637, 1586, 1497, 1440, 1426, 1405, 1355, 1309, 1223, 1195, 1116, 1079, 1066, 1009, 947, 915, 870, 842, 780, 743, 704, 651, 608, 570 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₂₆H₃₀N₃O₂: 416,2338; trouvée: 416,2335.



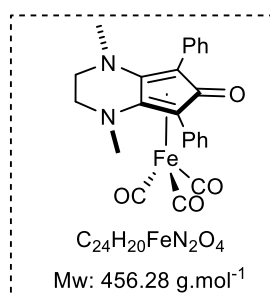
1-méthyl-4-(3-morpholinopropyl)-5,7-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-6H-cyclopenta[b]pyrazin-6-one (4d)

Suivant la procédure générale F, la réaction est réalisée à partir de diphénylcyclopentanetrione **8** (1,0 g, 3,8 mmol) et le composé **3h** (763 mg, 3,8 mmol). Le ligand **4d** est obtenu sous forme de poudre violette foncée (1,40 g, 86 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,32-7,27 (m, 8H), 7,21-7,15 (m, 2H), 3,62 (t, $J = 4,2$ Hz, 4H), 3,43- 3,38 (m, 4H), 3,29 (dd, $J = 9,1, 7,5$ Hz, 2H), 2,87 (s, 3H), 2,19 (s, 4H), 1,84 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,55 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 195,3, 151,1, 149,4, 133,9, 133,6, 131,4, 130,9, 127,4, 127,3, 125,9, 125,4, 98,8, 98,8, 66,9, 55,7, 53,5, 51,0, 50,2, 48,1, 42,3, 23,2 ppm. **IR (neat):** ν 2946, 2857, 2808, 1587, 1497, 1457, 1440, 1424, 1406, 1317, 1271, 1209, 1191, 1140, 1068, 1028, 1010, 941, 918, 861, 779, 742, 703, 651, 631, 612, 562 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₂₇H₃₂N₃O₂: 430,2495; trouvée: 430,2491.

- **Préparation du complexe de fer tricarbonyle.**

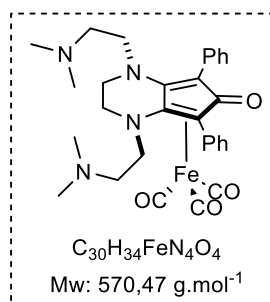
Procédure générale G, [144] : Dans un tube de Schlenk séché sous argon, le dérivé de cyclopentadiénone (1 équiv.) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (2 équiv.) ont été introduits dans du toluène sec et dégazé ($C = 0,3 \text{ M}$). Le mélange réactionnel a été agité pendant une nuit à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Le mélange résultant était refroidi à température ambiante et purifié sur chromatographie sur colonne d'oxyde d'alumine neutre entouré d'un tampon de Celite® (éluant: CH_2Cl_2 à $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ [98/2]). La précipitation sur diéthyléther/pentane (1/1) et la filtration sous vide fournissent le produit pur.



Complexe de fer (Fe20):

Suivant la procédure G, la réaction est réalisée à partir du **ligand 1** (800 mg, 2,52 mmol) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1,84 mg, 5,04 mmol). Le complexe de fer **Fe20** est obtenu sous forme de poudre jaune (560 mg, 49 %). Des cristaux sont obtenus par diffusion lente de pentane dans le dichlorométhane.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7,54 (d, $J = 7,1 \text{ Hz}$, 4H), 7,40-7,31 (m, 6H), 3,44 (ddd, $J = 11,0, 6,9, 3,9 \text{ Hz}$, 2H), 2,92 (ddd, $J = 11,0, 6,9, 3,9 \text{ Hz}$, 2H), 2,37 (s, 6H) ppm.
 ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz): δ 210,2, 165,7, 132,4, 131,9, 128,4, 128,0, 114,6, 71,1, 50,1, 41,5 ppm. **IR (neat):** ν 2027, 1960, 1947, 1627, 1553, 1514, 1495, 1443, 1414, 1391, 1360, 1309, 1267, 1197, 1116, 1074, 1047, 1029, 1007, 949, 850, 756, 728, 695, 655, 626, 607, 593, 583, 547, 529, 506, 480 cm^{-1} .

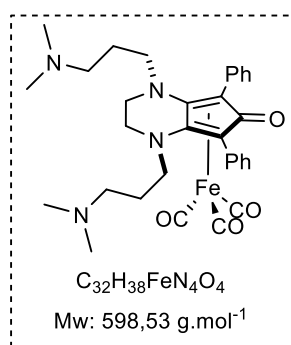


Complexe de fer (Fe22)

Suivant la procédure générale G, la réaction est réalisée à partir de ligand cyclopentadiénone **3a** (1,0 g, 2,3 mmol) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1,69 g, 4,6 mmol). Le complexe de fer **Fe22** est obtenu sous forme de poudre jaune (611 mg, 46 %). Des cristaux de qualité pour la diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans le dichlorométhane.

dichlorométhane.

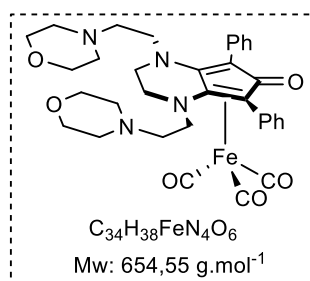
^1H -RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,52 (d, $J = 7,2$ Hz, 4H), 7,40 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H), 7,35-7,29 (m, 2H), 3,61-3,57 (m, 2H), 3,16-3,04 (m, 2H), 2,98-2,95 (m, 2H), 2,48-2,37 (m, 2H), 2,37-2,27 (m, 2H), 2,08-1,97 (m, 2H), 1,90 (s, 12H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 210,0, 132,2, 132,1, 128,6, 128,0, 114,5, 71,0, 56,5, 50,8, 47,8, 45,3 ppm. **IR (neat):** ν 2935, 2858, 2821, 2781, 2033, 1975, 1946, 1917, 1629, 1598, 1521, 1495, 1457, 1440, 1360, 1265, 1189, 1149, 1073, 1043, 1028, 1007, 958, 841, 751, 732, 724, 699 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₃₀H₃₅N₄O₄Fe: 571,2008; trouvée: 571,2008.



Complexe de fer (Fe23)

Suivant la procédure générale G, la réaction est réalisée à partir du ligand cyclopentadiènone **3b** (1,0 g, 2,2 mmol) et Fe₂(CO)₉ (1,59 g, 4,4 mmol). Le complexe de fer **Fe23** est obtenu sous forme de poudre jaune (625 mg, 48 %).

^1H -RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,53 (d, $J = 7,1$ Hz, 4H), 7,41-7,28 (m, 6H), 3,56-3,50 (m, 2H), 2,96-2,84 (m, 4H), 2,40-2,31 (m, 2H), 2,09 (s, 12H), 1,81-1,69 (m, 4H), 1,55-1,52 (m, 2H), 1,41-1,36 (m, 2H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 210,2, 166,0, 132,2, 132,1, 128,4, 127,9, 114,4, 71,0, 56,5, 50,8, 47,2, 45,4, 25,5 ppm. **IR (neat):** ν 2815, 2775, 2724, 2032, 1961, 1919, 1628, 1608, 1578, 1526, 1493, 1455, 1439, 1357, 1317, 1287, 1168, 1154, 1097, 1071, 1040, 950, 890, 853, 821, 749, 731, 698 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₃₂H₃₉N₄O₄Fe: 599,2321 ; trouvée: 599,2322.

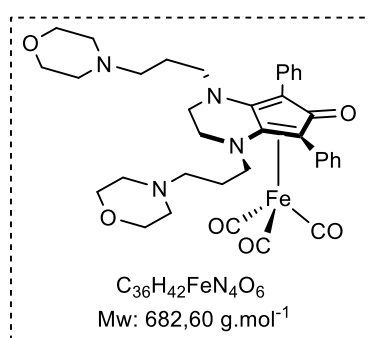


Complexe de Fer (Fe24)

Suivant la procédure générale G, la réaction est réalisée à partir du ligand cyclopentadiènone **3c** (500 mg, 0,97 mmol) et Fe₂(CO)₉ (707 mg, 1,9 mmol). Le complexe de fer **Fe24** est obtenu sous forme de poudre jaune (497 mg, 78 %).

^1H -RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,52 (d, $J = 7,2$ Hz, 4H), 7,40 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,33 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 3,61-3,54 (m, 10H), 3,18-3,11 (m, 2H), 3,02-2,98 (m, 2H), 2,50-2,43 (m, 2H), 2,40-2,33 (m, 2H), 2,15-2,05 (m, 10H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 209,96, 166,1,

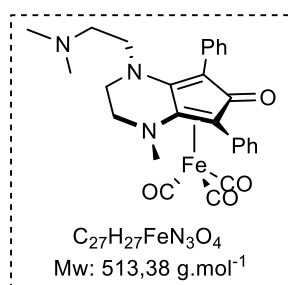
132,2, 132,0, 128,6, 128,0, 114,3, 71,0, 66,8, 55,8, 53,4, 49,9, 47,9 ppm. **IR (neat):** ν 2856, 2815, 2028, 1955, 1629, 1598, 1537, 1490, 1456, 1453, 1381, 1353, 1328, 1302, 1285, 1226, 1185, 1149, 1116, 1070, 1054, 1035, 1024, 1011, 967, 919, 869, 858, 750, 729, 720, 700, 661 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_6\text{Fe}$: 655,2219; trouvée: 655,2219.



Complexe de Fer (Fe25)

Suivant la procédure générale G, la réaction est réalisée à partir du ligand cyclopentadiènone **3d** (300 mg, 0,55 mmol) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (402 mg, 1,1 mmol). Le complexe de fer **Fe25** est obtenu sous forme de poudre jaune (285 mg, 76 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7,53 (d, $J = 7,1$ Hz, 4H), 7,40-7,31 (m, 6H), 3,60 (t, $J = 4,2$ Hz, 8H), 3,53-3,48 (m, 2H), 2,96-2,87 (m, 4H), 2,41-2,30 (m, 2H), 2,30-2,14 (m, 8H), 1,92-1,76 (m, 4H), 1,60-1,48 (m, 2H), 1,48-1,35 (m, 2H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz):** δ 210,1, 165,9, 132,1, 132,1, 128,4, 127,9, 114,4, 70,9, 66,9, 55,7, 53,6, 51,2, 47,2, 24,3 ppm. **IR (neat):** ν 2951, 2888, 2805, 2326, 2025, 1967, 1946, 1619, 1560, 1493, 1469, 1445, 1363, 1316, 1304, 1282, 1180, 1146, 1114, 1070, 1024, 1004, 969, 948, 917, 879, 856, 801, 758, 728, 703 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_6\text{Fe}$: 683,2532; trouvée: 683,2529.

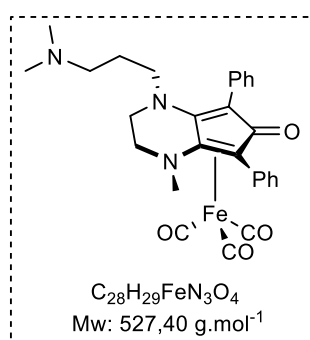


Complexe de fer (5a)

Suivant la procédure générale G, la réaction est réalisée à partir du ligand cyclopentadiènone **4a** (500 mg, 1,3 mmol) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (974 mg, 2,7 mmol). Le complexe de fer **5a** est obtenu sous forme de poudre jaune (333 mg, 48 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7,53 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,39 (dd, $J = 17,3, 7,8$ Hz, 4H), 7,32 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 3,65-3,60 (m, 1H), 3,35-3,33 (m, 1H), 3,10 (ddd, $J = 13,8, 9,1, 5,1$ Hz, 1H), 3,04-3,01 (m, 1H), 2,91-2,86 (m, 1H), 2,51 (ddd, $J = 13,8, 9,1, 5,1$ Hz, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,32-2,27 (m, 1H), 2,01-1,95 (m, 1H), 1,89 (s, 6H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 126 MHz):** δ 210,1, 165,8, 132,3, 132,2, 132,0, 131,8, 128,6, 128,3, 128,1, 127,8, 117,8, 111,5, 71,7, 70,2,

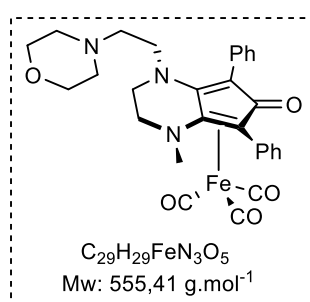
56,4, 50,7, 50,4, 47,5, 45,3, 41,7 ppm. **IR (neat):** ν 2958, 2935, 2916, 2863, 2833, 2784, 2033, 1961, 1897, 1627, 1547, 1509, 1493, 1458, 1443, 1412, 1360, 1339, 1259, 1238, 1201, 1146, 1121, 1045, 953, 865, 753, 730, 696, 626, 609, 587, 552, 533, 516, 483 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_4\text{Fe}$: 514,1429; trouvée: 514,1431.



Complexe de fer (**5b**)

Suivant la procédure générale G, la réaction est réalisée à partir du ligand cyclopentadiènone **4b** (500 mg, 1,3 mmol) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (939 mg, 2,6 mmol). Le complexe de fer **5b** est obtenu sous forme de poudre jaune (386 mg, 57 %).

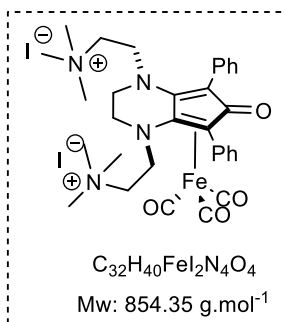
^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7,54 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,39-7,31 (m, 6H), 3,62-3,57 (m, 1H), 3,33 (dt, $J = 12,1, 3,7$ Hz, 1H), 2,97 (dt, $J = 12,3, 3,7$ Hz, 1H), 2,94-2,85 (m, 2H), 2,46 (ddd, $J = 14,7, 9,8, 5,4$, 1H), 2,34 (s, 3H), 2,07 (s, 6H), 1,76-1,71 (m, 1H), 1,67-1,62 (m, 1H), 1,56-1,48 (m, 1H), 1,36-1,29 (m, 1H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 126 MHz):** δ 210,2, 165,7, 132,4, 132,2, 132,0, 131,8, 128,4, 128,3, 128,0, 127,8, 118,9, 110,2, 71,9, 70,0, 56,3, 50,5, 47,0, 45,3, 41,8, 25,5 ppm. **IR (neat):** ν 2949, 2860, 2817, 2771, 2034, 1969, 1946, 1637, 1544, 1496, 1442, 1416, 1389, 1361, 1310, 1255, 1238, 1196, 1121, 1076, 1047, 954, 754, 731, 700, 654, 625, 613, 587, 549, 483 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_4\text{Fe}$: 528,1586; trouvée: 528,1589.



Complexe de fer (**5c**)

Suivant la procédure générale G, la réaction est réalisée à partir du ligand cyclopentadiènone **4c** (500 mg, 1,2 mmol) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (875 mg, 2,4 mmol). Le complexe de fer **5c** est obtenu sous forme de poudre jaune (537 mg, 80 %).

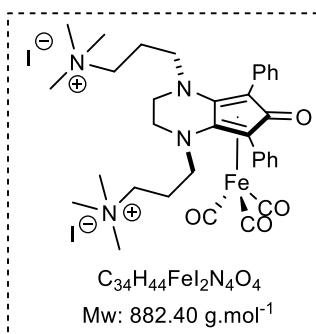
^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7,53 (d, $J = 7,0$ Hz, 4H), 7,43-7,37 (m, 4H), 7,35-7,33 (m, 2H), 3,64 (ddd, $J = 11,8, 8,3, 3,0$ Hz, 1H), 3,56 (s, 4H), 3,36 (dt, $J = 12,2, 4,1$ Hz, 1H), 3,19-3,14 (m, 1H), 3,05 (dt, $J = 12,4, 4,2$ Hz, 1H), 2,90 (ddd, $J = 11,8, 8,3, 3,0$ Hz, 1H), 2,60 (s, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,06 (s, 4H), 1,62 (s, 2H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 126 MHz):** δ 210,1,



Complexe de fer hydrosoluble (Fe26)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **Fe22** (100 mg, 0,18 mmol) et l'iodométhane (33 μ L, 0,54 mmol). Le complexe hydrosoluble **Fe26** est obtenu sous forme de poudre jaune (150 mg, 100 %).

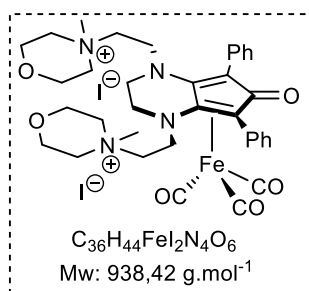
¹H-RMN (D₂O, 600 MHz): δ 7,66 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,58 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,51 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3,56 (dd, $J = 12,2, 6,2$ Hz, 2H), 3,41-3,33 (m, 4H), 3,18-3,05 (m, 6H), 2,69 (s, 18H) ppm. **¹³C-RMN (D₂O, 151 MHz):** δ 162,0, 132,6, 130,0, 129,7, 129,6, 113,1, 71,9, 61,3, 52,9, 47,2, 45,1 ppm (CO ligands signal manquant). **IR (neat):** ν 2948, 2856, 2822, 2770, 2035, 1954, 1629, 1596, 1532, 1494, 1456, 1440, 1361, 1309, 1265, 1190, 1173, 1148, 1104, 1073, 1046, 1029, 1007, 962, 917, 864, 753, 725, 699, 659 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M²⁺, I]⁺ calculée pour C₃₂H₄₀N₄O₄FeI: 727,1444; trouvée: 727,1437.



Complexe de fer hydrosoluble (Fe27)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **Fe23** (100 mg, 0,17 mmol) et l'iodométhane (33 μ L, 0,51 mmol). Le complexe de fer hydrosoluble **Fe27** est obtenu sous forme de poudre jaune (144 mg, 98 %).

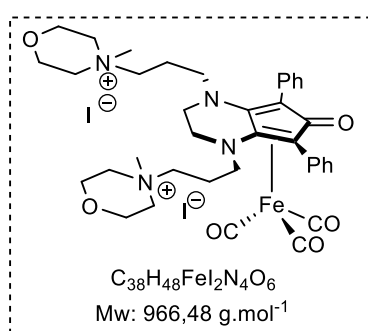
¹H-RMN (D₂O, 600 MHz): δ 7,64 (d, $J = 6,4$ Hz, 4H), 7,56-7,52 (m, 6H), 3,56-3,54 (m, 2H), 3,05-3,03 (m, 2H), 2,94 (s, 18H), 2,90-2,85 (m, 2H), 2,74-2,69 (m, 2H), 2,65 (ddd, $J = 13,9, 9,3, 4,9$ Hz, 2H), 2,53 (td, $J = 12,5, 4,4$ Hz, 2H), 1,90-1,81 (m, 2H), 1,71-1,57 (s br, 2H) ppm. **¹³C-RMN (D₂O, 151 MHz):** δ 161,3, 132,6, 130,5, 129,1, 129,0, 114,2, 72,0, 63,5, 52,9, 48,8, 46,7, 20,8 ppm (CO ligands signal manquant). **IR (neat):** ν 3010, 2804, 2038, 1955, 1615, 1538, 1490, 1474, 1456, 1439, 1365, 1304, 1287, 1264, 1206, 1175, 1142, 1106, 1075, 1053, 1002, 965, 917, 870, 813, 797, 779, 757, 729, 703, 657 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M]⁺ calculée pour C₃₄H₄₄FeN₄O₄: 314,1356 ; trouvée: 314,1350.



Complexe de fer hydrosoluble (Fe28)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **Fe24** (100 mg, 0,15 mmol) et l'iodométhane (29 μ L, 0,45 mmol). Le complexe de fer hydrosoluble **Fe28** est obtenu sous forme de poudre jaune (143 mg, 100 %).

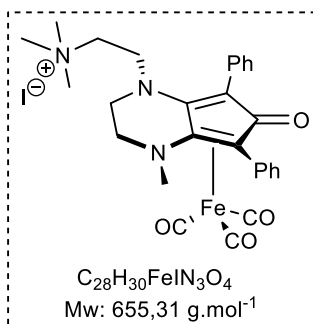
¹H-RMN (D₂O, 600 MHz): δ 7,69 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,59 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,54 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 3,90-3,81 (m, 6H), 3,71 (d, $J = 14,0$ Hz, 2H), 3,61 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H), 3,53-3,42 (m, 4H), 3,24-3,11 (m, 10H), 3,02 (d, $J = 12,9$ Hz, 2H), 2,78 (t, $J = 9,7$ Hz, 2H), 2,70 (s, 6H) ppm. **¹³C-RMN (D₂O, 151 MHz):** δ 162,3, 132,8, 130,1, 129,8, 129,5, 113,0, 71,8, 60,0, 59,7, 59,5, 47,2, 45,7, 44,1 ppm (signal CO du ligand pas observé). **IR (neat):** ν 2041, 1975, 1621, 1537, 1492, 1485, 1459, 1440, 1402, 1367, 1310, 1263, 1232, 1188, 1126, 1067, 914, 893, 874, 759, 729, 704, 625, 613, 586, 552, 530 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M²⁺I]⁺ calculée pour C₃₆H₄₄N₄O₆FeI: 811,1655; trouvée: 811,1655.



Complexe de fer hydrosoluble (Fe29)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **Fe25** (100 mg, 0,15 mmol) et l'iodométhane (27 μ L, 0,45 mmol). Le complexe de fer hydrosoluble **Fe29** est obtenu sous forme de poudre jaune (145 mg, 100 %).

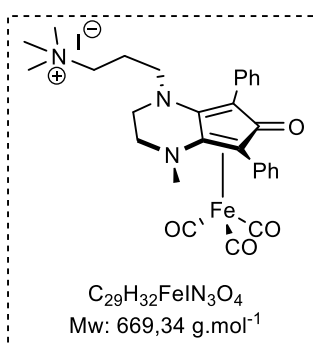
¹H-RMN (D₂O, 600 MHz): δ 7,67 (d, $J = 6,4$ Hz, 4H), 7,56-7,53 (m, 6H), 3,97-3,95 (m, 4H), 3,91-3,89 (m, 2H), 3,56 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H), 3,31-3,24 (m, 8H), 3,05-3,00 (m, 2H), 3,00 (s, 6H), 2,95-2,90 (m, 2H), 2,86 (td, $J = 12,6, 4,4$ Hz, 2H), 2,73-2,67 (m, 4H), 1,92-1,81 (m, 2H), 1,73-1,61 (s br, 1H) ppm. **¹³C-RMN (D₂O, 151 MHz):** δ 161,4, 132,7, 130,6, 129,1, 129,1, 114,2, 71,9, 60,2, 60,2, 59,6, 59,6, 48,8, 46,7, 19,4 ppm (signal CO non observé). **IR (neat):** ν 2873, 2034, 1957, 1621, 1533, 1495, 1452, 1441, 1362, 1260, 1203, 1119, 1074, 1018, 964, 922, 904, 876, 849, 759, 731, 705, 625, 615, 586, 554, 528 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M]²⁺ calculée pour C₃₈H₄₈N₄O₆Fe: 356,1462; trouvée: 356,1468.



Complexe de fer hydrosoluble (6a)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **5a** (100 mg, 0,18 mmol) et l'iodométhane (33 μ L, 0,54 mmol). Le complexe de fer hydrosoluble **6a** est obtenu sous forme de poudre jaune (150 mg, 100 %).

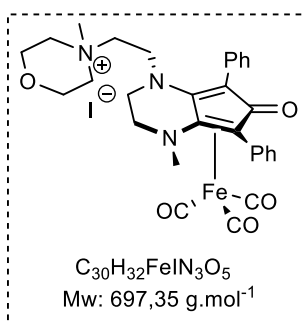
¹H-RMN (D₂O, 600 MHz): δ 7,66 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,59-7,55 (m, 4H), 7,52-7,56 (m, 4H), 3,56-3,52 (m, 1H), 3,48-3,44 (m, 1H), 3,36 (ddd, $J = 20,2, 16,4, 8,4$ Hz, 2H), 3,10-3,05 (m, 3H), 3,02-2,99 (m, 1H), 2,69 (s, 9H), 2,36 (s, 3H) ppm. **¹³C-RMN (D₂O, 151 MHz):** δ 208,8, 161,2, 132,7, 132,4, 130,5, 130,2, 129,6, 129,4, 128,8, 128,7, 116,1, 112,0, 72,7, 71,5, 61,3, 52,9, 49,4, 47,2, 45,3, 40,0 ppm. **IR (neat):** ν 3018, 2958, 2866, 2036, 1967, 1619, 1542, 1489, 1441, 1419, 1364, 1310, 1262, 1198, 1119, 1054, 959, 920, 756, 730, 702, 624, 611, 588, 531 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M]⁺ calculée pour C₂₈H₃₀N₃O₄⁵⁶Fe: 528,1586; trouvée: 528,1586.



Complexe de fer hydrosoluble (6b)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **5b** (100 mg, 0,17 mmol) et l'iodométhane (33 μ L, 51 mmol). Le complexe de fer hydrosoluble **6b** est obtenu sous forme de poudre jaune (144 mg, 100 %).

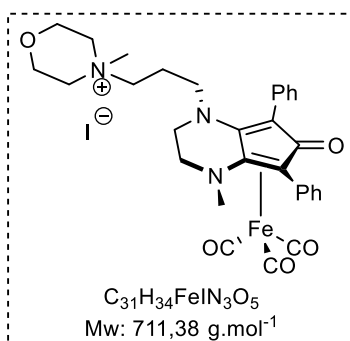
¹H-RMN (DMSO-d₆, 600 MHz): δ 7,53-7,49 (m, 4H), 7,47-7,38 (m, 6H), 3,62-3,58 (m, 1H), 3,50 (ddd, $J = 11,8, 4,8, 3,3$ Hz, 1H), 3,04 (ddd, $J = 11,8, 4,8, 3,3$ Hz, 1H), 2,94 (s, 9H), 2,80-2,70 (m, 2H), 2,63-2,61 (m, 1H), 2,48-2,46 (m, 1H), 2,40-2,38 (m, 1H), 2,31 (s, 3H), 1,82-1,76 (m, 1H), 1,69-1,61 (m, 1H) ppm. **¹³C-RMN (DMSO-d₆, 151 MHz):** δ 211,0, 166,2, 132,6, 132,6, 132,4, 129,0, 128,7, 128,6, 128,3, 116,7, 114,4, 71,5, 70,1, 62,9, 55,4, 52,8, 49,9, 49,0, 46,6, 41,3, 20,6 ppm. **IR (neat):** ν 2959, 2026, 1965, 1953, 1612, 1562, 1510, 1491, 1474, 1442, 1416, 1393, 1364, 1338, 1313, 1260, 1248, 1188, 1121, 1033, 949, 918, 765, 736, 699, 608, 585, 538, 480 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M]⁺ calculée pour C₂₉H₃₂N₃O₄⁵⁶Fe: 542,1742; trouvée: 542,1743.



Complexe de fer hydrosoluble (6c)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **5c** (100 mg, 0,15 mmol) et l'iodométhane (29 μ L, 45 mmol). Le complexe de fer hydrosoluble **6c** est obtenu sous forme de poudre jaune (143 mg, 100 %).

¹H-RMN (D₂O, 600 MHz): δ 7,67 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,60-7,47 (m, 8H), 3,90-3,81 (m, 3H), 3,70 (d, $J = 14,2$ Hz, 1H), 3,55 (ddd, $J = 11,9, 6,7, 3,2$ Hz, 1H), 3,52-3,45 (m, 2H), 3,39 (td, $J = 12,3, 4,9$ Hz, 1H), 3,23-3,16 (m, 2H), 3,14-3,07 (m, 3H), 3,04-3,00 (m, 2H), 2,78 (ddd, $J = 12,6, 9,4, 3,1$ Hz, 1H), 2,70 (s, 3H), 2,37 (s, 3H) ppm.
¹³C-RMN (D₂O, 151 MHz): δ 208,8, 161,3, 132,9, 132,5, 130,6, 130,2, 129,7, 129,3, 128,8, 117,0, 111,1, 72,7, 71,5, 60,0, 59,9, 59,7, 59,5, 49,2, 47,2, 44,4, 39,9 ppm. **IR (neat):** ν 2022, 1953, 1613, 1563, 1494, 1443, 1420, 1360, 1315, 1296, 1261, 1201, 1176, 1111, 1089, 1063, 1030, 1016, 977, 952, 908, 873, 851, 757, 730, 720, 703, 657, 608, 593, 580, 560, 526, 505, 485 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M]⁺ calculée pour C₃₀H₃₂N₃O₅Fe: 570,1691; trouvée: 570,1696.



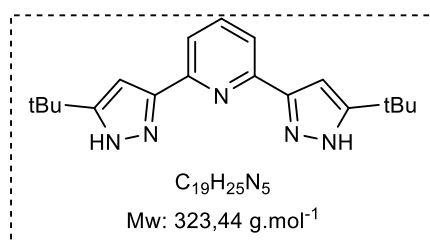
Complexe de fer hydrosoluble (6d)

Suivant la procédure générale H, la réaction est réalisée à partir du complexe de fer **5d** (100 mg, 0,15 mmol) et l'iodométhane (27 μ L, 0,45 mmol). Le complexe de fer hydrosoluble **6d** est obtenu sous forme de poudre jaune (145 mg, 100 %).

¹H-RMN (D₂O, 600 MHz): δ 7,68 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H), 7,60-7,56 (m, 5H), 7,53-7,50 (m, 3H), 3,99 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H), 3,94-3,92 (m, 2H), 3,60-3,57 (m, 1H), 3,45-3,43 (m, 1H), 3,33 (s, 3H), 3,27-3,24 (m, 1H), 3,09-3,06 (m, 1H), 3,03 (s, 3H), 3,01-2,93 (m, 2H), 2,88 (td, $J = 12,7, 4,5$ Hz, 1H), 2,73 (ddd, $J = 13,9, 9,7, 4,4$ Hz, 1H), 2,65 (td, $J = 12,6, 4,1$ Hz, 1H), 2,36 (s, 3H), 1,94-1,89 (s *br*, 1H), 1,70-1,62 (s *br*, 1H) ppm.
¹³C-RMN (D₂O, 151 MHz): δ 209,0, 160,8, 132,8, 132,4, 130,7, 130,4, 129,1, 129,0, 128,7, 128,7, 115,7, 113,5, 73,3, 70,9, 60,2 (x2), 59,6 (x2), 49,6, 48,9, 46,5, 40,1, 19,4 ppm. **IR (neat):** ν 2027, 1964, 1947, 1605, 1537, 1496, 1441, 1419, 1362, 1265, 1200, 1118, 1061, 1038, 1020, 962, 923, 904, 879, 851, 754, 729, 704, 656, 625, 615, 589, 552, 526, 501, 480, 456 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M]⁺ calculée pour C₃₁H₃₄N₃O₅⁵⁶Fe: 584,1848; trouvée: 584,1851.

- **Procédure générale I (accordée à Ikariya et Kuwata [155]): Synthèse du ligand L16**

De la 3,3-diméthyl-2-butanone (27,5 mmol) a été ajoutée à une suspension d'hydrure de sodium (60 % en poids dans de l'huile minérale, 1,22 g, 30,5 mmol) dans du THF (12 ml). Le mélange a été agité pendant 20 min à température ambiante puis chauffé au reflux. Du 2,6-pyridinecarboxylate de diéthyle (2,80 g, 12,5 mmol) dans du THF (12 ml) a été ajouté au mélange bouillant en 20 minutes et le mélange a été maintenu au reflux pendant 30 minutes supplémentaires. Après refroidissement, le mélange a été traité avec 1 M d'acide chlorhydrique à 0 °C jusqu'à ce que le pH est compris entre 7–8 et le produit extrait avec de l'éther diéthylique (15 ml × 4). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution aqueuse de NaCl (30 ml) et séchée sur MgSO₄. L'évaporation du solvant sous pression réduite a donné la 2,6-bis (1,3-dioxo-4,4-diméthylpentyl) pyridine sous forme d'un solide jaune (2,13 g). De l'hydrazine monohydratée (3,5 ml, 57,7 mmol) dans de l'éthanol (15 ml) a été ajoutée à une solution bouillante de tétra-acétone dans de l'éthanol (25 ml) en 10 minutes. Après avoir maintenu le mélange au reflux pendant 2 h supplémentaires, le solvant a été évaporé à sec. Le résidu a été dissous dans du dichlorométhane (10 ml). L'addition d'eau (10 ml) a donné un précipité blanc qui a été filtré, lavé avec de l'hexane (10 ml × 3) et séché sous vide. Le solide a été dissous dans du dichlorométhane chaud (60 ml). La solution a été gardée à une température de -30 °C pendant 24 h, ensuite filtrée puis les cristaux ont été récupérés correspondants au ligand **L16**.

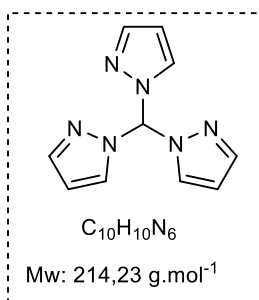


2,6-bis(5-ter-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L16)

[155]

Suivant la procédure I, un mélange de 3,3-diméthyl-2-butanone (27,5 mmol) et du diéthyl-2,6-pyridine carboxylate (2,8 g, 12,5 mmol) dans le THF a fourni la tétracétone (2 g, 51 %). La tétracétone (2g) traité avec de l'hydrazine monohydraté dans l'éthanol a fourni le ligand **L16** (1 g, 48 %).

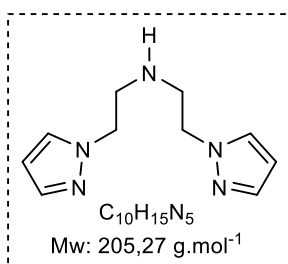
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 7,67 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,57 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 6,62 (s, 2H), 1,35 (s, 18H).



Tris(1-pyrazolyl)méthane (L17) [157]

De l'eau distillée (294 ml) a été ajoutée à un ballon à fond rond de 500 ml contenant un mélange de pyrazole (20,0 g, 294 mmol) et de bromure de tétra-n-butylammonium (4,7 g, 14,7 mmol). Sous agitation vigoureuse, du carbonate de sodium (187 g, 1,8 mole) a été ajouté progressivement au mélange réactionnel; une agitation constante augmente l'efficacité de la réaction (cet ajout est exothermique). Après refroidissement jusqu'à température ambiante, du chloroforme (147 ml) est ajouté au milieu réactionnel dans un ballon équipé d'un condenseur à reflux. Ce mélange a été chauffé à reflux doux pendant 3 jours au cours desquels il est devenu une solution jaune pâle. Le mélange a été refroidi à température ambiante et filtré à travers un entonnoir Buchner pour éliminer l'excès de base. Au filtrat, a été ajouté de l'éther diéthylique (500 ml) et de l'eau (300 ml). La phase organique a été séparée et la couche aqueuse extraite avec de l'éther diéthylique (3 x 200 ml). Les phases organiques combinées ont ensuite été lavées avec une solution aqueuse de NaCl saturée (200 ml). La phase organique obtenue a été traitée avec du charbon décolorant et séchée sur du sulfate de sodium Na_2SO_4 . Le mélange est filtré et le solvant éliminé par évaporation rotative. Le solide jaune **L17** pâle résultant (12,6 g, 63 %) est ensuite séché sous vide.

1H -RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 8,77 (s, 1H), 7,86 (d, $J = 2,5$ Hz, 3H), 7,62 (d, $J = 1,4$ Hz, 3H), 6,40 (t, $J = 2,1$ Hz, 3H).



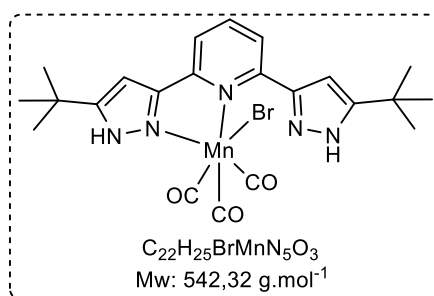
Bis(2-(1H-pyrazol-1-yl)éthyl)amine (L18)

Suivant la procédure de Félix Tuczek, un mélange de pyrazole de dichloroéthane (4,44 g, 34,056 mmol) et de 1-(2-aminoéthyl)pyrazole (3,15 g, 34,056 mmol) en présence de 3 équivalents de NaOH dans l'acétonitrile a fourni une huile jaune pâle pendant 12 h de réaction. Le produit *Bis(2-(1H-pyrazol-1-yl)éthyl)amine* **L18** a été obtenu avec un rendement de 61 % soit une masse de 4,2517 g après purification par colonne chromatographique sur gel de silice avec un éluant : $CH_2Cl_2/MeOH$ (9/1).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 7,70 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 7,43 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 6,22 (t, *J* = 5 Hz, 2H), 4,06 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 2,88 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H).
¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) δ (ppm): 139,5, 139,0, 130,7, 130,5, 105,5, 105,2, 54,9, 51,5.
HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée pour C₁₀H₁₆N₅: 206,1406; trouvée: 206,1409.

- **Préparation des complexes de manganèse.**

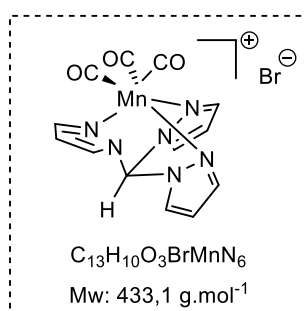
Procédure générale J :[65] Une suspension du ligand pince correspondant (1 équiv.) et de Mn(CO)₅Br (1 équiv.) dans du toluène: MeOH (9/1,) a été chauffée pendant 3 heures, puis placée au réfrigérateur (0 °C) pendant une nuit. Du pentane a été ajouté à la solution froide et le précipité orange résultant a été filtré et lavé avec de l'éther diéthylique. Le produit final a été isolé et recristallisé.



Complexe de manganèse (Mn18)

Suivant la procédure générale J, un mélange du ligand **L16** (400 mg, 1,24 mmol) et du Mn(CO)₅Br (340 mg, 1,24 mmol) dans du toluène/MeOH chauffé pendant 3 h à 80 °C, un complexe de manganèse **Mn18** de couleur orange a été obtenu (519 mg, 77 %). Des monocristaux

pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente du pentane dans le dichlorométhane.



Complexe de manganèse (Mn20)

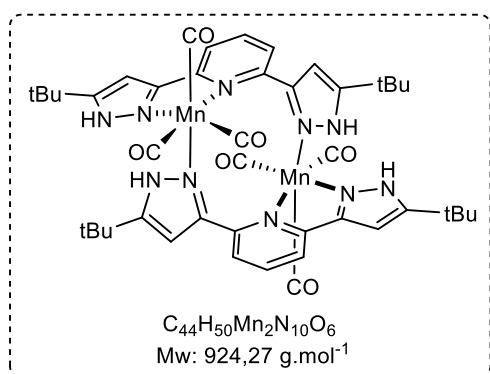
Suivant la procédure générale J, un mélange du ligand Scorpionate **L17** (500 mg, 2,33 mmol) et du Mn(CO)₅Br (642 mg, 2,33 mmol) dans un mélange de solvant toluène/méthanol de rapport 9/1 chauffé à 100 °C pendant une nuit a fourni le complexe **Mn20** de couleur orange (768 mg, 76 %). Des monocristaux sont obtenus par diffusion

lente du pentane dans l'acétone.

¹H-RMN (DMSO, 500 MHz) δ (ppm): 9,81 (s, 1H), 8,66 (s, 3H), 8,54 (d, *J* = 1,7 Hz, 3H), 6,70 (s, 3H). **¹³C-RMN (DMSO, 125 MHz) δ (ppm):** 148,5, 136,2, 109,1, 74,4. **IR (neat) ν**

3296, 3148, 3134, 3113, 2912, 2887, 2838, 2790, 2764, 2732, 2887, 2654, 2619, 2585, 2044, 1963, 1937, 1511, 1454, 1407, 1291, 1259, 1088, 1046, 993, 861, 788, 772, 683, 672, 630, 610, 526, 502, 494, 482, 474, 463, 455. **HRMS (m/z):** [M] trouvée pour C₁₃H₁₀O₃N₆ : 353,0191.

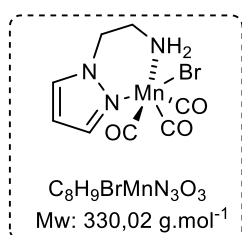
Procédure générale K :[159] Dans un tube de Schlenk sous argon contenant une solution de THF sec dégazé (8 mL) et du Mn(CO)₅Br (1 équiv, 1,54 mmol) est ajouté goutte à goutte le ligand pince correspondant (1 équiv., 1,5 mmol) dans du THF sec (4 mL). Ensuite la solution est portée au reflux pendant une nuit sous atmosphère d'argon. Après refroidissement à température ambiante, le résidu obtenu après évaporation au rotavapeur a été lavé avec du pentane et ensuite évaporé à sec. Le produit obtenu est le complexe correspondant.



Complexe de manganèse (Mn19)

Suivant la procédure générale K, un mélange du ligand **L16** (541 mg, 1,7 mmol) et du Mn(CO)₅Br (460 mg, 1,7 mmol) dans du THF chauffé pendant 12 h à 80 °C, un complexe de manganèse **Mn19** de couleur orange a été obtenu (620 mg, 68 %). Des monocristaux pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente du pentane dans le dichlorométhane.

HRMS (m/z): [M-H]⁻ calculée pour C₄₄H₄₉N₁₀O₆⁵⁵Mn₂: 923,2599; trouvée: 923,2598.



Complexe de manganèse (Mn21)

Suivant la procédure générale K, un mélange du ligand **L18** (1,6 g, 7,79 mmol) et du Mn(CO)₅Br (2,14 g, 7,79 mmol) dans du THF chauffé pendant 12 h à 80 °C, un complexe de manganèse **Mn21** de couleur orange a été obtenu (2 g, 78 %). Des monocristaux pour la diffraction des rayons

X ont été obtenus par diffusion lente du pentane dans le dichlorométhane.

HRMS (m/z): [M] trouvée pour C₈H₉MnO₃N₃ : 250,0029.

Experimental details

Ndiayed1 (Mn18)	
Crystal data	
Chemical formula	C ₂₂ H ₂₅ BrMnN ₅ O ₃
<i>M</i> _r	542.32
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>
Temperature (K)	150
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11.0872 (10), 14.1658 (11), 17.2534 (19)
β (°)	106.431 (4)
<i>V</i> (Å ³)	2599.1 (4)
<i>Z</i>	4
Radiation type	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2.08
Crystal size (mm)	0.12 × 0.08 × 0.07
Data collection	
Diffractometer	Bruker <i>APEX-II</i> CCD
Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS</i> 2016/2
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	76940, 9055, 6407
<i>R</i> _{int}	0.103
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.747
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.051, 0.118, 1.05
No. of reflections	9055
No. of parameters	303
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.94, -0.66

Computer programs: Bruker *APEX2*, Bruker *SAINT*, *SHELXS97* (Sheldrick 2008), *SHELXL2017/1* (Sheldrick 2017), Bruker *SHELXTL*.

Experimental details

ndiaye2_0m_a_sqd	
Crystal data	
Chemical formula	C ₄₄ H ₅₀ Mn ₂ N ₁₀ O ₆
M_r	924.82
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$
Temperature (K)	150
a, b, c (Å)	11.151 (14), 15.910 (14), 14.512 (11)
β (°)	99.35 (7)
V (Å ³)	2540 (4)
Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.55
Crystal size (mm)	0.11 × 0.08 × 0.06
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEX-II CCD
Absorption correction	Multi-scan SADABS 2016/2
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	15487, 4575, 3342
R_{int}	0.060
R_{int}	0.060
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.602
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.094, 0.245, 1.07
No. of reflections	4575
No. of parameters	291
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0939P)^2 + 15.9131P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	1.19, -0.65

Computer programs: Bruker APEX2, Bruker SAINT, SHELXS97 (Sheldrick 2008), SHELXL2017/1 (Sheldrick 2017), Bruker SHELXTL.

Experimental details

	ndiaye5(Mn20)
Crystal data	
Chemical formula	$C_{13}H_{10}BrMnN_6O_3$
M_r	433.12
Crystal system, space group	Monoclinic, $C2/c$
Temperature (K)	150
a, b, c (Å)	21.0766 (7), 8.8450 (3), 18.3588 (6)
β (°)	105.503 (2)
V (Å ³)	3297.97 (19)
Z	8
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3.25
Crystal size (mm)	0.15 × 0.06 × 0.05
Data collection	
Diffractometer	Bruker <i>APEX-II</i> CCD
Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS</i> 2015/2
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	27171, 9742, 6686
R_{int}	0.047
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.893
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.044, 0.097, 1.03
No. of reflections	9742
No. of parameters	217
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	1.25, -1.40
Computer programs: Bruker <i>APEX2</i> , Bruker <i>SAINT</i> , <i>SHELXT</i> 2014/5 (Sheldrick, 2014), <i>SHELXL2017/1</i> (Sheldrick, 2017), Bruker <i>SHELXTL</i>	

Experimental details

	ndiaye3_0m_b(Mn21)
Crystal data	
Chemical formula	C ₈ H ₉ BrMnN ₃ O ₃
<i>M</i> _r	330.03
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁
Temperature (K)	149
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	6.1610 (3), 14.4994 (5), 13.1191 (5)
β (°)	92.993 (1)
<i>V</i> (Å ³)	1170.34 (8)
<i>Z</i>	4
Radiation type	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	4.54
Crystal size (mm)	0.18 × 0.11 × 0.08
Data collection	
Diffractometer	Bruker <i>APEX</i> -II CCD
Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS</i> 2016/2
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	30689, 8855, 8141
<i>R</i> _{int}	0.044
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.771
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.028, 0.059, 1.02
No. of reflections	8855
No. of parameters	289
No. of restraints	1
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.96, -0.73
Absolute structure	Flack <i>x</i> determined using 3542 quotients [(<i>I</i> ⁺)-(<i>I</i> ⁻)]/[(<i>I</i> ⁺)+(<i>I</i> ⁻)] (Parsons, Flack and Wagner, <i>Acta Cryst.</i> B69 (2013) 249-259).
Absolute structure parameter	0.036 (4)

Computer programs: Bruker *APEX2*, Bruker *SAINT*, *SHELXT* 2014/5 (Sheldrick, 2014), *SHELXL2017/1* (Sheldrick, 2017), Bruker *SHELXTL*.

**CHAPITRE III – HYDROGENATION DU
DIOXYDE DE CARBONE PAR LE COMPLEXE
DE FER Fe₂₀.**

CHAPITRE III – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE PAR LE COMPLEXE DE FER Fe20.

III.1 – ETAT DE L'ART.

L'hydrogénation du dioxyde de carbone et des carbonates par des complexes de métaux a été présentée dans le chapitre I portant les études de la littérature. Dans cette partie, un aperçu a été fait avec les complexes organométalliques de fer qui constituent une chimie en plein essor. Depuis 2010, de grands progrès ont été réalisés pour l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone et des carbonates par les complexes grâce aux différents travaux des groupes de Beller,[69], [163] et Laurency,[163] Milstein,[71], [72] Gonsalvi,[70], [164], Hazari et Bernskoetter,[74] (Figure 41).

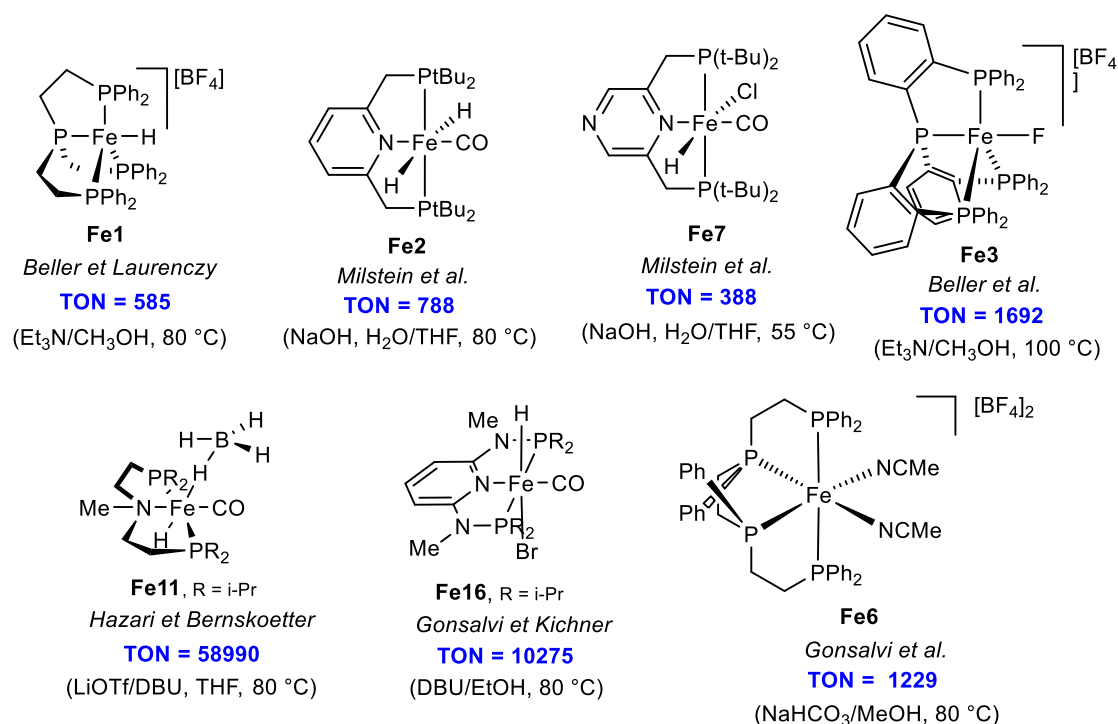


Figure 41 : Structure des complexes de fer développés pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Toutefois, même si ces complexes valident l'utilisation de complexes plus respectueux pour l'environnement, la présence d'un ligand phosphoré peut s'avérer coûteux notamment en vue d'un éventuel développement industriel. En plus du caractère oxydable de ces ligands qui peut rendre le stockage et la manipulation de ces complexes difficiles, leurs synthèses représentent un coût non négligeable qui pourrait devenir rédhibitoire pour le développement d'un procédé à grande échelle.

En 2015, le groupe de Zhou a publié le premier exemple d'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium avec un complexe de fer sans ligand phosphoré.[165] Dans un premier temps, le complexe **Fe30** développé par Knölker,[166]–[168] a été évalué pour l'hydrogénation du bicarbonate de sodium et un TON de 447 a été observé sous 30 bar de H₂ dans un mélange H₂O/EtOH à 120 °C après 24 h de réaction. Un TON de 163 a également été observé dans les mêmes conditions à basse pression (5 bar de H₂). Lorsque le bicarbonate est remplacé par du dioxyde de carbone en présence de NaOH, seules des traces de formiate sont observées. Les auteurs expliquent cette faible réactivité par une baisse du pH de la solution (7,45 vs. 8,80 pour l'hydrogénation de NaHCO₃) qui empêcherait la formation de l'espèce hydrure active (complexe de Knölker **Fe30-H**),[169] par réaction de Hieber.[170] Ainsi, la procédure a été légèrement modifiée : l'hydroxyde de sodium est d'abord transformé en bicarbonate de sodium sous pression de CO₂ (20 bar) puis le complexe **Fe30** est ajouté à la solution sous pression de dihydrogène (30 bar) pour conduire à un TON de 307 (Schéma 64).

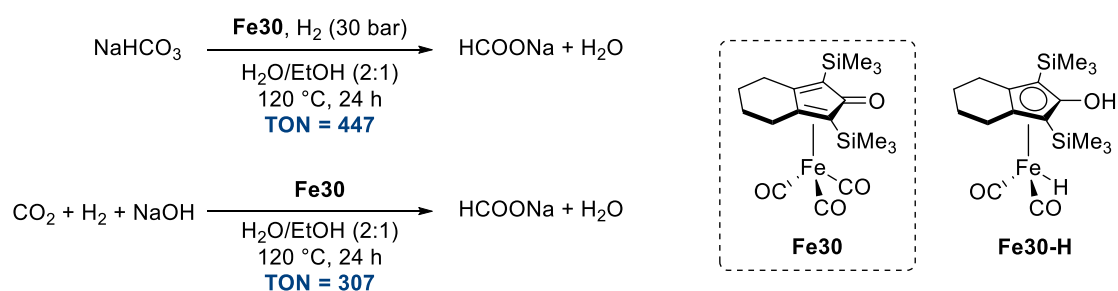


Schéma 64 : Hydrogénation du bicarbonate de sodium et du dioxyde de carbone par le complexe de fer **Fe30**.

III.2 – APPLICATIONS ANTERIEURES AVEC LE COMPLEXE **Fe20**.

Comme nous avons pu en discuter dans le chapitre II, l'équipe du P. Jean-Luc Renaud a publié en 2015 la synthèse du complexe de fer tricarbonyle **Fe20** à ligand cyclopentadiénone et son application pour l'amination réductrice et pour l'hydrogénation du bicarbonate.[144] Initialement l'eau a été choisie comme solvant. Ainsi, un TON de 8,5 a été obtenu avec le formiate de sodium sous 10 bar de H₂ à 100 °C pendant 20 h en présence de l'oxyde de triméthyle amine. Cependant, la meilleure activité a été observée avec un mélange équimolaire de DMSO/Eau. Ainsi, un TON de 1246 a été obtenu sous 50 bar de H₂ sans Me₃NO comme activateur à 100 °C pendant 20 h. Ce résultat a représenté la meilleure activité rapportée à ce jour avec un complexe de fer sans phosphine et est compétitif avec certains dans la littérature.

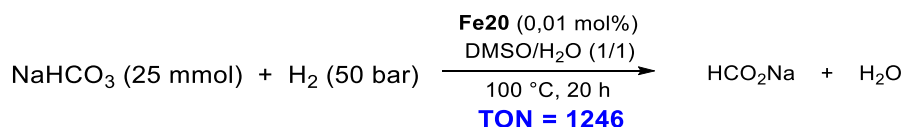


Schéma 65 : Hydrogénation du bicarbonate catalysée par un complexe de fer **Fe20**.

III.3 – HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE AVEC LE COMPLEXE DE FER **Fe20**.

Cette partie est réalisée en collaboration avec le docteur Sébastien Coufourier dans le cadre de ses travaux de thèse à l'Université de Caen en France de 2015 à 2018. Etant donné les bons résultats obtenus pour l'hydrogénation du bicarbonate de sodium,[144], il a été envisagé d'étendre cette étude à l'hydrogénation du dioxyde de carbone avec le complexe de fer **Fe20**. Ainsi, un TON de 1772 a été obtenu sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ (1/2) à 100 °C pendant 20 h en présence de TMG avec 0,02 mol% de charge catalytique dans le DMSO/H₂O (1/1).[151] Les premiers essais pour l'optimisation ont été réalisés à 80 °C pendant 20 h sous une pression totale de 60 bar de CO₂/H₂ (1/2) avec une charge catalytique de 0,2 mol%. Les conversions et les TONs sont déterminés par spectroscopie RMN ¹H avec le *N,N*-diméthylformamide (DMF) comme étalon interne.

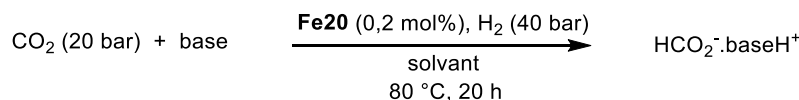


Tableau II : Essais d'hydrogénation du dioxyde de carbone catalysée par **Fe20**.

Entrée ^[a]	Base	Solvant	Conv. ^[b] (%)	TON ^[b]
1	NaOH	H ₂ O	-	-
2	NEt ₃	H ₂ O	-	-
3	NaOH	H ₂ O/THF	<1%	3
4	NEt ₃	H ₂ O/THF (4/1)	8,4	42
5	DBU	H ₂ O/THF (4/1)	8,3	42
6	DABCO	H ₂ O/THF (4/1)	1,4	7
7	NEt ₃	H ₂ O/THF (4/1)	8,2	41
8	NEt ₃	THF	-	-
9	NEt ₃	H ₂ O/DMSO (1/1)	16,3	82
10	NEt ₃	MeOH	6,8	34
11	NEt ₃	EtOH	1,9	10
12	NEt ₃	Toluène	-	-
13	NEt ₃	H ₂ O/MeOH (1/1)	5,7	29
14	NEt ₃	H ₂ O/EtOH (1/1)	1,3	6

^[a]Conditions générales : P(CO₂) = 20 bar, P(H₂) = 40 bar, base (2,5 mmol), **Fe20** (0,2 mol%), solvant (5 mL). ^[b] Déterminé par spectroscopie RMN ¹H avec le DMF comme étalon interne.

Les premiers essais ont montré que l'utilisation de l'eau ne permet pas la formation d'acide formique, quelle que soit la base utilisée. Ceci s'explique par le fait qu'il ait une faible solubilité du complexe (Entrées 1 et 2, Tableau II). Par conséquent l'utilisation d'un solvant organique est nécessaire tels que le THF, le DMSO etc. Après un rapide criblage de solvants, le meilleur TON de 82 est obtenu dans un mélange H₂O/DMSO (1/1) avec 16,3 % de conversion de CO₂ à 80 °C sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ (1/2) pendant 20 h (Entrée 9, Tableau II).

Aucune conversion n'est observée en l'absence de base. Ce qui signifie que la base est fondamentale pour la faisabilité de ces réactions. La base sert : (a) au captage du CO₂, (b) à conduire le formiate (plus stable que l'acide formique).

Ainsi, différentes bases telles que le triéthylamine, le DBU, le DABCO, le triéthanolamine, l'ammoniaque, l'imidazole ont été évaluées. Le meilleur TON de 120 est observé en présence de DBU avec 24 % de conversion du dioxyde de carbone.

En effet, les amidines sont connues pour être de bonnes bases pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone, [53], [54], [171], [74], [172], [173], [164], [81], [174] car elles sont capables de capter le CO₂ [175]–[177] et l'activer par formation de carbamates ou d'ions bicarbonates.[178] Pour mettre en évidence ce phénomène, des études spectroscopiques sur la réaction entre le CO₂ et le DBU en présence et en absence d'eau ont été réalisées en 2005 par Jessop et ses collaborateurs dans le but d'identifier le rôle de l'eau et du produit formé.[179] Les résultats obtenus en conductimétrie indiquent la formation du sel de bicarbonate de DBU lorsque le DBU, en présence d'eau, est mis en réaction avec le CO₂ (Schéma 66). Aucune conductivité n'est observée avec le DBU anhydre mettant en évidence la non-formation d'ions libres tels que les sels de bicarbonate.

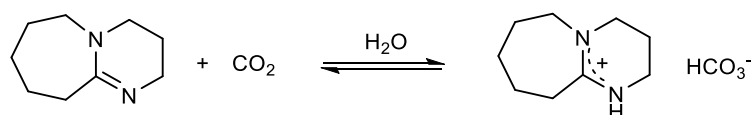


Schéma 66 : Formation du sel de bicarbonate par réaction du DBU avec le CO₂ en présence d'eau.

D'autres paramètres ont été analysés pour la mise au point du système. Une conversion totale du DBU en adduit [HCOO.DBUH] conduisant à un TON de 500 a été observée avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1 M et de la température jusqu'à 100 °C. Le temps et la température de réaction jouent un rôle important sur l'activité catalytique du pré-catalyseur

puisque des TONs plus faibles de 165 et 234 (Entrée 5 et 6, Tableau III) sont obtenus. Enfin la diminution de la pression du CO₂ ou de la pression de H₂ entraîne une baisse de l'activité catalytique.

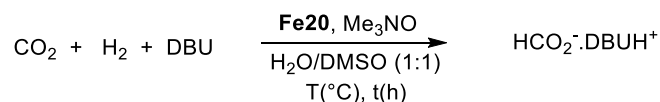


Tableau III : Optimisation des paramètres d'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Entrée	CO ₂ (bar)	H ₂ (bar)	T (°C)	Temps (h)	Conv. ^[b] (%)	TON ^[b]
1 ^[c]	20	40	80	20	59,3	257
2	20	40	60	20	34,3	172
3	20	40	80	20	100	500
4	20	40	100	20	100	500
5	20	40	80	4	33	165
6	20	40	80	14	46,9	234
7	20	20	80	20	66,5	332
8	10	20	80	20	43,4	217
9	10	30	80	20	74,4	372
10	20	30	80	20	57,9	289

^[a] Conditions générales : DBU (5 mmol), Fe20 (0,2 mol%), Me₃NO (0,2 mol%), solvant (5 mL). ^[b] Déterminé par spectroscopie RMN 1H avec le DMF comme étalon interne. ^[c] Me₃NO (2,5 mmol).

Lorsque la charge catalytique a été diminuée jusqu'à 0,02 mol%, un TON maximal de 1466 a été obtenu à 100 °C pendant 20 h dans un mélange équimolaire H₂O/DMSO en présence de DBU comme base sous 60 bar de pression totale de CO₂/H₂ (1/1) (Entrée 5, Tableau IV). Avec une charge catalytique plus basse de 0,01 mol%, un TON plus faible de 485 est observé (Entrée 6, Tableau IV).

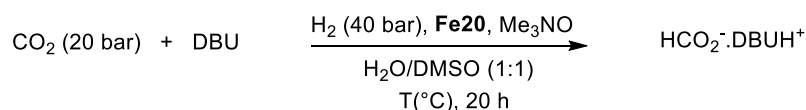


Tableau IV : Variation de la charge catalytique.

Entrée	Fe20 (mol%)	Me ₃ NO (mol%)	T (°C)	Conv. ^[b] (%)	TON ^[b]
1	0,1	0,1	80	51,9	519
2	0,05	0,05	80	27,1	542
3	0,1	0,1	100	59,5	595
4	0,05	0,05	100	39,4	788
5	0,02	0,02	100	29,3	1466
6	0,01	0,01	100	9,7	485

^[b] Déterminé par spectroscopie RMN 1H avec le DMF comme étalon interne.

L'efficacité et la compétitivité de notre système ont été comparées avec le complexe analogue au ruthénium **Ru37** décrit par Haak.[153], [154] Dans les conditions mises au point précédemment, avec ce complexe **Ru37**, un TON de 4937 a été obtenu pour la conversion du CO₂ en formiate.

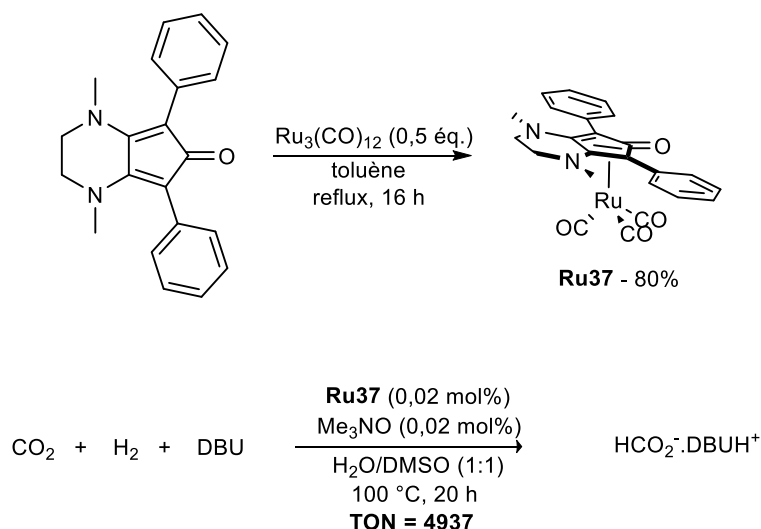


Schéma 67 : Synthèse du complexe tricarbonyle de ruthénium **Ru37** et son évaluation pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Ces résultats montrent que le complexe de fer tricarbonyle peut être un candidat sérieux pour rivaliser avec le complexe de ruthénium analogue **Ru37**. En effet, l'activité du complexe **Ru37** est environ trois fois plus élevée que celle du fer **Fe20** alors que le prix du précurseur de ruthénium est 20 fois plus élevé que celui du fer. Donc nous pouvons en déduire que le complexe de fer **Fe20** est plus avantageux que celui du ruthénium **Ru37**.

En se basant sur les travaux précédents et les différents mécanismes décrits dans la littérature pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone, le cycle catalytique ci-dessous a été proposé.

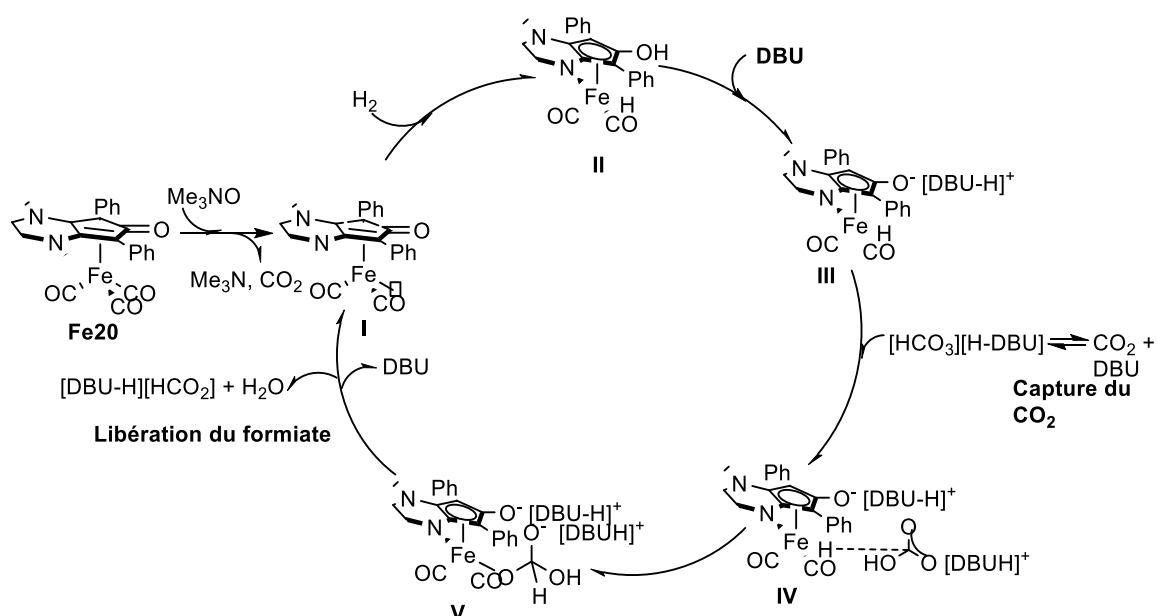


Schéma 68 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en formiate avec le complexe **Fe20**.

Le pré-catalyseur **Fe20** serait activé en présence de Me_3NO via l'oxydation d'un ligand CO et conduirait au complexe insaturé **I** à 16 électrons. Ce dernier générerait le complexe hydruure **II** par activation et clivage du dihydrogène. Le groupement OH du ligand cyclopentadiényle serait ensuite déprotonné par une molécule de DBU pour conduire à l'intermédiaire anionique **III**. Simultanément, le dioxyde de carbone serait capté en solution par le DBU formant un ion hydrogénécarbonate. Après coordination de celui-ci à l'intermédiaire **III** (espèce **IV**) par liaison hydrogène, un transfert de l'hydruure par insertion de l'hydrogénécarbonate dans la liaison Fe-H générerait l'espèce **V**. Enfin, le produit de réduction résultant (formiate) serait libéré pour régénérer l'intermédiaire insaturé **I** à 16 électrons.

Suite à ces travaux, cette étude a été poursuivie par le Docteur Sébastien Coufourier avec les complexes hydrosolubles **Fe26**, **Fe27**, **Fe28** et **Fe29**. Ainsi, après optimisation de conditions réactionnelles, d'importants résultats ont été obtenus. Des TONs maximaux respectifs de 3343, 3882, et 35 ont été obtenus pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone, du bicarbonate de sodium et du carbonate de sodium dans l'eau avec le complexe **Fe29** comme meilleur candidat.

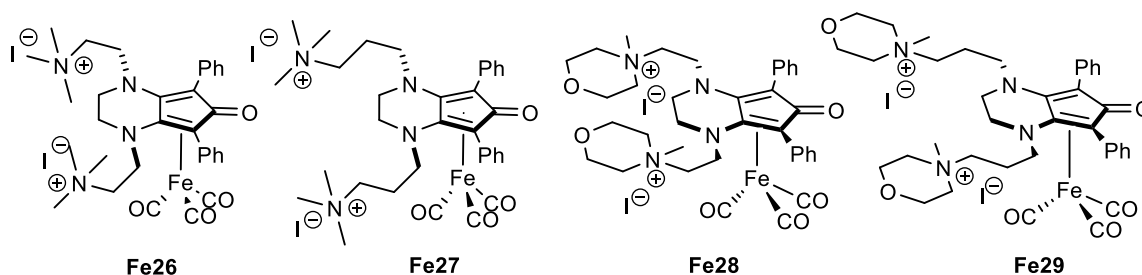


Figure 42 : Structure des complexes hydrosolubles de fer **Fe26**, **Fe27**, **Fe28** et **Fe29**.

III.4 - HYDROGENATION DES DERIVES CARBONIQUES DANS L'EAU.

III.4.1 - HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE.

Les complexes hydrosolubles ont été évalués aussi dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone dans les conditions expérimentales suivantes : une solution aqueuse molaire de triéthanolamine avec une charge catalytique de 0,02 mol% de complexe et de 0,02 mol% d'oxyde de triméthylamine sous une pression de 60 bar de CO₂/H₂ (1/2).

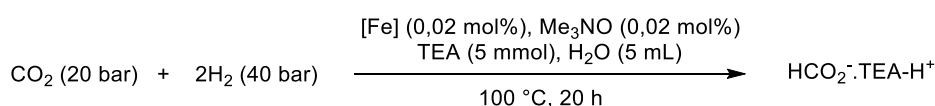


Tableau V : Hydrogénation du dioxyde de carbone dans l'eau avec les complexes de fer à ligand monocationique.

Entrée ^[a]	[Fe]	Conv.(%) ^[b]	TON ^[b]
1	6a	39,4	1972
2 ^[c]	6a	16,5	826
3	6b	24,5	1228
4	6c	29,9	1497
5	6d	21,9	1097
6	Fe20	17,5	875
7	Fe14	1,9	97
8 ^[d]	6d	0	0

^[a] Conditions générales : P(CO₂) = 20 bar, P(H₂) = 40 bar, TEA (5 mmol), complexe (0,02 mol%), Me₃NO (0,02 mol%), eau (5 mL). ^[b] Déterminé par spectroscopie RMN 1H avec le DMF comme étalon interne. ^[c] MEA (5 mmol). ^[d] 80 °C.

De manière générale, l'introduction d'un groupement hydrosoluble sur le ligand permet une meilleure solubilité du complexe dans l'eau puisqu'une augmentation du TON 200 (jusqu'à 220 %) est constatée par rapport au complexe modèle **Fe20** (Entrée 6, Tableau V). La faible activité 97 observée avec le complexe hydrosoluble de 1ère génération **Fe14** confirme le concept des FLPs et l'enrichissement électronique apporté par les deux atomes d'azote du cycle pipérazine au niveau du ligand (Entrée 5, Tableau V). Comme pour les complexes à ligand

dicationique, la longueur du lien carboné et la nature du groupement hydrosoluble influencent les performances catalytiques du complexe. Si la plus faible activité (TON = 1097) a été obtenue avec le complexe **6d** (Entrée 5, Tableau V), un TON maximal de 1972 a été observé avec le complexe **6a** (Entrée 1, Tableau V). Dans le cas présent, la présence d'un espaceur à deux atomes de carbone et d'un groupement tétraméthylammonium sur le ligand cyclopentadiénone semble être la combinaison la plus efficace.

III.4.2 - HYDROGENATION DES CARBONATES.

Les complexes ont été évalués dans l'hydrogénation des carbonates. Etant donné que seuls les deux complexes **6a** et **6c** ont présenté les meilleures activités pour la réduction du NaHCO₃ dans les travaux conduits par le docteur Sébastien Coufourier. Ils ont été engagés dans les conditions suivantes : une solution aqueuse molaire du carbonate à 100 °C pendant 20 h en présence de 0,2 mol% de complexe sous 50 bar de dihydrogène. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau VI ci-dessous.

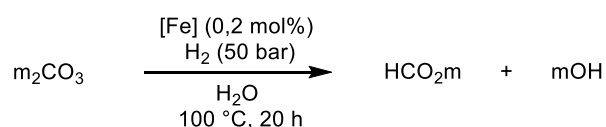


Tableau VI : Hydrogénation des carbonates dans l'eau.

Entrée ^[a]	[Fe]	M	Conv. (%) ^[b]	TON ^[b]
1	Fe20	Na	< 1	3
2	6a	Na	7	35
3	6a	NH ₄	36	182
4	6c	Na	6,3	32
5	6a	K	< 1	1

^[a] Conditions générales : Na₂CO₃ (5 mmol), P(H₂) = 50 bar, complexe (0,2 mol%), eau (5 mL). ^[b] Déterminé par spectroscopie RMN 1H avec le DMF comme étalon interne.

De nouveau, l'importance du groupement hydrosoluble sur le ligand est confirmée puisque, quelle que soit la nature de celui-ci, l'activité est multipliée par 10 par rapport au complexe **Fe20**. Si les conversions obtenues sont quasi-similaires (6 à 7%), un TON légèrement supérieur de 35 a été observé avec le complexe **6a** possédant un groupement tétraméthylammonium sur le lien carboné (Entrée 2, Tableau VI). Ensuite, lorsque le carbonate de sodium est remplacé par du carbonate d'ammonium, une augmentation du TON jusqu'à 182 (Entrée 3, Tableau VI) est constatée. Enfin, lorsque le carbonate de potassium est mis en évidence le TON décroît drastiquement jusqu'à 1 (Entrée 5, Tableau VI).

III.5 – LA SYNTHÈSE DE FORMAMIDE PAR RÉACTION D’HYDROGÉNATION DU CO₂ AVEC LE COMPLEXE DE FER Fe20.

Etant donné les précédents résultats, il a été envisagé d’étendre notre étude à la synthèse de formamide avec le complexe modèle **Fe20**. La morpholine est choisie comme substrat modèle pour cette étude. La conversion en *N*-Formylmorpholine est déterminée par analyse GC. Les résultats sont présentés dans le **Tableau VII**.

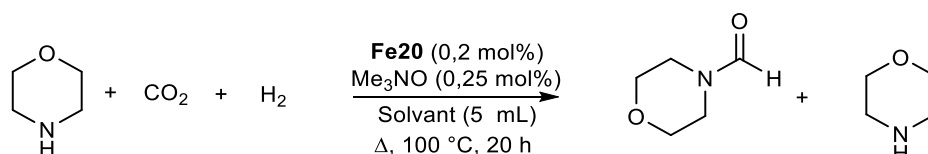


Tableau VII : Résultats des réactions de formation de formamide catalysées par **Fe20**.

Entrée ^[a]	Solvant	Formamide (%) ^[c]	Morpholine (%) ^[c]
1	DMSO	3	97
2	H ₂ O/DMSO (1/1)	7	93
3 ^[b]	THF/H ₂ O (1/1)	5	95
4	THF	7	93
5	1,4-Dioxane	7	93
6	Toluène	7	93
7	EtOH	3	97
8	THF/H ₂ O (1/1)	20	80

^a Conditions générales : morpholine (5 mmol), P(CO₂) = 20 bar, P (H₂) = 40 bar, **Fe20** (0,2 mol%), Solvant (5 mL). ^b **Fe20** (0,5 mol%). ^c conversion déterminée par GC.

A ce stade, bien que les résultats obtenus dans différentes conditions ne soient pas à la hauteur de nos attentes. La possibilité de formation des formamides *via* une réaction d’hydrogénation du CO₂ a été démontrée. Les paramètres restent à être retravaillés par la suite pour obtenir des résultats plus conséquents.

Divers solvants et mélanges de solvants ont été criblés. Dans le DMSO, la plus faible conversion de 3 % de formation en *N*-formylmorpholine est observée (entrée 1, tableau VII). En revanche, dans un mélange équimolaire H₂O/DMSO, la conversion augmente jusqu’à 7 % avec 0,2 mol% du complexe **Fe20** (Entrée 2, Tableau VII). La conversion décroît jusqu’à 5 % avec une augmentation de la charge catalytique dans le mélange THF/H₂O (Entrée 3, Tableau VII). Les mêmes résultats sont obtenus dans le THF, le toluène, l’éthanol et le 1,4-dioxane (Entrées 4, 5, 6 et 7, Tableau VII). Finalement, le meilleur résultat est obtenu

dans le mélange THF/H₂O avec 20 % de rendement de formation de *N*-formylmorpholine (Entrée 8, Tableau VII).

III.6 – SYNTHÈSE DE FORMAMIDES PAR RÉACTION D’HYDROGÉNATION DU DIOXYDE DE CARBONE AVEC LES COMPLEXES DE MANGANESE.

Les complexes de manganèse nouvellement synthétisés sont évalués pour la synthèse de formamide et de méthanol en présence d’amines. La morpholine a été choisie comme substrat modèle en présence de 20 bar de CO₂ et 60 bar de H₂. Les résultats sont décrits dans le tableau ci-dessous.

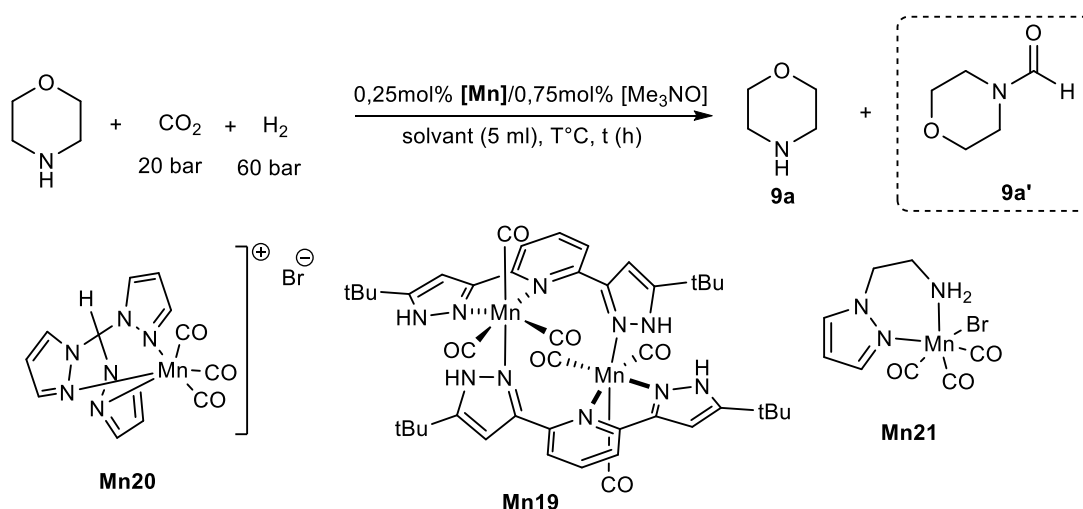


Tableau VIII : Optimisation des conditions de réaction de la formation de formamide.

Entrée ^[a]	Solvant	[Mn]	9a (%) ^[d]	9a' (%) ^[d]	MeOH
1	THF	Mn20	54	20	Traces
2	THF	Mn19	53	29	Traces
3	THF/H ₂ O (1/1)	Mn20	98	0,2	Traces
4	THF/H ₂ O (1/1)	Mn19	99	0,15	Traces
5	ACN	Mn20	57	37	Traces
6	ACN	Mn19	61	36	Traces
7 ^[b]	ACN	Mn20	31	64	Traces
8 ^[b]	ACN	Mn19	46	49	Traces
9 ^[c]	ACN	Mn20	52	47	Traces

^a Conditions générales : Pré-catalyseur [Mn] (0,25 mol%), Me₃NO (0,75 mol%), Solvant (5 mL), P(CO₂) = 20 bars, P(H₂) = 60 bars, 120 °C, 24 h. ^b 48 h. ^c 100 °C, 24 h. ^d conversions déterminées par GC.

L’hydrogénation du dioxyde de carbone pour la formation de formamide avec les complexes de manganèse a été développée par de nombreuses équipes à travers des travaux de

Prakash,[138] Milstein,[180] Rueping,[140] Beller,[181] et Pathak.[182] En s'inspirant de ces travaux, une campagne de criblage pour l'optimisation de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en formamide a été réalisée. Divers solvants ont été testés tels que le THF, l'acétonitrile et le mélange THF/H₂O. Avec le complexe **Mn20** dans le THF à 120 °C après 20 h de réaction, 20 % de *N*-formylmorpholine ont été obtenues (Tableau VIII, Entrée 1). Dans les mêmes conditions avec le complexe **Mn19**, une conversion de 29 % est notée (Tableau VIII, Entrée 2). Une baisse globale de conversion voire même une absence de formation d'amide lors de la réaction a été constatée avec l'ajout d'eau au sein du milieu réactionnel avec les complexes **Mn20** (0,2 %) et **Mn19** (0,15 %) (Tableau VIII, Entrée 3 et 4). Dans l'acétonitrile qui s'avère être le meilleur solvant, des meilleures conversions comprises entre 36 à 64 % sont obtenues. La meilleure conversion de 64 % est obtenue avec le complexe **Mn20** pendant 48 h à 120 °C (Tableau VIII, Entrée 7). En revanche dans les mêmes conditions avec le complexe **Mn19**, une conversion de 49 % de formation en formamide est obtenue (Tableau VIII, Entrée 8). Des traces de méthanol sont observées lors de l'analyse spectroscopique GC dans chacun des essais. Malheureusement, le complexe de manganèse **Mn21** n'a pas pu être évalué dans nos meilleures conditions expérimentales.

CHAPITRE III – PARTIE EXPERIMENTALE.

CHAPITRE III - PARTIE EXPERIMENTALE.

- **Procédure générale pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.**

Procédure générale H : Dans un autoclave, un mélange du complexe de fer souhaité (0,02 mol %), Me₃NO (0,02 mol%) et DBU (5 mmol) dans une solution dégazée de H₂O/DMSO [1/1] (5 ml) a été ajouté sous atmosphère d'argon. L'autoclave a d'abord été mis sous pression avec du dioxyde de carbone (20 bar) et puis avec de l'hydrogène moléculaire (40 bar) et chauffé à 100 ° C sous agitation pendant 20 heures. L'autoclave a été refroidi à température ambiante et purgé. Les rendements ont été déterminés sur le mélange brut (0,4 ml) par spectroscopie RMN ¹H dans D₂O en utilisant du DMF (15,4 μL) comme standard interne.

¹H-RMN (D₂O, 500 MHz) : δ 8,42 (s, 1H, HCOOH-DBU), 7,93 (s, 1H, DMF), 3,57-3,52 (m, DBU), 3,50 (t, *J* = 5.7 Hz, DBU), 3,30 (t, *J* = 5,6 Hz, DBU), 2,99 (s, 3H, DMF), 2,83 (s, 3H, DMF), 2,64-2,58 (m, DBU), 2,02-1,94 (m, DBU), 1,77-1,61 (m, DBU) ppm.

Procédure générale I: Dans un autoclave sec, un mélange du complexe de manganèse souhaité (0,25 mol%) et de morpholine (5 mmol) dans le solvant dégazé souhaité (5 mL) a été ajouté sous atmosphère d'argon. L'autoclave est ensuite mis sous pression avec du dioxyde de carbone (20 bar) et de dihydrogène (60 bar) et chauffé à 120 °C sous agitation pendant 20-24 h. L'autoclave a été refroidi à température ambiante et purgé. Les conversions ont été déterminées sur le mélange brut par analyse GC dans de l'acétate d'éthyle à partir des pics observés sur le pictogramme.

**CHAPITRE IV – UTILISATION DE L'ACIDE
FORMIQUE PAR LA REACTION DE
REDUCTION DE LIAISONS POLARISEES PAR
TRANSFERT D'HYDROGENE AVEC LE
COMPLEXE DE FER Fe²⁺.**

CHAPITRE IV – UTILISATION DE L'ACIDE FORMIQUE PAR LA REACTION DE REDUCTION DE LIAISONS POLARISEES PAR TRANSFERT D'HYDROGENE AVEC LE COMPLEXE DE FER Fe²⁺.

IV.1 – REDUCTION CHIMIOSELECTIVE D'ALDEHYDES PAR REACTION DE TRANSFERT D'HYDROGENE DANS UN SOLVANT ORGANIQUE.

IV.1.1 – ETAT DE L'ART.

La réduction de liaison double C=C ou C=X (X = O ou NR) joue un rôle important actuellement en chimie fine. Egalement très présente dans l'industrie, cette réaction est utilisée pour la préparation de produits de chimie fine, de parfums, de produits agrochimiques et de produits pharmaceutiques.[183]–[186] Diverses stratégies ont été développées pour la réduction d'aldéhydes en alcools comme la réduction par transfert d'électrons,[187] la réduction par les hydrures métalliques telles que NaBH₄ ou LiAlH₄, [188], [189] l'hydrogénation catalysée par les métaux de transition,[190]–[193] ou encore la réduction par transfert d'hydrure. Même si l'hydrogénation catalysée par les métaux de transition est considérée comme la méthode de réduction la plus économique et la plus propre, cette réaction nécessite l'utilisation du gaz dihydrogène, hautement inflammable, généralement sous haute pression.

La réaction de réduction par transfert d'hydrogène semble donc être un bon candidat pour remplacer l'hydrogénation et devenir une méthode idéale pour la réduction de liaisons polarisées puisqu'elle permet de substituer l'hydrogène par divers agents réducteurs plus facilement manipulables. Parmi ces agents réducteurs, les alcools (principalement l'isopropanol) ou encore l'acide formique et ses sels sont ceux qui sont généralement les plus couramment employés. D'ailleurs, cette réaction a été très largement développée en version catalytique avec l'utilisation de complexes organométalliques à bases de métaux nobles tels que l'iridium,[194]–[196] le rhodium,[197], [198] ou encore le ruthénium.[199]–[205] Le dernier exemple en date a été décrit par le groupe de Tang avec le complexe d'iridium **Ir19** pour la réduction chimio-sélective d'aldéhydes par transfert d'hydrogène dans l'eau en milieu acide, l'acide formique étant utilisé comme agent réducteur.[206] Les alcools correspondants ont été

obtenus avec d'excellents rendements sans nécessité de réaliser les réactions sous atmosphère inerte et sans purification par chromatographie (Schéma 69).

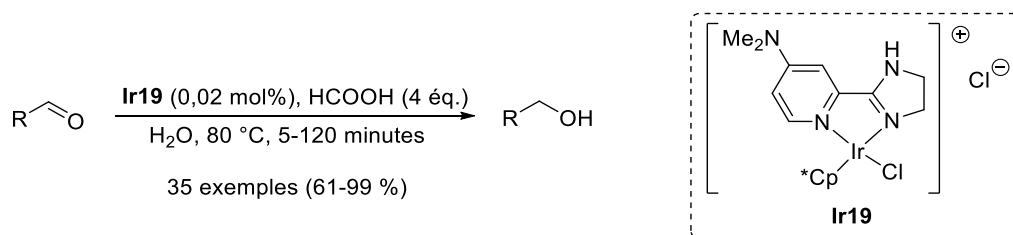
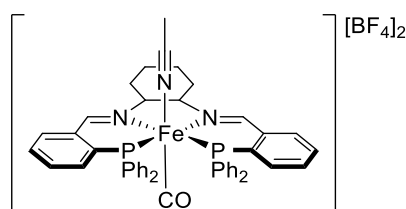
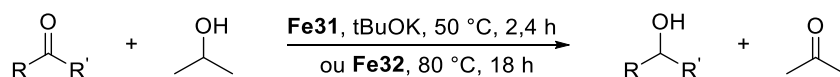


Schéma 69 : Réduction d'aldéhydes en alcool par réaction de transfert d'hydrogène avec le complexe d'iridium **Ir19**.

Or, dans la littérature, très peu d'exemples ont été publiés pour la réduction d'aldéhydes par transfert d'hydrogène catalysée par les métaux non nobles. Le groupe de Selvam a publié en 2004 la réduction chimio-sélective d'aldéhydes α , β - insaturés par réaction de transfert d'hydrogène dans l'isopropanol en présence d'un catalyseur solide de cobalt (II) supporté sur des billes d'aluminophosphates.[207] En 2006, le groupe de Kidwai a montré que les nanoparticules de nickel (20 nm) pouvaient réduire divers aldéhydes (hétéro)aromatiques de manière chimio-sélective avec le formiate d'ammonium avec d'excellents rendements à température ambiante et ce, dans des temps de réactions très courts (1,5 à 6 h).[208] En 2010, James *et coll.* ont décrit la réduction de l'heptanal et du 4'-nitrobenzaldéhyde avec NiBr₂ en présence de soude dans l'isopropanol.[209] Cependant, même si la réduction de l'heptanal est efficace, celle du 4'-nitrobenzaldéhyde l'est beaucoup moins avec une conversion de 38 %. De plus, la réaction n'est pas chimio-sélective puisqu'un mélange de trois produits est observé : l'alcool 4-aminobenzyle (10 %), l'alcool 4-nitrobenzyle (22 %), le 4-aminobenzaldéhyde (6 %).

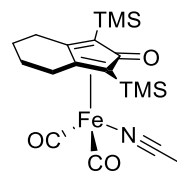
A ce jour et à notre connaissance, seuls trois exemples de réduction d'aldéhydes par transfert d'hydrogène catalysée par un complexe de fer ont été décrits. En 2008, Morris a publié l'unique réduction du benzaldéhyde par transfert d'hydrogène avec son catalyseur de fer **Fe31** à ligand PNNP dans l'isopropanol avec un excellent rendement de 94 % après 2,4 h de réaction à température ambiante.[210] En 2012, Funk *et coll.* ont décrit la synthèse d'une série de complexe de fer cyclopentadiène dicarbylène à ligand nitrile et leur utilisation pour la réduction d'aldéhydes et de cétones en présence d'isopropanol (Schéma 70).[211]



Fe31

Morris *et al.*

Angew. Chem. Int. Ed. **2008**



Fe32

Funk *et al.*

Adv. Synth. Catal. **2012**

Schéma 70 : Réduction de composés carbonylés par transfert d'hydrogène avec un complexe de fer.

Enfin, en 2013, Beller *et coll.* ont décrit l'utilisation d'un système catalytique Fer-tétraphos (PP₃) actif pour la réduction sélective d'aldéhydes aromatiques, aliphatiques et/ou α , β - insaturés par transfert d'hydrogène en présence d'acide formique dans des conditions rapides et relativement douces (2 h, 60 °C).[212]

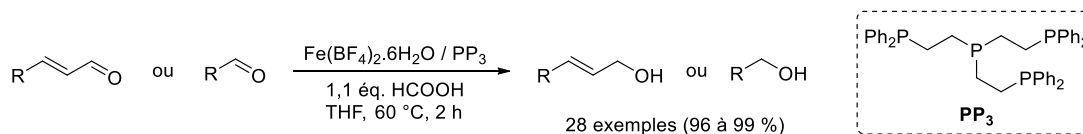


Schéma 71 : Réduction sélective d'aldéhydes par transfert d'hydrogène avec un système Fe(BF₄)₂/PP₃ en présence d'acide formique décrit par le groupe de Beller.

Etant donné l'activité de nos complexes de fer, leur évaluation dans la réaction de réduction d'aldéhydes par transfert d'hydrogène avec l'acide formique a été envisagée.

IV.1.2 – RESULTATS ET DISCUSSION.

La réduction du 4-méthoxybenzaldéhyde par transfert d'hydrure a été choisie comme réaction modèle pour la mise au point des conditions expérimentales (Tableau IX). L'éthanol a été choisi comme solvant pour cette réaction et la charge en donneur d'hydrogène a été fixée à 5 équivalents. L'activation du pré-catalyseur est réalisée selon la méthode classique développée au laboratoire. L'espèce active est générée *in-situ* à partir du pré-catalyseur **Fe20** stable à l'air, grâce à l'ajout d'oxyde de triméthylamine (Me₃NO).[213]

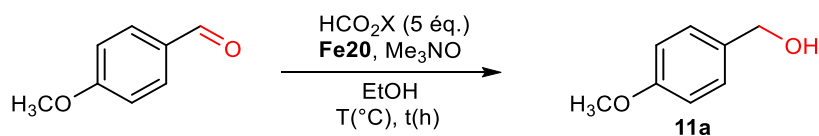


Tableau IX: Optimisation des conditions réactionnelles.

Entrée	HCO ₂ X (éq.)	[Fe] (mol%)	Me ₃ NO (mol%)	T(°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^[a]
1	HCO ₂ H	2	2,5	80	24	-
2	HCO ₂ Na	2	2,5	80	24	100
3	HCO ₂ K	2	2,5	80	24	100
4	HCO ₂ NH ₄	2	2,5	80	24	-
5	-	2	2,5	80	24	-
6	HCO ₂ K	-	-	80	24	-
7	HCO ₂ K ^[b]	2	2,5	80	24	33
8	HCO ₂ K	2	2,5	80	16	100
9	HCO ₂ K	1	1,25	80	24	30
10	HCO ₂ K	2	2,5	60	16	100
11	HCO ₂ K	2	2,5	45	16	73
12	HCO ₂ K	2	2,5	45	24	100 (99%) ^[c]

^[a] Déterminé par analyse RMN ¹H dans le brut réactionnel. ^[b] 3 équivalents. ^[c] Rendement isolé.

L'acide formique et plusieurs de ses sels ont été évalués pour cette réaction. Aucune conversion n'est observée en milieu acide lorsque l'acide formique est utilisé (Entrée 1, Tableau IX). L'hypothèse d'une possible protonation du complexe vers sa forme Fe(II) cationique non active a alors été émise. En effet, cette hypothèse a été confirmée au laboratoire grâce à synthèse et à la caractérisation du complexe cationique de fer (II) **Fe20a** (Schéma 72). De plus, son utilisation pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone et du bicarbonate de sodium n'a pas fourni de formiate dans les conditions précédemment décrites dans le chapitre III.

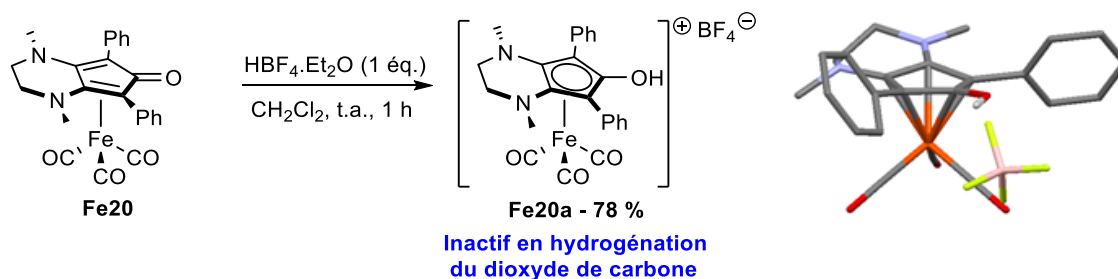


Schéma 72 : Synthèse du complexe cationique **Fe20a** et application en hydrogénation du dioxyde de carbone.

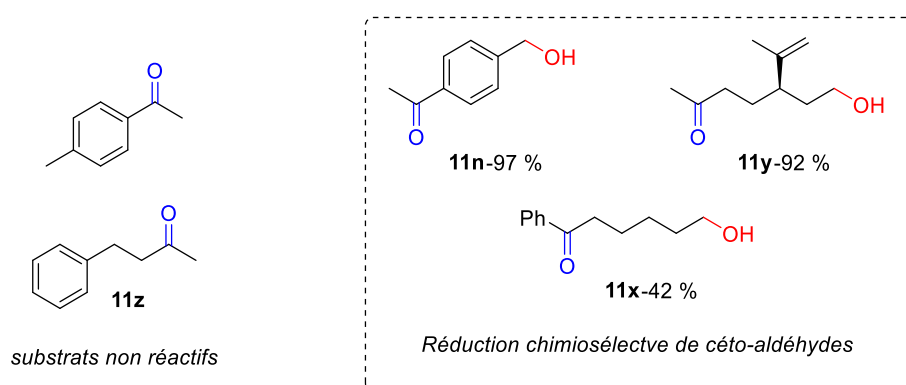
Hormis le cas du formiate d'ammonium où aucune conversion n'est observée (Entrée 4, Tableau IX), lorsque la réaction est effectuée en milieu basique par l'utilisation des sels de formiate, la réduction du carbonyle est totale. Pour des raisons de solubilité dans

l'éthanol, le formiate de potassium sera utilisé pour la suite de cette étude. En l'absence de formiate aucune conversion n'est observée (Entrée 5, Tableau IX). L'hydrure présent sur l'alcool final provient bien du formiate et non du solvant alcoolique. En effet, au laboratoire, il a été montré récemment que le complexe de fer **Fe20** était capable de déshydrogéner l'éthanol et réduire chimio-sélectivement des liaisons C=C de carbonyles α , β - insaturés.[214] La décomposition de l'acide formique en libérant de l'hydrure est donc plus rapide que la déshydrogénation de l'alcool. Il est également à noter qu'en absence de complexe et de Me₃NO, aucune trace de produit issu de la réduction n'est observée (Entrée 6, Tableau IX).

L'influence de différents paramètres telles que la charge en formiate (Entrée 7, Tableau IX), le temps de réaction, la charge catalytique en complexe (Entrée 9, Tableau IX) ou encore la température (Entrées 10-12, Tableau IX) a été étudiée afin de définir les conditions optimales de réaction. Finalement, les conditions expérimentales retenues pour cette réaction sont les suivantes : une solution 0,5 M dans l'éthanol du composé carbonylé en présence de 2 mol% de complexe de fer, 2,5 mol% de Me₃NO pour l'activation à 45 °C avec 5 équivalents de formiate de potassium comme source d'hydrure. Ces conditions ont été choisies pour explorer l'étendue de la réaction à d'autres dérivés du benzaldéhyde (Schéma 73).

aromatiques, il a été envisagé d'étendre cette réaction aux aldéhydes aliphatiques. Les conditions retenues sont les mêmes à l'exception près qu'un chauffage à 60 °C est nécessaire. Divers aldéhydes aliphatiques ont pu être réduits en alcools et isolés avec d'excellents rendements de 92 à 99 %.

La chimio-sélectivité de la réaction ainsi que la tolérance du système vis-à-vis d'autres fonctions de type carbonyle ont pu être mis en évidence puisque seule la fonction aldéhyde est réduite sur des dérivés de type céto-aldéhydes. De plus, ces résultats ont été confirmés par un essai de réduction de la 4'-méthylacétophénone et de la 4-phénylbutan-2-one dans ces mêmes conditions. Aucune trace d'alcool n'a été observée dans le brut réactionnel dans ces deux cas.



Chimiosélectivité :

Compétition :

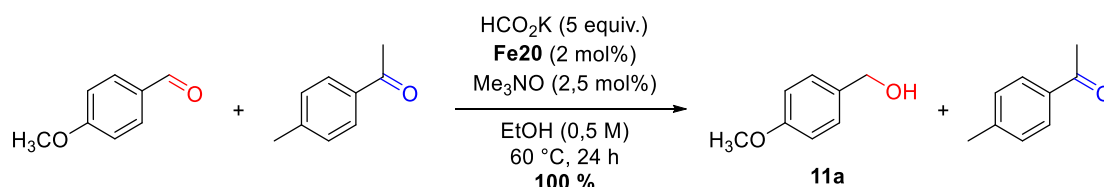


Schéma 74 : Etude de la chimio-sélectivité de la réaction.

De plus, lorsque la réaction est réalisée avec un mélange équimolaire de 4'-méthoxybenzaldéhyde et de 4'-méthylacétophénone, seul l'alcool benzylique est observé par spectroscopie RMN ¹H du brut réactionnel sans trace du produit de réduction de la cétone (Schéma 74). Il est donc possible de réduire sélectivement les aldéhydes vis-à-vis de cétones. Ces exemples sont les premiers d'une réduction chimio-sélective d'aldéhydes en présence de cétones catalysée par un complexe de métal non noble.

En se basant sur ces résultats et les précédents travaux réalisés au laboratoire, le mécanisme suivant a été proposé (Schéma 75).

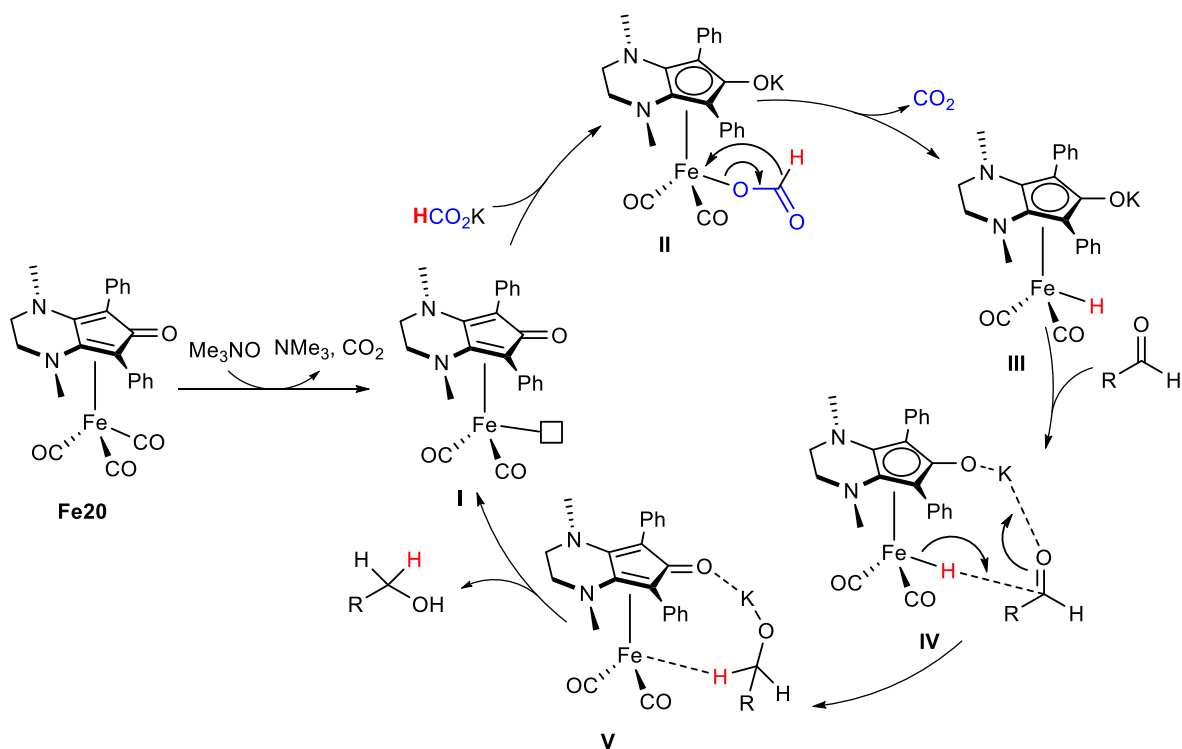


Schéma 75 : Mécanisme proposé pour la réduction d'aldéhyde par transfert d'hydrogène en présence de formiate avec le complexe de fer **Fe20**.

Le pré-catalyseur **Fe20**, activé en présence de Me_3NO , conduit au complexe insaturé **I** à 16 électrons. Ce dernier génère le complexe hydruure **III** par coordination du formiate dans la première sphère de coordination du métal produisant l'intermédiaire **II**, qui par réarrangement favorise la formation de dioxyde de carbone. Après coordination de l'aldéhyde à l'extérieur de la première sphère de coordination du fer formant l'intermédiaire **IV**, l'hydruure est transféré sur l'atome de carbone du carbonyle par insertion au sein de la liaison Fe-H générant ainsi l'intermédiaire **V**. Enfin, le produit de réaction résultant est libéré pour régénérer l'intermédiaire insaturé **I**.

IV.2 - AMINATION REDUCTRICE PAR TRANSFERT D'HYDROGENE DANS UN SOLVANT ORGANIQUE.

IV.2.1 – ETAT DE L'ART.

Etant donné la réactivité de la nouvelle génération de complexes de fer pour la réduction d'aldéhydes par transfert d'hydruure, il a été envisagé d'étendre notre étude à la réduction de liaison $\text{C}=\text{N}$ pour la production d'amines, une famille de molécules de grand intérêt, en particulier en biochimie et l'industrie pharmaceutique.[215]

La synthèse des amines peut être réalisée par réduction d'une imine précédemment synthétisée ou par une réaction en un seul pot de type amination réductrice, directement à partir d'un aldéhyde et d'une amine. Dans ce dernier cas, la méthode classique consiste à utiliser le cyanoborohydrure de sodium (NaBH_3CN) comme réducteur en quantité stœchiométrique car il est sélectif pour la réduction de l'imine.[216], [217] Cependant, la réduction catalytique serait préférable pour une utilisation industrielle à grande échelle pour diminuer la production de déchets. De nombreux exemples d'hydrogénation d'imine catalysés par des complexes de fer utilisant le dihydrogène comme réducteur ont été publiés.

La première réaction d'amination réductrice catalysée par un complexe de fer a été décrite en 2008 par Bhanage *et coll.* en présence d'un catalyseur généré *in situ* à partir d'un système $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Na}_2\text{EDTA}$ (Schéma 76).[218] Toutefois, les conditions utilisées sont des conditions dures (hautes températures et hautes pressions) et aucun complexe ou intermédiaire n'était défini.

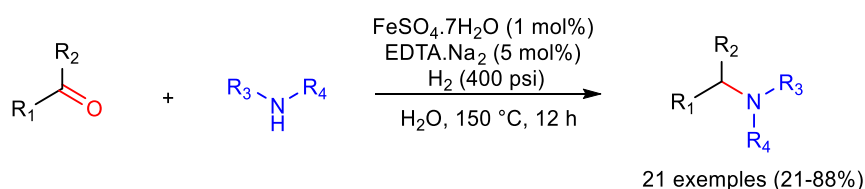


Schéma 76 : Premier exemple d'amination réductrice décrit avec un système au fer.

Un autre exemple d'amination réductrice avait été décrit, par Beller en présence de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sous 50 bar d'hydrogène (Schéma 77). Toutefois, cette méthode n'est applicable qu'aux amines aromatiques.[145]

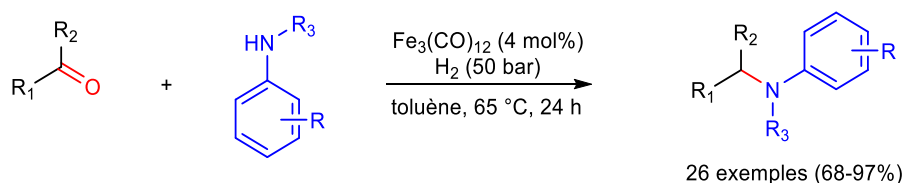


Schéma 77 : Réaction d'amination réductrice décrite par Beller avec des dérivés de l'aniline.

Finalement, le premier exemple de réaction d'amination réductrice entre des aldéhydes ou des cétones et des amines aliphatiques dans des conditions douces catalysée par un complexe défini de fer a été développé au laboratoire par le Docteur A. Pagnoux-Ozherelyeva (Schéma 78, complexe **Fe30**).[147] Suite à ces travaux, une étude a été menée pour déterminer l'influence des substituants sur le ligand cyclopentadiénone en synthétisant et en caractérisant une série de complexe de type « Knölker » modifiés (Schéma 78, complexe **Fe31**).[148]

Ces complexes ont par la suite été évalués dans la réaction d'amination réductrice et une étude mécanistique par marquage au deutérium et par calculs DFT a été réalisée.

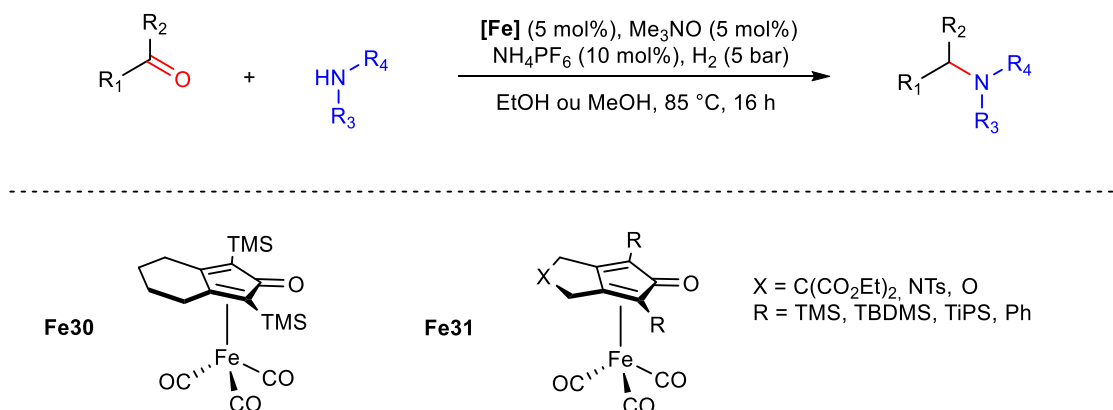


Schéma 78 : Amination réductrice par hydrogénation avec des complexes de fer de type « Knolker » décrite par notre groupe.

Ici encore, et à l'image de l'hydrogénation de liaison C=O, le gaz hydrogène peut poser des problèmes pour sa manipulation et la sécurité, en particulier pour une utilisation industrielle à grande échelle. Deux types de donneurs d'hydrogène sont généralement utilisés pour les réactions de transfert d'hydrogène : les alcools (notamment l'isopropanol) ; ou l'acide formique et ses sels.

L'amination réductrice par transfert d'hydrogène est un domaine peu étudié pour le moment et seulement quelques exemples sont connus.[219]–[222] Or, tous ces exemples font appel à des complexes à base de métaux nobles ; et à ce jour, il n'existe aucun exemple d'amination réductrice par transfert d'hydrure en chimie du fer.

IV.2.2 – MISE AU POINT DE LA REACTION D'AMINATION REDUCTRICE PAR TRANSFERT D'HYDROGENE DANS UN SOLVANT ORGANIQUE.

La réaction entre le citronellal et le *N*-méthylbenzylamine a été choisie comme réaction modèle pour l'optimisation des conditions réactionnelles. Pour cela, les conditions suivantes ont d'abord été appliquées pour cette étude : 80 °C pendant 16 h avec une charge catalytique **Fe20** de 2 mol% et 2,5 mol% de Me₃NO comme activateur du catalyseur, un excès d'amines (2 équivalents) ainsi qu'un large excès de donneur d'hydrure (6,5 équivalents) dans l'éthanol.

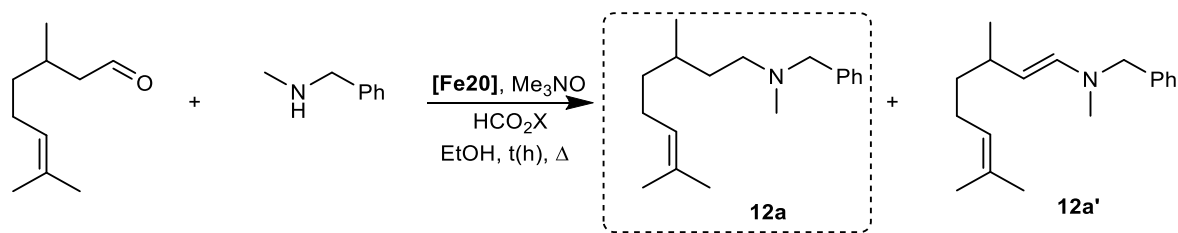


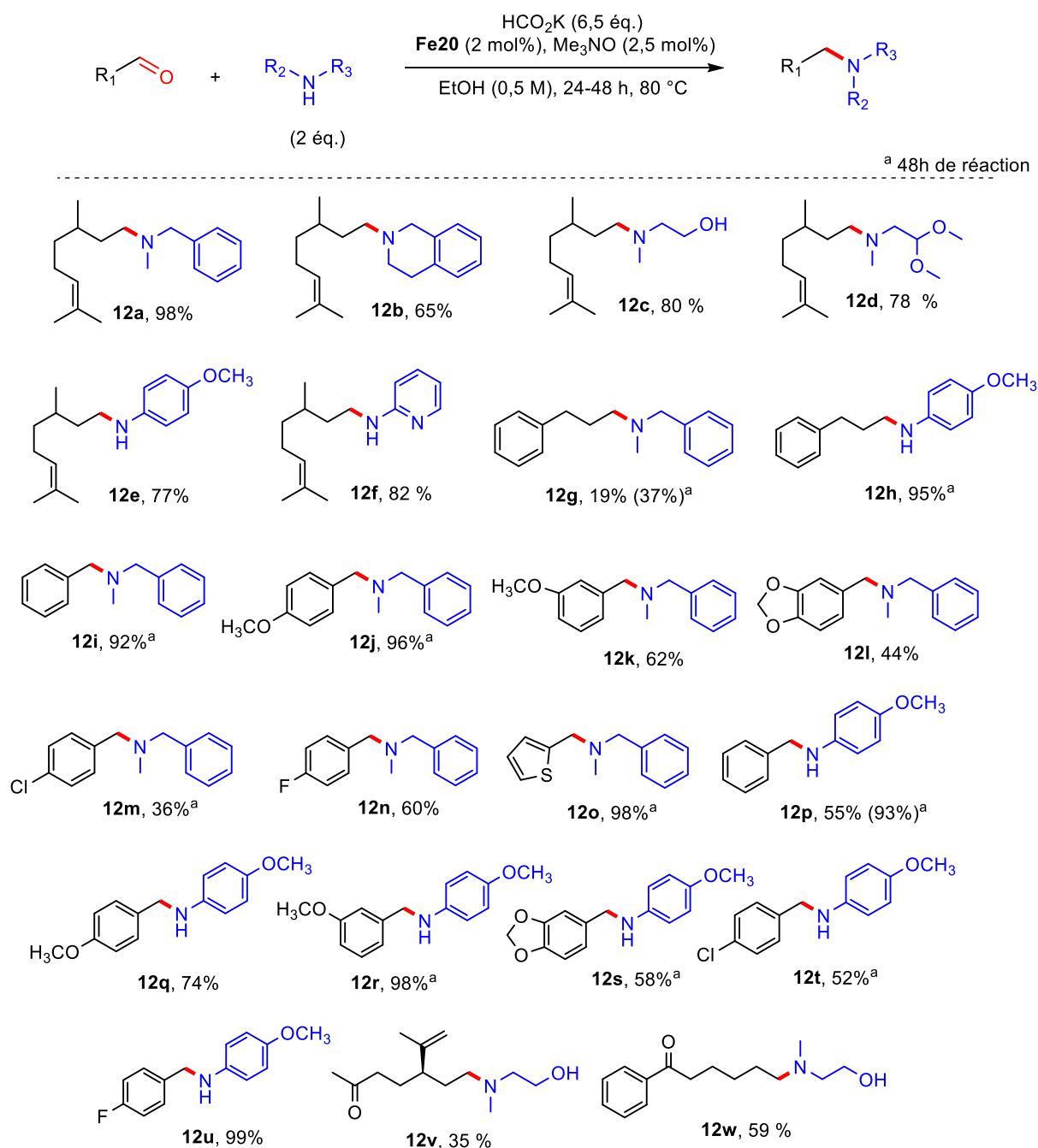
Tableau X : Mise au point des conditions d'amination réductrice par transfert d'hydrogène avec l'acide formique dans l'éthanol.

Entrée	HCO ₂ X	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^[a]	Ratio (12a:12a') ^[a]
1	HCO ₂ K	80	16	90	3 : 1
2	HCO ₂ NH ₄	80	16	100	0 : 1
3	HCO ₂ K	60	16	74	1 : 3
4	-	80	16	100	0 : 1
5 ^[b]	HCO ₂ K	80	16	100	0 : 1
6	HCO ₂ K	80	24	100 (98) ^[c]	1 : 0

^[a] Déterminé par analyse RMN ¹H dans le brut réactionnel. ^[b] Sans complexe, sans Me₃NO. ^[c] Rendement isolé.

L'application de ces conditions d'optimisation permet, dans un premier temps, une conversion à hauteur de 90 % de l'énamine issue de la réaction de condensation entre le citronellal et l'amine avec une réduction majoritaire de l'amine formée (Entrée 1, Tableau X). Une conversion totale est observée avec le formiate d'ammonium mais l'énamine est seulement formée (Entrée 2, Tableau X). A 60 °C la conversion diminue jusqu'à 74 % avec une inversion du ratio **12a/12a'** en faveur de l'énamine (Entrée 3, Tableau X). Aucune formation du produit de réduction n'a été observée en l'absence totale de formiate de potassium. Ce résultat confirme que le formiate de potassium est générateur d'hydrure (Entrée 4, Tableau X). Il est également à noter qu'en l'absence de complexe et de Me₃NO, aucune trace de produit issu de la réduction n'est observé (Entrée 5, Tableau X). Enfin, lorsque la réaction est effectuée à 80 °C pendant 24 h, une conversion totale du produit de condensation entre le substrat et l'amine est observée et le produit de réduction est isolé seul avec un rendement de 98 % (Entrée 6, Tableau X).

Finalement, les conditions retenues pour cette amination réductrice sont les suivantes : une solution 0,5 M d'éthanol en présence de complexe de fer **Fe20**, 2,5 mol% de Me₃NO pour l'activation et 6,5 équivalents de formiate de potassium comme source d'hydrure à 80 °C pendant 24 à 48 h. Ces conditions ont été choisies pour explorer l'étendue de la réaction (Schéma 79).



Sch\u00e9ma 79 : R\u00e9action d'amination r\u00e9ductrice par transfert d'hydrog\u00e8ne avec le formiate de potassium en pr\u00e9sence du complexe de fer **Fe20**.

Dans un premier temps, l'\u00e9tendue de cette r\u00e9action a \u00e9t\u00e9 \u00e9valu\u00e9e avec deux ald\u00e9hydes aliphatiques, le citronellal et l'hydrocinnamald\u00e9hyde en pr\u00e9sence de diverses amines. Si un plus faible rendement a \u00e9t\u00e9 obtenu avec le compos\u00e9 **12g** (37 %), les cinq autres amines (**12b**, **12c**, **12d**, **12e** et **12f**) ont pu \u00eatre isol\u00e9es avec de bons \u00e0 excellents rendements (65 \u00e0 98 %). De plus, l'utilisation d'amines primaires (*p*-anisidine et 2-aminopyridine) ou secondaires n'a que peu d'impact sur l'activit\u00e9 du complexe. Les amines secondaires **12e**, **12f**, **12h**, **12u** sont isol\u00e9es

avec des rendements allant de 77 jusqu'à 99 % et les amines tertiaires avec des rendements compris entre 35 et 98 %. La tolérance du système vis-à-vis de différents groupements fonctionnels a ensuite été mise en évidence par l'utilisation de divers benzaldéhydes fonctionnalisés en présence de *N*-méthylbenzylamine ou de *p*-anisidine. Ainsi, ni les liaisons carbone-halogène (**12m-n** et **13t-u**) ou éthers (**12j-k** et **12q-r**) et acétals (**12l** et **12s**) ne sont clivées dans ces conditions. La présence d'un hétérocycle (**12f**), la position ou l'encombrement stérique sur le noyau aromatique n'ont pas d'impact sur le rendement de la réaction puisque toutes les amines benzyliques ont été isolées et caractérisées avec de bons à d'excellents rendements de 44 à 98 %. Les amines **12v** et **12w** justifient la chimio-sélectivité de la réaction d'amination réductrice par rapport aux deux groupements fonctionnels (aldéhydes et cétones). Cette compétition est remportée par l'aldéhyde qui est plus réactif que la cétone.

IV.3 – REDUCTION DE LIAISONS POLARISEES DES COMPOSES α, β – INSATURES.

IV.3.1 - ETAT DE L'ART.

La réduction de liaison double C=C ou C=X (X = O ou NR) joue un rôle important actuellement en chimie fine. Ces réactions ont été réalisées par hydrogénation par transfert d'hydrogène. Cette hydrogénation est intéressante comme alternative à l'hydrogénation car elle ne nécessite ni gaz de dihydrogène dangereux, ni récipients sous pression et est facile à réaliser.[223]

Dans la dernière décennie, des efforts importants ont été réalisés pour contribuer à la réduction chimio-sélective des carbonyles α, β - insaturés en carbonyles saturés avec divers générateurs d'hydrure comme le dihydrogène, l'acide formique, les alcools, les hydrosilanes, les hydroborates, le (para)formaldéhyde et tant d'autres.[224] Cependant dans la plupart des cas, des métaux nobles comme le platine, le ruthénium, le palladium, le rhodium et l'iridium ont été utilisés, avec des ligands sophistiqués et coûteux comme le *N,N*-bis(2,6-diisoprpylphenyl)imidazol-2-ylidene,[224] les ligands pinces,[225] la phosphine,[226] la *N*-(*p*-toluènesulfonyl)-1,2-diphénylénédiamine.[223] L'hydrogénation chimio-sélective des carbonyles α, β -insaturés est une tactique pivotante à la fois dans les applications de la recherche académique et de l'industrie en raison de ses applications étendues de la synthèse des produits chimiques, des produits pharmaceutiques et des matériaux fonctionnels. En général, trois types de produits peuvent être obtenus à partir de l'hydrogénation de carbonyles α, β -insaturés via la réduction sélective de la liaison C=C ou C=O, ou une

réduction non sélective des deux liaisons. La réduction hautement chimio-sélective de l'une des liaisons C=C et C=O dans les carbonyles α, β -insaturés est toujours exigeante et peut encore être difficile dans certaines situations. En particulier, l'hydrogénation sélective de la liaison C=C des carbonyles α, β -insaturés avec l'intacte C=O est une transformation synthétique importante car les produits réduits correspondants sont des sous-structures précieuses pour de nombreuses molécules pharmaceutiquement actives (Schéma 80). L'hydrogénation chimio-sélective des composés carbonylés α, β -insaturés est une méthode fondamentale dans la recherche académique et les applications industrielles en raison de l'utilisation des produits provenant de cette technique dans la synthèse de produits de la chimie fine, de produits pharmaceutiques et de matériaux fonctionnels.[224]

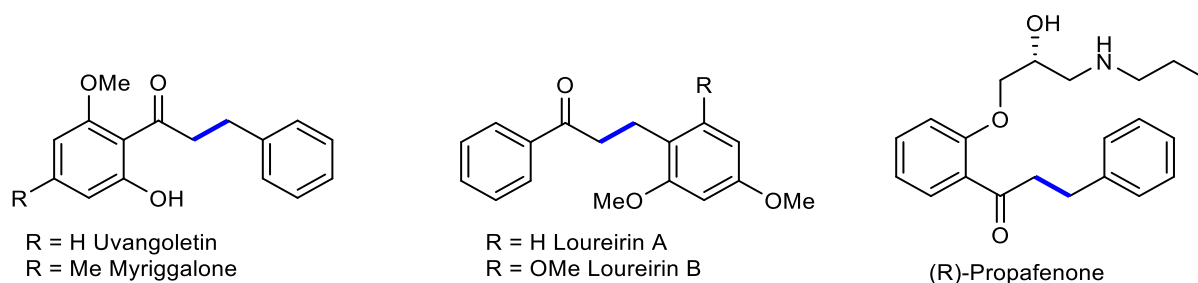


Schéma 80 : Composés pharmaceutiquement actives qui contenaient le squelette cétone α, β -insaturée avant réduction.

En 2010, Deng et *coll.* ont publié l'hydrogénation par transfert hautement chimio-sélectif des cétones α, β -insaturées catalysées par le complexe Rh-diamine utilisant HCO_2Na comme source d'hydrure.[223] Cette réaction a été effectuée dans l'eau et des rendements compris entre 75 et 99 % ont été obtenus avec le complexe de rhodium $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$ avec le ligand TsEN (TsEN = *N*-(*p*-toluènesulfonyl)-1,2-éthylènediamine) avec 1,5 équivalents de HCO_2Na . Avec l'augmentation de HCO_2Na jusqu'à 30 équivalents, un rendement de 100 % de formation de cétone a été obtenu en 1,5 h.

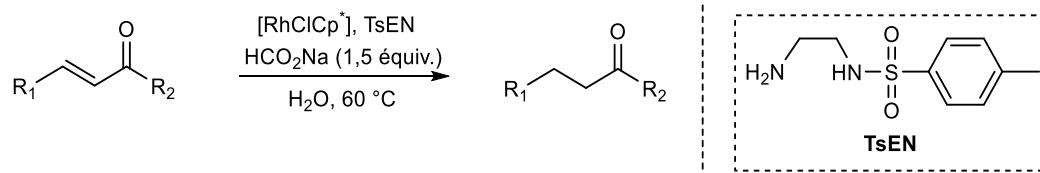


Schéma 81 : Réduction chimio-sélective des cétones α, β -insaturées par un complexe de rhodium.

En 2013, Zhang et *coll.* ont utilisés un complexe palladium à ligand pince pour la réduction des cétones α, β -insaturés.[225] Cependant, ce groupe utilise le bicarbonate de potassium comme base et du n-butanol comme source d'hydrogène à 65 °C avec des temps de réactions compris entre 30 mn et 32 h. De bons rendements ont été obtenus.

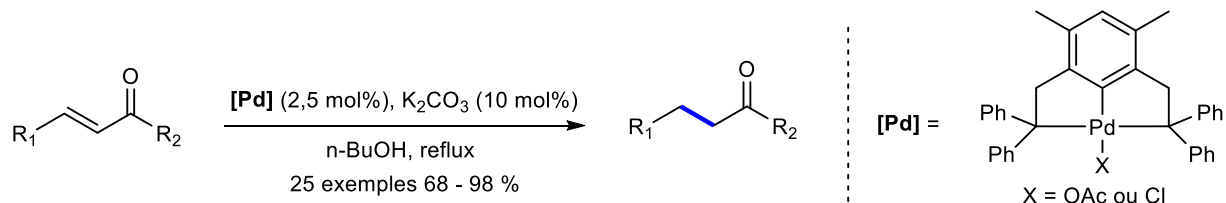


Schéma 82 : Réduction chimio-sélective des cétones α, β -insaturées de Ding.

En 2018, notre équipe a décrit la réduction de la 1,3-diphénylchalcone comme réaction modèle pour la réduction des cétones α, β -insaturées en présence des complexes de fer **Fe20**. [214] Ces résultats représentent le premier exemple en présence d'un complexe bifonctionnel de fer bien défini d'une réduction chimio-sélective des liaisons C=C activées. Cette réduction a été effectuée en présence du carbonate de césium Cs_2CO_3 dans l'isopropanol à 80 °C. De bons rendements ont été observés avec les cétones aromatiques insaturées et aussi avec les cétones aliphatiques insaturées.

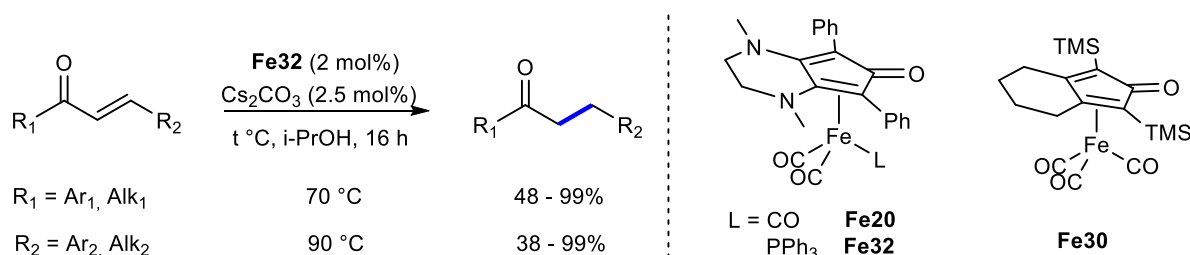


Schéma 83 : Réduction sélective des cétones aromatiques et aliphatiques des α, β -insaturées.

IV.3.2 - REDUCTION DES DERIVES CHALCONES PAR UN COMPLEXE DE FER DANS UN SOLVANT ORGANIQUE.

Etant donné les résultats satisfaisants obtenus précédemment pour la réduction d'aldéhydes ainsi que lors de l'amination réductrice dans l'éthanol avec nos complexes de fer, il a été envisagé de les évaluer pour la réduction sélective de la double liaison des composés α, β -insaturés. La réduction de 1,3-diphénylprop-2-èn-1-one (chalcone) a été prise comme réaction modèle pour l'optimisation des conditions réactionnelles. Dans un premier temps, les mêmes conditions développées pour l'amination réductrice ont été appliquées. A 80 °C, après 48 h de réaction et la même charge catalytique de **Fe20** et Me_3NO , aucune réduction n'a été observée en présence de formiate d'ammonium.

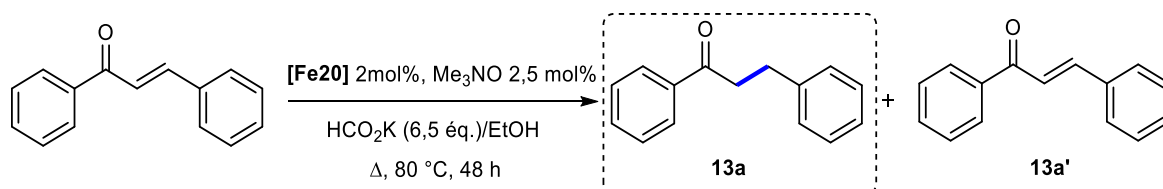
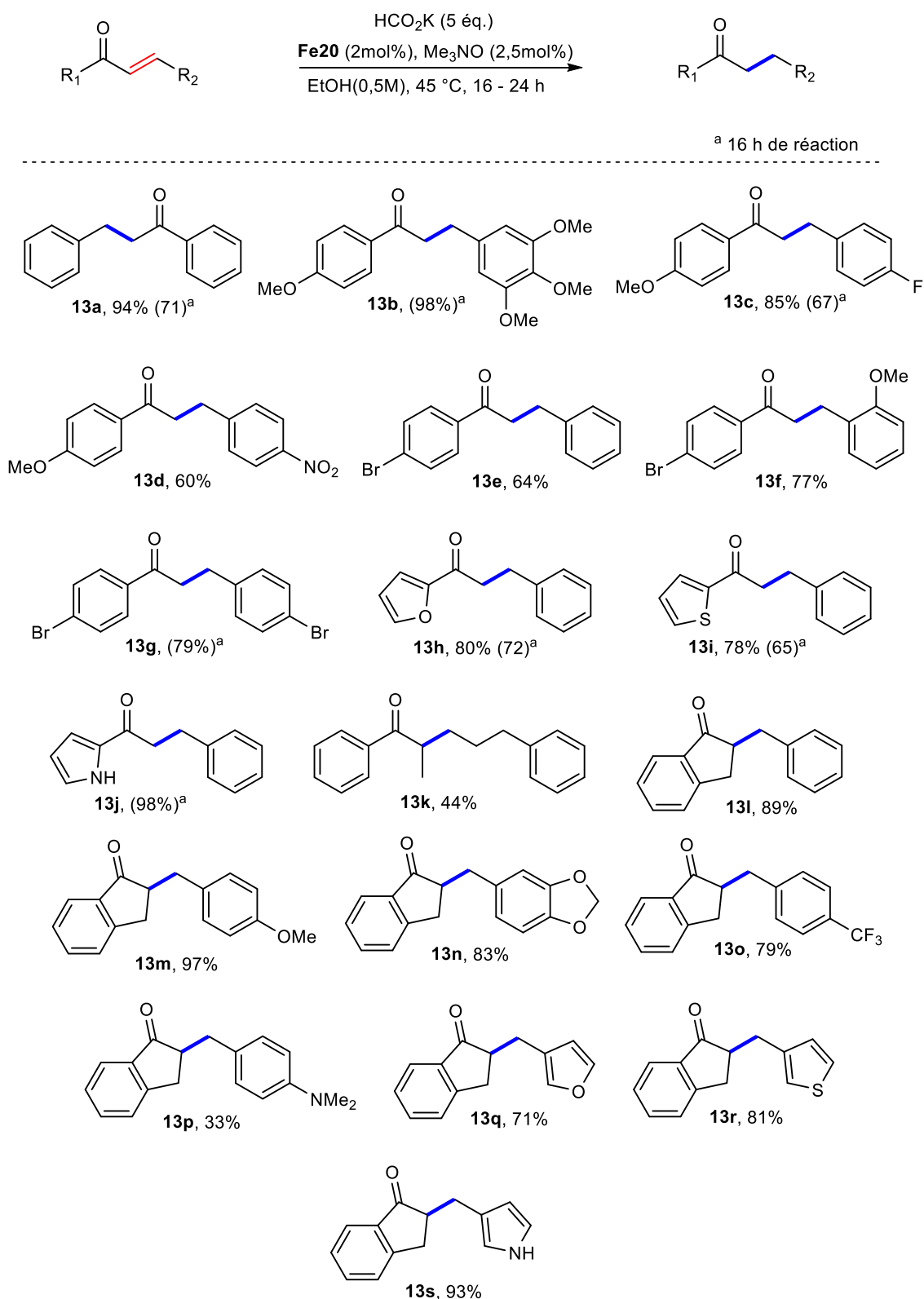


Tableau XI : Optimisation des conditions de réduction chimio-sélective des dérivés chalconés

Entrée	HCO ₂ X	T (°C)	Temps (h)	Conv.(%) ^[a]	Ratio (13a:13a') ^[a]
1	HCO ₂ K	80	48	40	1:0
2	HCO ₂ K	60	24	83	1:0
3	HCO ₂ NH ₄	80	48	-	N.R
4	HCO ₂ K	45	24	100(94) ^[c]	1:0
5	HCO ₂ K	45	16	100(71) ^[c]	1:0
6	HCO ₂ NH ₄	45	16	-	N.R
7	HCO ₂ K ^[b]	45	24	-	N.R
8	-	45	24	-	N.R
9	HCO ₂ K	Ta	24	-	N.R

^[a] Déterminé par analyse RMN ¹H dans le brut réactionnel. ^[b] Sans complexe, sans Me₃NO. ^[c] Rendement isolé.

Lorsque la réaction a été portée à 80 °C pendant 48 h en présence de formiate de potassium avec 2 mol% de charge catalytique, une conversion de 40 % a été obtenue (Tableau XI, Entrée 1). Une diminution de la température à 60 °C permet d'augmenter la conversion à 83 % (Tableau XI, Entrée 2). Enfin, une conversion totale est finalement observée à 45 °C. Des rendements en produits isolés de 71 % et 94 % ont été obtenus après 16 et 24 h de réaction, respectivement (Tableau XI, Entrées 4 et 5). Aucune réaction n'a été observé avec le formiate d'ammonium (Tableau XI, Entrées 3 et 6), sans charge catalytique (Tableau XI, Entrée 7) ni à température ambiante (Tableau XI, Entrée 9) et sans formiate (Tableau XI, Entrée 8). Finalement les conditions expérimentales retenues sont les suivantes : 0,5 mol du composé α, β – insaturé dans l'éthanol avec une charge catalytique de 2 mol% du complexe **Fe20**, 2,5 mol% de **Me₃NO** pour l'activation du catalyseur en présence de 5 équivalents de formiate de potassium à 45 °C pendant 24 h.



Sch\u00e9ma 84 : Etendue de la r\u00e9action des d\u00e9riv\u00e9s chalcon\u00e9s en pr\u00e9sence du complexe **Fe20**.

L'\u00e9tendue de cette r\u00e9duction des compos\u00e9s α, β -insatur\u00e9s a \u00e9t\u00e9 mise en \u00e9vidence avec diverses chalcones ramifi\u00e9es. De bons rendements (64 \u00e0 98 %) ont \u00e9t\u00e9 obtenus. Un rendement plus faible de 33 % est obtenu avec la c\u00e9tone cyclique **13p**, en revanche avec le compos\u00e9 **13d**

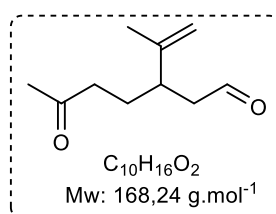
un rendement de 60 % est obtenu. Un rendement de 44 % est obtenu avec le composé **13k**. Les produits **13b** et **13j** sont obtenus avec un excellent rendement de 98 % en seulement 16 h de réaction. Avec les cétones cycliques, des rendements conséquents de 97 % (**13m**) et 93 % (**13s**) sont obtenus. L'encombrement stérique n'a aucun effet sur le rendement car toutes les cétones cycliques sont obtenues avec de bons rendements.

En conclusion, l'efficacité d'un de nos meilleurs complexes **Fe20** a été mise en évidence dans les réactions de réduction chimio-sélective d'aldéhydes, d'amination réductrice et la réduction chimio-sélective des cétones α, β - insaturées par transfert d'hydrogène en présence des sels d'acide formique. De bons rendements ont été obtenus avec divers alcools en milieu organique (ici l'éthanol). Diverses amines ont été aussi obtenues avec aussi de bons rendements avec ce même complexe **Fe20** en présence du formiate de potassium comme agent de réducteur. Ce complexe **Fe20** nous a permis aussi d'obtenir diverses cétones à travers la réduction chimio-sélective des composés α, β - insaturés dans des conditions très douces.

CHAPITRE IV – PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV – PARTIE EXPERIMENTALE.

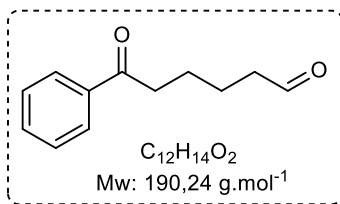
Considérations générales : Toutes les réactions ont été réalisées dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. L'éthanol a été dégazé avant utilisation par barbotage d'argon directement dans le solvant pour éviter l'air dans le milieu réactionnel. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker 400 MHz, 500 MHz et 600 MHz. Les informations de RMN du proton (^1H) sont données dans le format suivant: multiplicité: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; quint, quintuplet; sept, septet; m, multiplet ; td, triplet dédoublé ; dd, doublet dédoublé, constante (s) de couplage (J) en Hertz (Hz), nombre de protons. L'application de préfixe est parfois appliquée lorsque la multiplicité réelle du signal n'était pas résolue et br indique le signal en question élargi. Les spectres de RMN du carbone sont rapportés en ppm (δ) par rapport à CDCl_3 (δ 77,16) sauf indication contraire. Les analyses HRMS ont été réalisées au sein du LCMT.



(R)-6-oxo-3-(prop-1-en-2-yl)heptanal [227] (CA1)

Dans un ballon à fond rond, on a ajouté une barre d'agitation magnétique, du périodate de sodium (1,00 g, 4,7 mmol) et de l'eau (3 ml). Le mélange a été agité pendant 10 minutes, puis du THF (6 ml) et de l'oxyde de (-)-limonène (357 mg, 2,3 mmol) ont été ajoutés et agités pendant une nuit. Une fois la réaction terminée, les sels d'iodate ont été filtrés et lavés avec Et_2O , créant deux phases distinctes. La phase aqueuse a été extraite trois fois avec Et_2O . Les extraits organiques combinés ont été lavés avec de l'eau et de la saumure, séchés sur MgSO_4 , filtrés et concentrés sous vide. Le cétoaldéhyde **CA1** a été obtenu sous forme d'un liquide incolore (275 mg, 70 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/ Et_2O [7/3] à [1/1]).

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) : δ 9,67 (t, $J = 2,3$ Hz, 1H), 4,83 (t, $J = 1,3$ Hz, 1H), 4,77 (d, $J = 0,4$ Hz, 1H), 2,70-2,64 (m, 1H), 2,46 (dd, $J = 7,9, 2,6$ Hz, 1H), 2,44 (dd, $J = 7,9, 2,6$ Hz, 1H), 2,39 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,13 (s, 3H), 1,75-1,68 (m, 1H), 1,63 (br, s, 3H), 1,62-1,56 (m, 1H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 150 MHz) :** δ 208,3, 201,8, 145,1, 113,3, 47,5, 40,9, 40,8, 30,1, 26,4, 18,4.



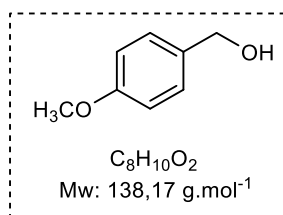
6-oxo-6-phénylhexanal (CA2)

Dans un ballon à fond rond muni d'un agitateur magnétique, 1-phényl-1-cyclohexène 20 mmol, (1 équiv, 3,18 mL) est solubilisé dans du chlorure de méthylène sec et ramené à 0 °C avec de l'eau glacé. De l'acide 3-chloroperbenzoïque (mCPBA) (50 % wt) (22 mmol, 1 équiv, 7,6 g) est ajouté par portion pendant 10 mn. Le mélange est agité pendant 1 h à 0 °C, et ensuite hydrolysé dans une solution aqueuse de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) saturé (20 mL). La phase organique est séparée et la phase aqueuse est lavée deux fois avec du dichlorométhane (2 × 20 mL). Les phases organiques sont combinées et séchées avec du MgSO₄ puis filtrées et concentrées. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec un éluant Pentane/Et₂O 95/5. L'époxyde obtenu est ensuite solubilisé dans un mélange THF/H₂O (20 mL, 1/1). Le périodate de sodium (NaIO₄) (30 mmol, 1,5 équiv, 6,41 g) est ajouté et laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le mélange est extrait avec du dichlorométhane (3 × 20 mL) et les phases organiques sont lavés avec une solution aqueuse de Na₂SO₄. Le brut est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec un éluant pentane/Et₂O 9/1 et le produit pur 6-oxo-6-phénylhexanal (CA2) est obtenu sous forme d'un solide blanc (1,81 g, 48 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 9,78 (s, 1H), 7,94 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,56 (t, *J* = 6,7 Hz, 1H), 7,46 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 3,00 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H), 2,51 (t, *J* = 6,7 Hz, 1H), 2,42 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 1,81-1,72 (m, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 150 MHz) :** δ 199,9, 179,2, 136,9, 133,1, 128,6 (2C), 128,1 (2C), 38,1, 33,8, 24,3, 23,6 ppm.

- **Réduction des aldéhydes par transfert d'hydrogène dans l'éthanol.**

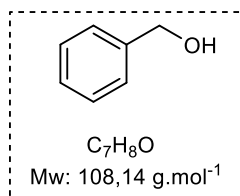
Procédure générale J: Dans un tube de Schlenk flammé séché sous argon, le formiate de potassium (2,5 mmol) et l'aldéhyde correspondant (0,5 mmol) ont été ajoutés dans de l'éthanol (1 ml) suivi de l'addition du complexe de fer (2 % molaire) et le *N*-oxyde de triméthylamine (2,5 % mol). Le mélange a été agité et chauffé à 45 - 60 °C pendant 24 h. Après refroidissement à température ambiante, la solution résultante a été versée dans une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium et extraite trois fois avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique a été séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide pour donner le produit brut.



(4-méthoxyphényl)méthanol [206] (**11a**)

En suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 4'-méthoxybenzaldéhyde (61 μ L, 0,5 mmol), du formiate de potassium (170 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 45 °C. L'alcool **11a** est obtenu sous forme d'huile incolore (68 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2].

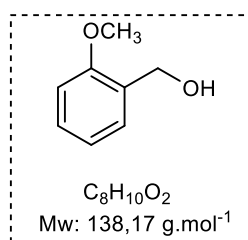
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,30 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,90 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 4,62 (s, 2H), 3,81 (s, 3H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz):** δ 159,2, 133,1, 128,7, 114,0, 65,1, 55,3 ppm.



Benzyl alcool [206] (**11b**)

En suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 4'-méthoxybenzaldéhyde (61 μ L, 0,5 mmol), du formiate de potassium (170 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 45 °C. L'alcool **11b** est obtenu sous forme d'huile incolore (53 mg, 98 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane / AcOEt [8/2].

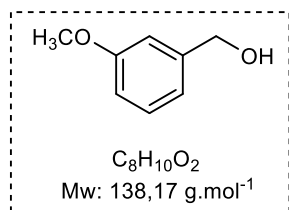
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,37 (d, $J = 4,4$ Hz, 4H), 7,33-7,29 (m, 1H), 4,70 (s, 2H), 1,70 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 140,9, 128,6, 127,7, 127,0, 65,4 ppm.



(2-méthoxyphényl)méthanol [228] (**11c**)

En suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 2-méthoxybenzaldéhyde (68 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 45 °C. L'alcool **11c** est obtenu sous forme d'huile incolore (68 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: pentane / AcOEt [9/1] puis [7/3].

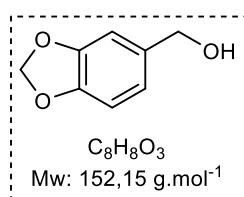
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,30-7,26 (m, 2H), 6,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 6,90 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 4,69 (d, *J* = 5,0 Hz, 2H), 3,88 (s, 3H), 2,30 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 157,5, 129,0, 128,8, 120,7, 110,2, 62,3, 55,3 ppm.



(3-méthoxyphényl)méthanol [228] (11d)

En suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir du 3-méthoxybenzaldéhyde (61 µL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11d** est obtenu sous forme d'huile incolore (68 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [9/1].

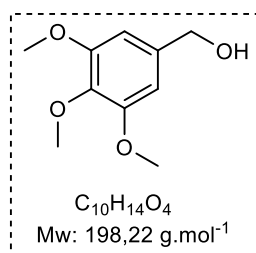
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,29 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H), 6,94 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H), 6,84 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 4,68 (s, 2H), 3,82 (s, 3H), 1,66 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 159,9, 142,5, 129,6, 119,1, 113,3, 112,3, 65,3, 55,3 ppm.



Pipéronyl alcool [229] (11e)

En suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir du pipéronal (75 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 45 °C. L'alcool **11e** est obtenu sous forme d'un solide blanc (75 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2]).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 6,88 (s, 1H), 6,80 (q, *J* = 7,9 Hz, 2H), 5,96 (s, 2H), 4,59 (s, 2H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 147,9, 147,1, 134,9, 120,5, 108,2, 107,9, 101,0, 65,3 ppm.

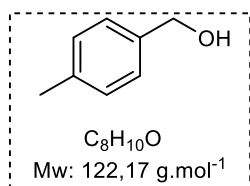


(3,4,5-triméthoxyphényl)méthanol [230] (11f)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir du (3,4,5-triméthoxy)benzaldéhyde (98 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 45 °C. L'alcool **11f** est obtenu sous forme d'huile

incolore épaisse (98 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2]).

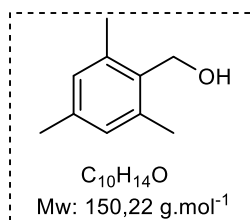
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 6,60 (s, 2H), 4,64 (s, 2H), 3,87 (s, 6H), 3,84 (s, 3H), 1,72 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 153,4, 137,3, 136,6, 103,8, 65,6, 60,9, 56,1 ppm.



***p*-tolylméthanol [228] (11g)**

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 4-méthylbenzaldéhyde (59 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11g** est obtenu sous forme de solide blanc (60 mg, 98 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice (éluant: Pentane/AcOEt [8/2]).

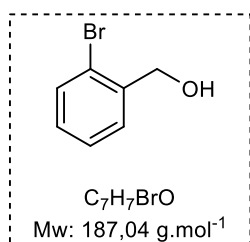
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,19 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,10 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 4,58 (s, 2H), 2,28 (s, 3H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 137,9, 137,4, 129,3, 127,1, 65,3, 21,2 ppm.



(2,4,6-triméthylphényl)méthanol [211] (11h)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de (2,4,6-triméthyl)benzaldéhyde (74 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11h** est obtenu sous forme de solide blanc (74 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 6,87 (s, 2H), 4,71 (s, 2H), 2,40 (s, 6H), 2,27 (s, 3H), 1,18 (s, 1H) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz):** δ 137,8, 137,3, 133,7, 129,2, 59,2, 21,0, 19,4 ppm.



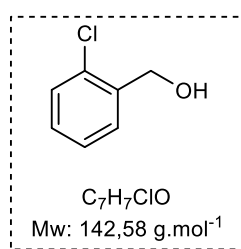
(2-bromophényl)méthanol [231] (11i)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 2-bromobenzaldéhyde (58 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (170 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg,

0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11i** est obtenu sous forme de poudre blanche (70 mg, 75 %) après purification par flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3]).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,55 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,48 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,34 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,17 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 4,76 (d, *J* = 5,8 Hz, 2H), 1,97 (t, *J* = 5,8 Hz, 1H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 139,7, 132,6, 129,2, 128,9, 127,7, 122,6, 65,1 ppm.

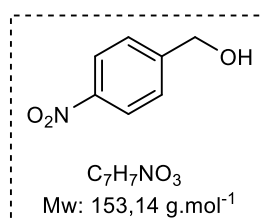


(4-chlorophényl)méthanol [231] (**11j**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 2-chlorobenzaldéhyde (56 µL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11j** est obtenu sous forme de poudre blanche (93 mg, 99 %) après purification par flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,48 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,37 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,29 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,24 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 4,79 (d, *J* = 6,2 Hz, 2H), 1,93 (t, *J* = 6,2 Hz, 1H) ppm.

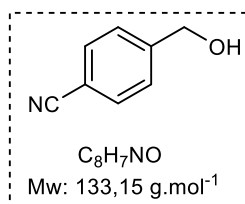
¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 138,2, 132,8, 129,4, 128,9, 128,8, 127,1, 62,9 ppm.



(4-nitrophényl)méthanol [231] (**11k**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 4-nitrobenzaldéhyde (75 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 45 °C. L'alcool **11k** est obtenu sous forme de poudre jaune (75 mg, 98 %) après purification par flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

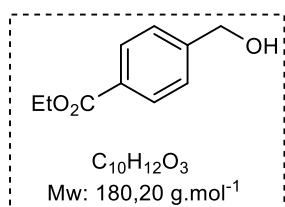
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 8,22 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,54 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 4,84 (d, *J* = 5,6 Hz, 2H), 1,91 (t, *J* = 5,6 Hz, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 148,1, 147,3, 127,0, 123,8, 64,1 ppm.



(4-cyanophényl)méthanol [211] (**11l**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 4-cyanobenzaldéhyde (65 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 45 °C. L'alcool **11l** est obtenu sous forme de poudre blanche (65 mg, 98 %) après purification par flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

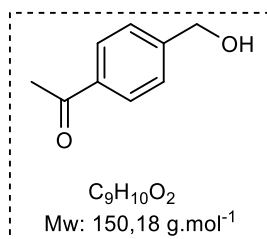
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,65 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 7,48 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 4,79 (d, *J* = 3,3 Hz, 2H), 1,94 (s, 1H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 146,1, 132,4, 127,0, 118,9, 111,2, 64,3 ppm.



Ethyl 4-(hydroxyméthyl)benzoate [232] (**11m**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de méthyl 4-formylbenzoate (82 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11m** est obtenu sous forme d'huile incolore (88 mg, 98 %) après purification par flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/Et₂O [1/1].

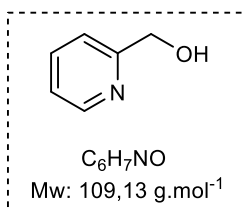
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 8,04 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 7,43 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 4,78 (d, *J* = 4,7 Hz, 2H), 4,38 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,81 (t, *J* = 5,2 Hz, 1H), 1,40 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 166,5, 145,8, 129,8, 129,7, 126,5, 64,8, 61,0, 14,4 ppm.



1-(4-(hydroxyméthyl)phényl)éthan-1-one [206] (**11n**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de (4-acétyl)benzaldéhyde (73 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11n** est obtenu sous forme de solide blanc (73 mg, 97 %) après purification par flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [1/1].

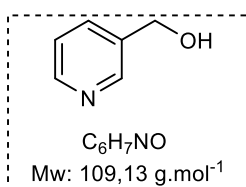
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,96 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,46 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 4,78 (s, 2H), 2,61 (s, 3H), 1,84 (s, 1H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 197,9, 146,2, 136,4, 128,7, 126,6, 64,7, 26,7 ppm.



Pyridin-2-ylméthanol [233] (**11o**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 2-pyridinecarboxaldéhyde (48 μ L, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11o** est obtenu sous forme d'huile incolore (48 mg, 88 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: AcOEt puis AcOEt/MeOH [95/5].

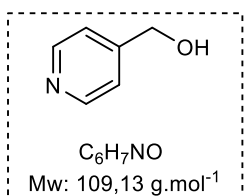
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 8,55 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H), 7,68 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,25 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,20 (t, $J = 4,7$ Hz, 1H), 4,76 (s, 2H), 3,95 (s, 1H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 159,0, 148,5, 136,7, 122,4, 120,5, 64,1 ppm.



Pyridin-3-ylméthanol [231] (**11p**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 3-pyridinecarboxaldéhyde (47 μ L, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (9 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11p** est obtenu sous forme d'huile incolore (40 mg, 73 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: AcOEt à AcOEt/MeOH [95/5].

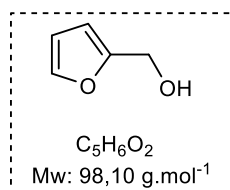
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 8,55 (s, 1H), 8,50 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H), 7,73 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,29 (dd, $J = 7,5, 5,0$ Hz, 1H), 4,73 (s, 2H) (OH signal non observé) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 148,8, 148,4, 136,4, 134,9, 123,6, 62,6 ppm.



Pyridin-4-ylméthanol [234] (**11q**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 4-pyridinecarboxaldéhyde (47 μ L, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11q** est obtenu sous forme de poudre blanche (36 mg, 66 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: AcOEt à AcOEt/MeOH [9/1].

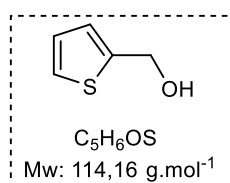
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 8,49 (d, *J* = 4,8 Hz, 2H), 7,29 (d, *J* = 4,8 Hz, 2H), 4,74 (s, 2H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 150,8, 149,5, 121,2, 63,1 ppm.



Thiophèn-2-ylméthanol [206] (**11r**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de furfural (41 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11r** est obtenu sous forme d'huile jaune (48 mg, 98 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

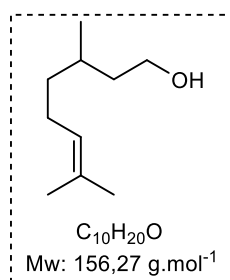
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,40 (dd, *J* = 1,9, 0,8 Hz, 1H), 6,34 (dd, *J* = 3,2, 1,9 Hz, 1H), 6,30 (d, *J* = 3,2 Hz, 1H), 4,61 (s, 2H), 1,76 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 153,9, 142,6, 110,4, 107,8, 57,5 ppm.



Thiophèn-2-ylméthanol [206] (**11s**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 2-thiophènecarboxaldéhyde (47 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11s** est obtenu sous forme d'huile incolore (56 mg, 98 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,29 (d, *J* = 5,0 Hz, 1H), 7,02 (s, 1H), 6,98 (t, *J* = 4,0 Hz, 1H), 4,84 (s, 2H), 1,83 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 144,0, 126,9, 125,7, 125,5, 60,1 ppm.

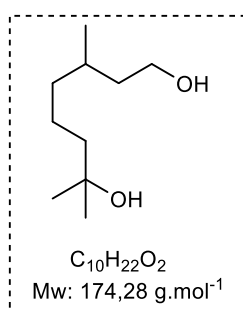


Citronellol [149] (**11t**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir du citronellal (90 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à

60 °C. L'alcool **11t** est obtenu sous forme d'huile incolore (77 mg, 99 %) sans purification.

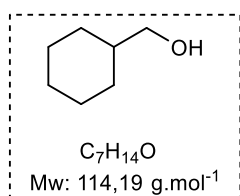
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 5.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 3.67-3.55 (m, 2H), 2.00-1.82 (m, 2H), 1.62 (s, 3H), 1.60-1.45 (m, 5H), 1.38-1.22 (m, 2H), 1.19-1.06 (m, 2H), 0.90 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 131.3, 124.7, 61.2, 39.9, 37.2, 29.2, 25.7, 25.5, 19.5, 17.7 ppm.



3,7-diméthyl-octane-1,7-diol [235] (**11u**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de 7-hydroxycitronellal (93 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. Le diol **11u** est obtenu sous forme d'huile incolore épaisse (86 mg, 99 %) sans purification.

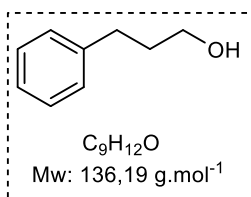
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 3,73-3,64 (m, 2H), 1,64-1,57 (m, 2H), 1,44-1,31 (m, 8H), 1,21 (s, 6H), 1,17-1,13 (m, 1H), 0,90 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 71,1, 61,2, 44,1, 39,9, 37,6, 29,5, 29,4, 29,2, 21,7, 19,6 ppm.



Cyclohexylméthanol [228] (**11v**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de cyclohexane carboxaldéhyde (60 μL, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11v** est obtenu sous forme d'huile jaune claire (55 mg, 97 %) sans purification.

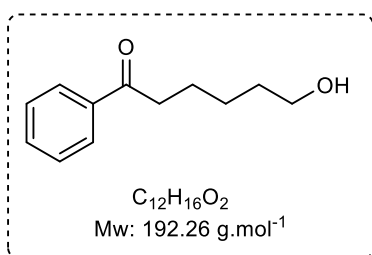
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 3,44 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H), 1,76-1,72 (m, 4H), 1,69-1,66 (m, 1H), 1,51-1,43 (m, 1H), 1,27-1,14 (m, 3H), 0,97-0,88 (m, 2H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) :** δ 68,8, 40,5, 29,6, 26,6, 25,8 ppm.



3-phénylpropan-1-ol [230] (**11w**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de hydrocinnamaldéhyde (66 μ L, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) à 60 °C. L'alcool **11w** est obtenu sous forme d'huile incolore (67 mg, 99 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [9/1] à [7/3]).

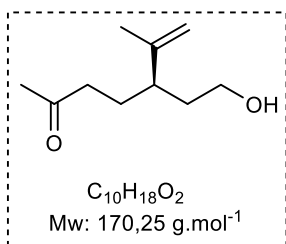
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,31-7,28 (m, 2H), 7,22-7,18 (m, 3H), 3,69 (*app t*, $J = 6.1$ Hz, 2H), 2,72 (*app t*, $J = 6,1$ Hz, 2H), 1,93-1,88 (m, 2H), 1,25 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz)** : δ 141,8, 128,5, 128,4, 125,9, 62,3, 34,2, 32,1 ppm.



6-hydroxy-1-phenylhex-1-one (**11x**)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de cétoaldéhyde **CA2** (95 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol). L'alcool **11x** est obtenu sous forme d'huile jaune (40 mg, 42 %) après purification par flash sur colonne chromatographique sur gel de silice avec un éluant : Pentane/AcOEt [8/2].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,97 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,55 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7,45 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3,66 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 2,99 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,77 (quint, $J = 7,5$ Hz, 2H), 1,62 (quint, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,46 (quint, $J = 7,5$ Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 150 MHz)** : δ 200,4, 137,0, 133,0, 128,6 (2C), 128,1 (2C), 62,7, 38,5, 32,5, 25,5, 23,9 ppm. **IR (neat)** : ν 3376, 2934, 2864, 1679, 1597, 1580, 1448, 1406, 1359, 1272, 1221, 1180, 1051, 1002, 750, 689, 656, 568 cm⁻¹. **HRMS** pour C₁₂H₁₇O₂ [M+H]⁺ : m/z calc. : 193,1229. Trouvée : 193,1232.



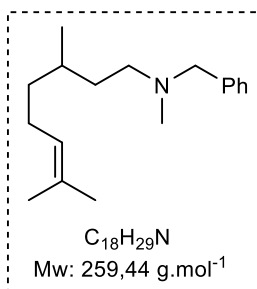
(R)-5-(2-hydroxyéthyl)-6-méthylhept-6-èn-2-one [236] (11y)

Suivant la procédure générale J, la réaction est réalisée à partir de cétoaldéhyde **CA1** (84 mg, 0,5 mmol), de formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol) et Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol). L'alcool **11y** est obtenu sous forme d'huile incolore (78 mg, 92 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3] à [1/1]).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 4,80 (s, 1H), 4,74 (s, 1H), 3,64-3,58 (m, 2H), 2,36 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,22-2,17 (m, 1H), 2,12 (s, 3H), 1,70-1,55 (m, 7H), 1,46 (s, 1H) ppm.
¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz) : δ 209,1, 146,7, 112,9, 61,3, 43,6, 41,4, 36,1, 30,1, 26,6, 17,5 ppm.

- **Amination réductrice par transfert d'hydrogène dans l'éthanol.**

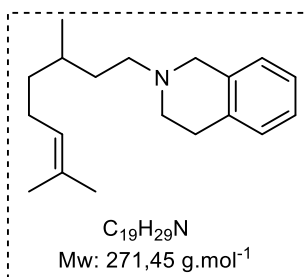
Procédure générale K : Dans un tube de Schlenk séché à la flamme sous atmosphère d'argon contenant une barre d'agitation, on a chargé l'aldéhyde (1 équivalent), l'amine (2 équivalents), le formiate de potassium (6,5 équivalents), le complexe de fer (2 mol%) et le N-oxyde de triméthylamine (2,5 mol%) ont été additionnés dans l'éthanol (1 ml). Le mélange réactionnel a été chauffé à 80 °C pendant 48 h. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel a été hydrolysé avec une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ et la phase organique a été extraite deux fois avec de l'acétate d'éthyle (AcOEt) et lavée avec de l'eau. Les phases organiques combinées ont été séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite pour donner le produit brut qui a été purifié par Chromatographie sur colonne de gel de silice.



***N*-benzyl-*N*,3,7-triméthyl-oct-6-èn-1-amine [144] (**12a**)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du citronellal (91 µL, 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 µL, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 16 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12a** est obtenue (95 mg, 73 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: CH₂Cl₂ /MeOH [99/1].

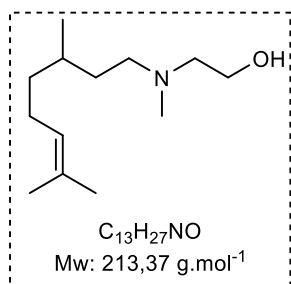
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) : δ 7,31 (d, *J* = 4,4 Hz, 4H), 7,26-7,22 (m, 1H), 5,09 (t, *J* = 7,1 Hz, 1H), 3,48 (q, *J* = 13,0 Hz, 2H), 2,39 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,04-1,90 (m, 2H), 1,68 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,58-1,55 (m, 1H), 1,50-1,46 (m, 1H), 1,34-1,29 (m, 2H), 1,19-1,11 (m, 1H), 0,87 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 139,3, 131,1, 129,1, 128,2, 126,9, 124,9, 62,4, 55,6, 42,3, 37,3, 34,4, 30,9, 25,8, 25,5, 19,7, 17,7 ppm.



2-(3,7-diméthyl-oct-6-èn-1-yl)-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline [147] (12b**)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du citronellal (91 µL, 0,5 mmol), 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (125 µL, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 16 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12b** est obtenue (88 mg, 65 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane /AcOEt [95/5] à [90/10].

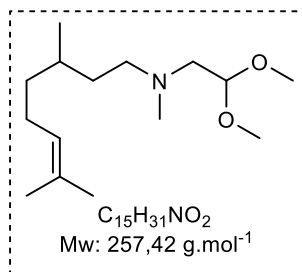
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,12-7,08 (m, 3H), 7,03-7,01 (m, 1H), 5,11 (t, *J* = 7,1 Hz, 1H), 3,62 (s, 2H), 2,91 (t, *J* = 5,9 Hz, 2H), 2,73 (td, *J* = 6,0, 3,0 Hz, 2H), 2,52 (dt, *J* = 9,5, 5,6 Hz, 2H), 2,06-1,93 (m, 2H), 1,69 (s, 3H), 1,67-1,63 (m, 1H), 1,61 (s, 3H), 1,55-1,48 (m, 1H), 1,45-1,33 (m, 2H), 1,27-1,13 (m, 1H), 0,93 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 125MHz)** : δ 135,0, 134,4, 131,2, 128,7, 126,6, 126,1, 125,6, 124,9, 56,6, 56,4, 51,1, 37,3, 34,3, 31,2, 29,2, 25,7, 25,5, 19,8, 17,7 ppm.



2-(*N*-méthyl-*N*-3,7-diméthyl-oct-6-ényl)amino)éthanol (**12c**)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du citronellal (91 μ L, 0,5 mmol), *N*-méthyléthanolamine (61,2 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile incolore correspondant à l'amine **12c** est obtenue (85 mg, 80 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: CH₂Cl₂/MeOH [90/10] à [70/30].

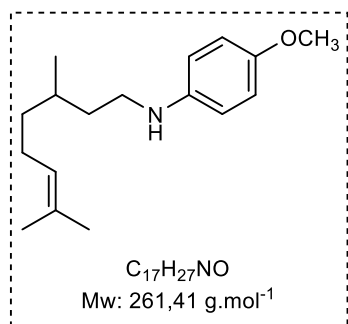
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 5,08 (t, J = 7 Hz, 1H), 3,64 (t, J = 5,2 Hz, 2H), 2,61 (t, J = 5,2 Hz, 2H), 2,53-2,50 (m, 2H), 2,33 (s, 3H), 2,04-1,90 (m, 2H), 1,68 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,58-1,51 (m, 1H), 1,50-1,42 (m, 1H), 1,37-1,29 (m, 2H), 1,28-1,25 (m, 1H), 1,20-1,13 (m, 1H), 0,89 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 150 MHz)** : δ 131,4, 124,6, 59,0, 58,0, 55,8, 41,5, 37,1, 33,7, 30,6, 25,7, 25,6, 19,6, 17,7 ppm. **IR (neat)** ν 3353, 2922, 2853, 2799, 1455, 1376, 1042, 937, 878, 821. **HRMS** pour C₁₃H₂₈NO [M+H]⁺: m/z calc.: 214,2171; trouvée : 214,2168.



(2,2-diméthoxyéthyl)(3,7-diméthyl-oct-6-én-1-yl)méthylamine (**12d**)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du citronellal (91 μ L, 0,5 mmol), *N*-méthylaminoacétaldéhyde diméthyl acétal (99,3 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile incolore correspondant à l'amine **12d** est obtenue (85 mg, 80 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/Et₂O [90/10] à [70/30].

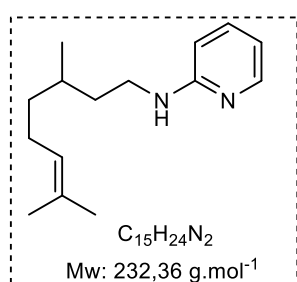
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 5,09 (t, J = 7 Hz, 1H), 4,49 (t, J = 5 Hz, 1H), 3,36 (s, 6H), 2,54-2,47 (m, 2H), 2,46-2,39 (m, 2H), 2,29 (s, 3H), 2,04-1,88 (m, 2H), 1,67 (s, 3H), 1,59 (s, 3H), 1,56-1,48 (m, 1H), 1,46-1,38 (m, 1H), 1,36-1,25 (m, 2H), 1,19-1,12 (m, 1H), 0,88 (d, J = 6,6 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 131,1, 124,9, 102,8, 58,9, 56,6, 53,3 (2C), 43,3, 37,3, 34,0, 30,9, 25,7, 25,5, 19,7, 17,7 ppm.



N-(3,7-diméthyl-oct-6-èn-1-yl)-4-méthoxyaniline [147] (**12e**)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du citronellal (91 μ L, 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 16 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12e** est obtenue (101 mg, 77 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10]).

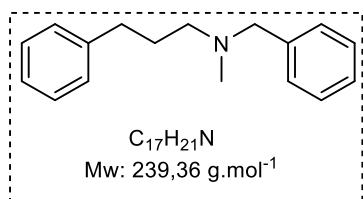
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 6,78 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 6,58 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 5,10 (t, J = 6,6 Hz, 1H), 3,75 (s, 3H), 3,37 (s, 1H), 3,13-3,05 (m, 2H), 2,05-1,93 (m, 2H), 1,69 (s, 3H), 1,67-1,54 (m, 5H), 1,46-1,34 (m, 2H), 1,26-1,17 (m, 1H), 0,94 (d, J = 6,5 Hz, 3H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 152,0, 142,8, 131,3, 124,7, 114,9, 114,1, 55,9, 43,1, 37,1, 36,9, 30,5, 25,7, 25,5, 19,6, 17,7 ppm.



N-(3,7-diméthyl-oct-6-èn-1-yl)pyridin-2-amine (**12f**)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du citronellal (91 μ L, 0,5 mmol), 2-aminopyridine (94 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12f** est obtenue (95 mg, 82 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: CH₂Cl₂/MeOH [95/5]).

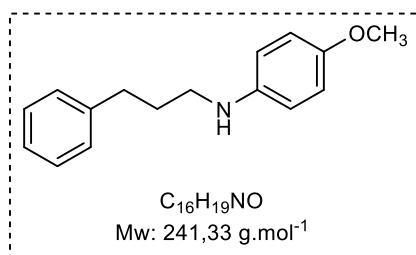
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,05 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,42 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 6,64 (t, J = 6,1 Hz, 1H), 6,50 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 5,09 (t, J = 6,8 Hz, 1H), 4,44 (s,br, 1H(NH)), 3,72-3,63 (m, 2H), 2,04-1,91 (m, 2H), 1,68 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,58-1,53 (m, 1H), 1,41-1,30 (m, 2H), 1,26-1,24 (m, 1H), 1,20-1,13 (m, 1H), 0,90 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 150 MHz)**: δ 158,4, 148,1, 137,8, 131,3, 124,7, 114,1, 108,6, 61,2, 40,0, 37,2, 29,2, 25,7, 25,5, 19,5, 17,7 ppm. **IR (neat)**: ν 3340, 3210, 2960, 2915, 2856, 2042, 1980, 1605, 1570, 1488, 1443, 1377, 1324, 1288, 1152, 1056, 988, 829, 770, 736, 700, 521. **HRMS** pour C₁₅H₂₅N₂ [M+H]⁺ : m/z calc. : 233,2018. Trouvée : 233,2016.



***N*-benzyl-*N*-méthyl-3-phénylpropan-1-amine [147] (**12g**)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du hydrocinnamaldéhyde (66 μ L, 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3.25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12g** est obtenue (44 mg, 37 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10]).

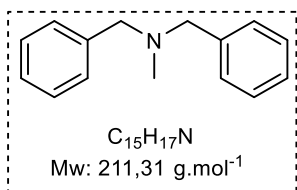
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,24 (d, $J = 4,2$ Hz, 3H), 7,19 (m, 4H), 7,10 (d, $J = 7,2$ Hz, 3H), 3,41 (s, 2H), 2,57 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 2,35 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 2,12 (s, 3H), 1,77 (quint, $J = 7,8$ Hz, 2H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 142,5, 139,3, 129,2, 129,1, 128,5, 128,4, 128,3, 128,2, 126,9, 125,7, 62,3, 56,9, 42,2, 33,6, 29,2 ppm.



4-méthoxy-*N*-(3-phénylpropyl)aniline [237] (12h**)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du hydrocinnamaldéhyde (66 μ L, 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3.25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12h** est obtenue (115 mg, 95 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

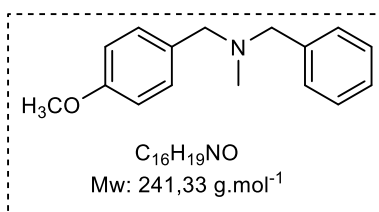
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,30 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,22 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H), 6,79 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,56 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 3,76 (s, 3H), 3,12 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,74 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 1,95 (quint., $J = 7,1$ Hz, 2H). (NH signal non observé) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 152,0, 142,7, 141,8, 128,5, 128,4, 125,9, 114,9, 114,1, 55,9, 44,5, 33,5, 31,2 ppm. HRMS (m/z) : [M+H]⁺ calculée pour C₁₆H₂₀NO : 242,1545 ; trouvée : 242,1546.



***N*-benzyl-*N*-méthyl-1-phénylméthanamine [238](12i)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir du benzaldéhyde (51 μ L, 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12i** est obtenue (97 mg, 92 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: pentane/AcOEt [97/3] à [95/5].

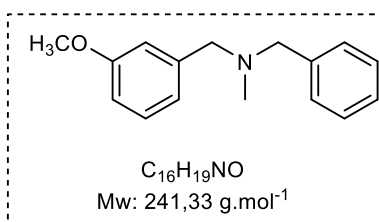
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,37 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,32 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,25 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3,53 (s, 4H), 2,19 (s, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 139,4, 128,9, 128,2, 126,9, 61,9, 42,3 ppm.



***N*-benzyl-1-(4-méthoxyphényl)-*N*-méthylméthanamine [238] (12j)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de *p*-anisaldéhyde (61 μ L, 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12j** est obtenue (116 mg, 96 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,28-7,15 (m, 7H), 6,80 (t, $J = 5,7$ Hz, 2H), 3,73 (s, 3H), 3,42 (s, 2H), 3,39 (s, 2H), 2,09 (s, 3H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 158,7, 139,4, 131,4, 130,1, 128,9, 128,2, 126,9, 113,6, 61,7, 61,3, 55,3, 42,1 ppm.

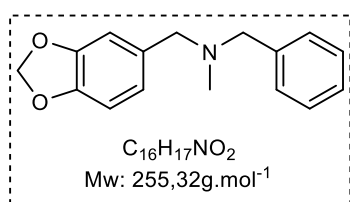


***N*-benzyl-1-(3-méthoxyphényl)-*N*-méthylméthanamine [147] (12k)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de *m*-anisaldéhyde (61 μ L, 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 24 h à 80 °C. Une huile

jaune correspondant à l'amine **12k** est obtenue (75 mg, 62 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

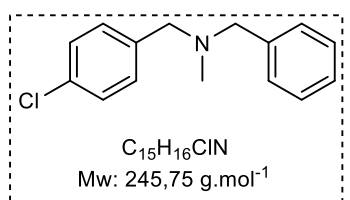
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,29 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,24 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,17-7,13 (m, 2H), 6,88, (s, 1H), 6,87 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,71 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,44 (s, 2H), 3,42 (s, 2H), 2,11 (s, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 159,7, 141,1, 139,4, 129,2, 128,9, 128,3, 126,9, 121,3, 114,4, 112,5, 61,9, 61,9, 55,2, 42,4 ppm.



1-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)-N-benzyl-N-méthylméthanamine [239] (12l)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de pipéronal (75 mg, 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 24 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12l** est obtenue (55 mg, 44 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,36-7,31 (m, 4H), 7,26-7,23 (m, 1H), 6,91 (s, 1H), 6,77 (q, $J = 7,9$ Hz, 2H), 5,9 (s, 2H), 3,51 (s, 2H), 3,43 (s, 2H), 2,17 (s, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 147,7, 146,5, 139,4, 133,4, 128,9, 128,3, 126,9, 121,9, 109,3, 107,9, 100,9, 61,8, 61,6, 42,1 ppm.

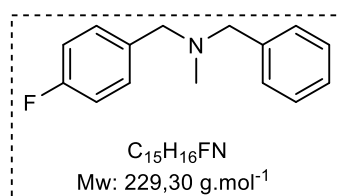


N-benzyl-1-(4-chlorophényl)-N-méthylméthanamine (12m)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de 4-chlorobenzaldéhyde (70 mg, 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12m** est obtenue (44 mg, 36 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,32-7,21 (m, 10H), 3,48 (s, 2H), 3,45 (s, 2H), 2,14 (s, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)**: δ 139,1, 137,9, 132,6, 130,2, 128,9, 128,4, 128,3, 127,1,

61,9, 61,1, 42,2 ppm. **IR (neat):** ν 3028, 2924, 2840, 2786, 1598, 1490, 1452, 1406, 1364, 1284, 1263, 1240, 1192, 1132, 1088, 1025, 1015, 979, 939, 908, 867, 838, 799, 737, 697, 671, 634, 611, 536, 488, 456 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClN}$: 246,1050 ; trouvée: 246,1052.

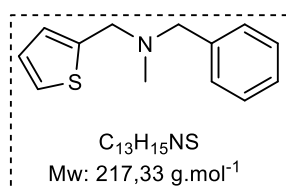


***N*-benzyl-1-(4-fluorophényl)-*N*-méthylméthanamine [147]**

(12n)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de 4-fluorobenzaldéhyde (54 μL , 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μL , 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 24 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12n** est obtenue (69 mg, 60 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) : δ 7,28-7,23 (m, 6H), 7,18-7,16 (m, 1H), 6,92 (t, $J = 8,3$ Hz, 2H), 3,43 (s, 2H), 3,40 (s, 2H), 2,09 (s, 3H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) :** δ 162,9, 161,0, 139,2, 135,1, 130,4, 130,3, 128,9, 128,3, 127,0, 115,1, 114,9, 61,9, 61,1, 42,2 ppm. **^{19}F -RMN (CDCl_3 , 470 MHz) :** δ -116,16 ppm.

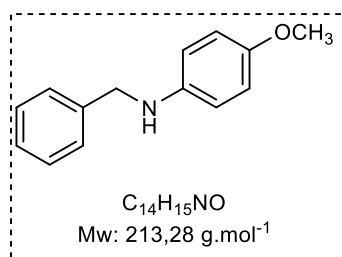


***N*-benzyl-*N*-méthyl-1-(thiophène-2-yl)méthanamine (12o)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de 2-thiophénecarboxaldéhyde (47 μL , 0,5 mmol), *N*-méthylbenzylamine (150 μL , 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile jaune correspondant à l'amine **12o** est obtenue (107 mg, 98 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) : δ 7,27 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,22 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,16-7,13 (m, 2H), 6,85-6,84 (m, 1H), 6,83 (s, 1H), 3,66 (s, 2H), 3,44 (s, 2H), 2,15 (s, 3H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) :** δ 142,9, 139,0, 128,9, 128,3, 127,0, 126,4, 125,7, 124,9, 61,1, 56,1, 42,2 ppm. **IR (neat)** ν 3027, 2924, 2837, 2785, 1495, 1452, 1418, 1366, 1340, 1277, 1253,

1222, 1168, 1130, 1075, 1023, 973, 908, 863, 820, 736, 694, 606, 502, 479 cm^{-1} . **HRMS (m/z)** : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NS}$: 218,1003 ; trouvée : 218,1009.

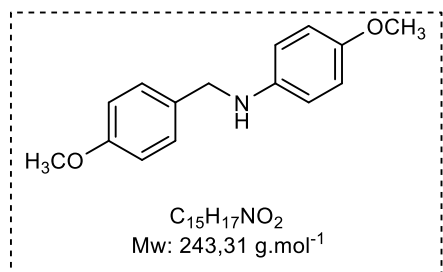


***N*-benzyl-4-méthoxyaniline [147] (12p)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de benzaldéhyde (51 μL , 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C.

Une poudre jaune correspondant à l'amine **12p** est obtenue (99 mg, 93 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

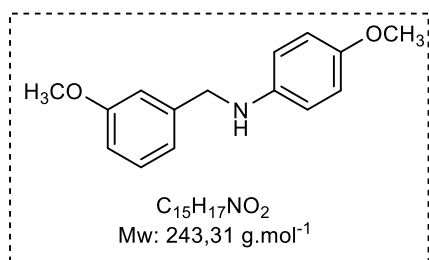
^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) : δ 7,37 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 7,34 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 7,27 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,78 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,62 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 4,29 (s, 2H), 3,75 (s, 3H) ppm (NH signal non observé). **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz)** : δ 152,3, 142,5, 139,7, 128,6, 127,6, 127,2, 114,9, 114,2, 55,9, 49,3 ppm.



4-méthoxy-*N*-(4-méthoxybenzyl)aniline [240] (12q)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de *p*-anisaldéhyde (61 μL , 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 24 h à 80 °C. Une poudre blanche correspondant à l'amine **12q** est obtenue (90 mg, 74 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10]).

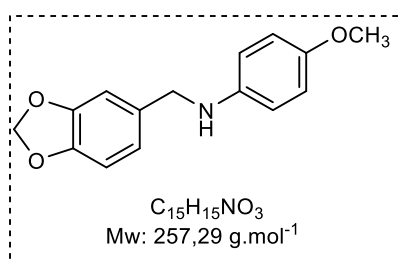
^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) : δ 7,29 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,88 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,78 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,62 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 4,21 (s, 2H), 3,80 (s, 3H), 3,74 (s, 3H) ppm (NH signal non observé). **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz)** : δ 158,9, 152,3, 131,6, 128,9, 122,1, 114,9, 114,3, 114,0, 55,9, 55,3, 48,8 ppm.



4-méthoxy-*N*-(3-méthoxybenzyl)aniline [241] (**12r**)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de *m*-anisaldéhyde (61 μ L, 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une poudre blanche correspondant à l'amine **12r** est obtenue (119 mg, 98 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10]).

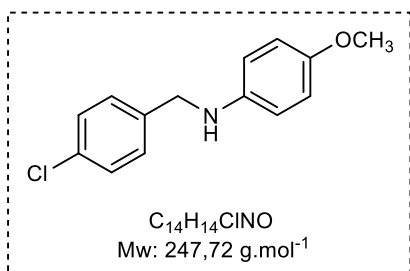
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,58 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,28 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,13 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 7,10 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 4,58 (s, 2H), 4,12 (s, 3H), 4,06 (s, 3H) ppm (NH signal non observé). ¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 159,9, 152,2, 142,4, 141,4, 129,6, 119,8, 114,9, 114,1, 113,0, 112,6, 55,8, 55,2, 49,2 ppm. HRMS (m/z): [M]⁺ calculée pour C₁₅H₁₇NO₂: 243,1259 ; trouvée: 243,1264.



N-(benzo[*d*][1,3]dioxol-5-ylmethyl)-4-méthoxyaniline (**12s**)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de pipéronal (75 mg, 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 24 h à 80 °C. Une poudre blanche correspondant à l'amine **12s** est obtenue (75 mg, 58 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

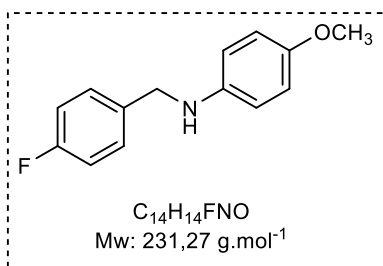
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 6,87 (s, 1H), 6,83 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,79-6,76 (m, 3H), 6,60 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 5,94 (s, 2H), 4,19 (s, 2H), 3,74 (s, 3H) ppm (NH signal non observé). ¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 152,3, 147,9, 146,7, 142,4, 133,7, 120,6, 114,9, 114,2, 108,3, 108,1, 101,0, 55,9, 49,1 ppm. IR (neat) ν 3385, 2923, 2853, 1732, 1625, 1511, 1460, 1440, 1405, 1373, 1291, 1233, 1180, 1119, 1097, 1079, 1032, 925, 879, 815, 783, 746, 612, 571, 510 cm⁻¹. HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée pour C₁₅H₁₆NO₃: 257,1052 ; trouvée: 257,1051.



***N*-(4-chlorobenzyl)-4-méthoxyaniline [147](12t)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de 4-chlorobenzaldéhyde (70 mg, 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Un solide blanc correspondant à l'amine **12t** est obtenu (64 mg, 52 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

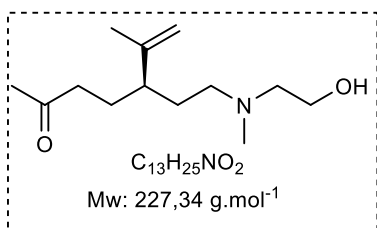
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,31 (s, 4H), 6,79 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 6,59 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 4,27 (s, 2H), 3,75 (s, 3H) ppm (NH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 152,4, 142,1, 138,3, 132,8, 128,8, 128,8, 114,9, 114,2, 55,8, 48,6 ppm.



***N*-(4-fluorobenzyl)-4-méthoxyaniline [147] (12u)**

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de 4-fluorobenzaldéhyde (54 μL, 0,5 mmol), *p*-anisidine (123 mg, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une poudre jaune correspondant à l'amine **12u** est obtenue (114 mg, 99 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

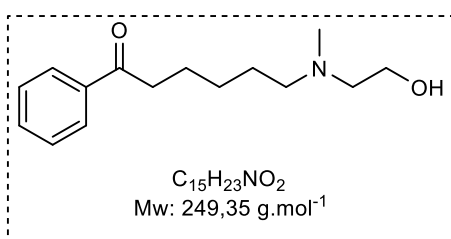
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,34 (t, *J* = 4,1 Hz, 2H), 7,03 (t, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,79 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,60 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 4,26 (s, 2H), 3,75 (s, 3H) ppm (NH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 163,0, 161,1, 152,4, 142,3, 135,4, 135,4, 129,1, 129,0, 115,5, 115,3, 114,9, 114,2, 55,8, 48,6 ppm. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 470 MHz)** : δ -115,71 ppm.



(5R)-5-{2[(2,2-diméthoxyéthyl)(méthyl)amino]éthyl}6méthylhept-6-en-2-one (12v)

Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de cétoaldéhyde **CA1** (84 mg, 0,5 mmol), *N*-méthyléthanolamine (61 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une huile incolore correspondant à l'amine **12v** est obtenue (40 mg, 35 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: $CH_2Cl_2/MeOH$ [90/10] à [70/30]).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 4,80 (s, 1H), 4,70 (s, 1H), 3,70 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 2,67-2,64 (m, 3H), 2,55-2,52 (m, 2H), 2,42 (s, 3H), 2,36 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 2,11 (s, 3H), 2,10-2,06 (m, 1H), 1,72-1,62 (m, 3H), 1,59 (s, 3H), 1,57-1,51 (m, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 150 MHz) :** δ 208,9, 145,6, 113,5, 59,4, 57,8, 55,9, 44,6, 41,6, 41,2, 30,1, 29,6, 26,7, 17,5 ppm.



6-(*N*-(2-hydroxyéthyl)-*N*-méthylamino)-1-phénylhexan-1-one (12w)

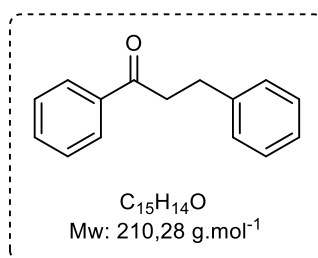
Suivant la procédure générale K, la réaction est réalisée à partir de cétoaldéhyde **CA2** (95 mg, 0,5 mmol), *N*-méthyléthanolamine (61 μ L, 1 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (273 mg, 3,25 mmol) pour 48 h à 80 °C. Une poudre blanche correspondant à l'amine **12w** est obtenue (74 mg, 59 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: $CH_2Cl_2/MeOH$ [90/10] à [70/30].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,93 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,54 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,43 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 3,73 (t, $J = 4,2$ Hz, 2H), 2,97 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 2,78 (t, $J = 5,0$ Hz, 2H), 2,68 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 2,47 (s, 3H), 1,75 (quint, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,66 (quint, $J = 6,7$ Hz, 2H), 1,41 (quint, $J = 7,0$ Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125MHz):** δ 199,1, 135,9, 132,0, 127,6 (2C), 127,0 (2C), 58,1, 56,5, 56,4, 40,4, 37,2, 25,6, 24,7, 22,7 ppm. **IR (neat):** ν 3322, 2970, 2954, 2900, 2851, 2684, 2638, 1738, 1673, 1597, 1580, 1465, 1451, 1409, 1376, 1351, 1323, 1250, 1230, 1206, 1180, 1134, 1101, 1058, 1009, 1001, 975, 955, 940, 864, 771, 751, 724, 695,

655, 617, 574, 542, 525 cm^{-1} . **HRMS** pour $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calculée: 250,1807; trouvée: 250,1807.

- **Réduction des cétones α, β -insaturées par transfert d'hydrogène dans l'éthanol.**

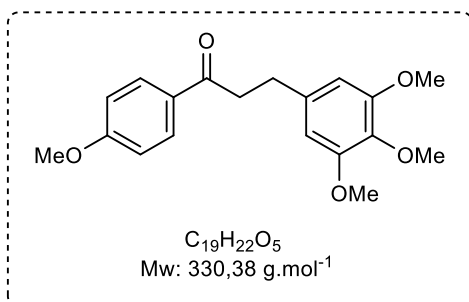
Procédure générale L: Dans un tube de Schlenk sec sous atmosphère d'argon contenant un barreau aimanté a été chargé une cétone α, β -insaturée (1 équiv.), le formiate de potassium (5 équiv.), le complexe de fer **Fe20** (2 mol%) et le *N*-oxide triméthylamine (2,5 mol%) dans l'éthanol (2 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 45 °C pour 24 h. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel a été neutralisé avec une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , la phase organique a été extraite deux fois avec de l'AcOEt et lavée avec de l'eau. Les phases organiques sont combinées et séchées avec du MgSO_4 et concentrées sous pression réduite pour obtenir le produit brut qui a été purifié par colonne chromatographique de gel de silice.



1,3-diphényl-1-propanone [214] (13a**)**

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir de chalcone (107 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13a** (99 mg, 94 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) : δ 7,95 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,56 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,46 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,30 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,27-7,20 (m, 5H), 3,31 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 3,08 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) :** δ 199,3, 141,3, 136,9, 133,1, 128,6 (2C), 128,5 (2C), 128,4 (2C), 128,1 (2C), 126,2, 40,5, 30,2 ppm.

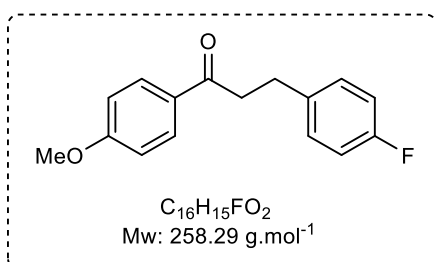


1-(4-Méthoxyphényl)-3-(3,4,5-triméthoxyphényl)-1-propanone [214] (13b)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (164 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C.

Une poudre blanche correspondant à la cétone **13b** (161 mg, 98 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,93 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 6,92 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 6,45 (s, 2H), 3,85 (s, 3H), 3,83 (s, 6H), 3,81 (s, 3H), 3,23 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,99 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) :** δ 197,8, 163,5, 153,2 (2C), 137,3, 136,3, 130,3 (2C), 130, 113,8 (2C), 105,3 (2C), 60,9, 56,1 (2C), 55,5, 40,3, 30,8 ppm.

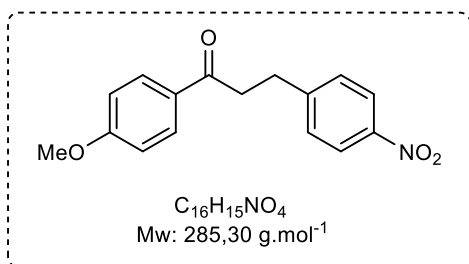


3-(4-fluorophényl)-1-(4-méthoxyphényl)propan-1-one [214] (13c)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (128 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (252 mg, 3 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13c** (109 mg, 85 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

de potassium (252 mg, 3 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13c** (109 mg, 85 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

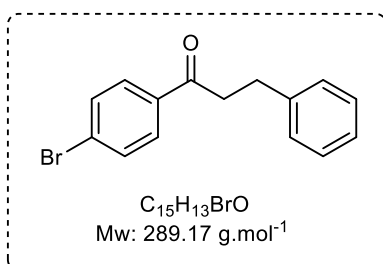
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,93 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,20 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H), 6,97 (t, *J* = 8,5 Hz, 2H), 6,92 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 3,86 (s, 3H), 3,22 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 3,03 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) :** δ 197,6, 163,5, 162,4 (d, *J*_{C-F} = 243,8 Hz), 137,1 (d, *J*_{C-F} = 3,1 Hz), 130,3 (2C), 129,9, 129,8 (d, *J*_{C-F} = 7,8 Hz, 2C), 115,2 (d, *J*_{C-F} = 21,1 Hz, 2C), 113,8 (2C), 55,5, 40,1, 29,5 ppm. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 470 MHz) :** δ – 117,4 ppm.



1-(4-méthoxyphényl)-3-(4-nitrophényl)propan-1-one (**13d**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (143 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13d** (86 mg, 60 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

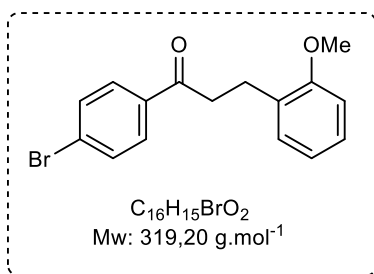
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 8,15 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 7,93 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H), 7,42 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 6,93 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 3,87 (s, 3H), 3,30 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H), 3,17 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 196,7, 163,7, 149,4, 146,5, 130,3 (2C), 129,6, 129,4 (2C), 123,8 (2C), 113,9 (2C), 55,5, 39,1, 29,9 ppm.



1-(4-bromophényl)-3-phénylpropan-1-one [224] (**13e**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (144 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13e** (92 mg, 64 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,71 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,48 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,20 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,15-7,09 (m, 3H), 3,16 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,9 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 198,2, 141,1, 135,6, 132 (2C), 129,6 (2C), 128,6 (2C), 128,5 (2C), 128,3, 126,3, 40,5, 30,1 ppm. HRMS (*m/z*) : [M+H]⁺ calculée pour C₁₅H₁₄O⁷⁹Br: 289,0228; trouvée: 289,0230. IR (neat) : ν 3025, 2924, 1681, 1603, 1581, 1494, 1452, 1394, 1359, 1329, 1289, 1202, 1179, 1101, 1071, 1054, 1028, 1008, 976, 844, 829, 778, 743, 698, 627, 557, 521 cm⁻¹.



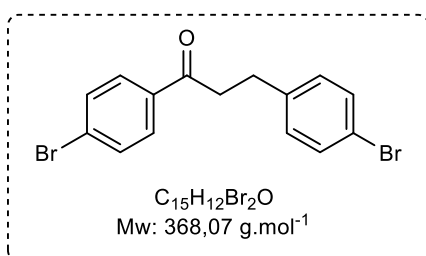
1-(4-Bromophényl)-3-(2-méthoxyphényl)-1-propanone

[214] (**13f**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (159 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13f** (123 mg, 77 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,84 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,58 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,24-7,19 (m, 2H), 6,92-6,86 (m, 2H), 3,83 (s, 3H), 3,23 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 3,04 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 198,9, 157,5, 135,7, 131,9 (2C), 130,2, 129,7 (2C), 129,3, 128,1, 127,7, 120,6, 110,3, 55,2, 38,9, 25,8 ppm.



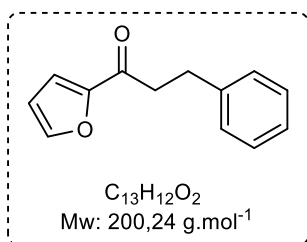
1,3-bis(4-bromophényl)propan-1-one (**13g**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (183 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13g** (145 mg, 79 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,79 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 7,59 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,40 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 7,11 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 3,23 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 3,01 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 197,8, 140, 135,4, 132 (2C), 131,6 (2C), 130,3 (2C), 129,6 (2C), 128,4, 120,0, 40,1, 29,3 ppm. **IR (neat)** ν 2922, 1740, 1682, 1584, 1486, 1447, 1396, 1360, 1290, 1267, 1199, 1178, 1102, 1068, 1008, 977, 840, 807, 771, 711, 689, 565, 523.

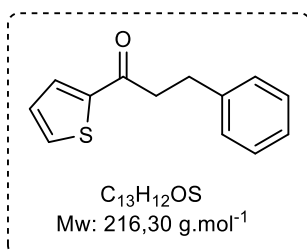
HRMS (m/z) : [M+H]⁺ calculée pour C₁₅H₁₃O⁷⁹Br₂: 366,9333; trouvée: 366,9334.



1-(2-Furanyl)-3-phényl-2-propanone [214] (**13h**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (99 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13h** (80 mg, 80 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

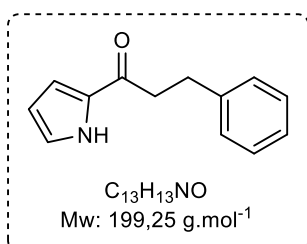
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,57 (dd, *J* = 0,8 Hz, 1H), 7,31-7,16 (m, 6H), 6,52 (dd, *J* = 1,7 Hz, 1H), 3,16 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 3,05 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 188,5, 152,7, 146,3, 141, 128,5 (2C), 128,4 (2C), 126,2, 117,1, 112,2, 40,2, 30,0 ppm.



3-Phényl-1-(2-thiényl)-2-propanone [214] (**13i**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (107 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13i** (84 mg, 78 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,69 (d, *J* = 3,8 Hz, 1H), 7,62 (d, *J* = 4,9 Hz, 1H), 7,32-7,19 (m, 5H), 7,11 (t, *J* = 3,8 Hz, 1H), 3,24 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H), 3,08 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 192,2, 144,2, 141, 133,6, 131,8, 128,6 (2C), 128,5 (2C), 128,1, 126,3, 41,2, 30,4 ppm.

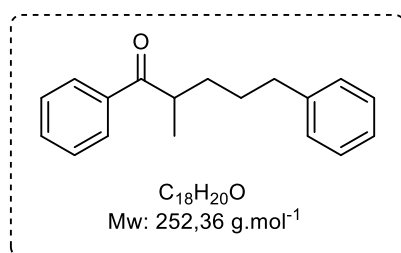


3-Phényl-1-(1H-pyrrol-2-yl)-2-propanone (**13j**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (99 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13j** (98 mg, 98 %) après

purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

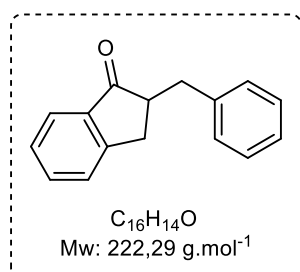
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 9,37 (s, 1H (NH)), 7,23 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 7,18-7,11 (m, 4H), 6,95 (td, *J* = 1,6, 1,3 Hz, 1H), 6,83-6,81 (m, 1H), 6,20-6,19 (m, 1H), 3,05-3,02 (m, 2H), 2,99-2,95 (m, 2H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) :** δ 189,6, 141,3, 131,8, 128,5 (2C), 128,4 (2C), 126,2, 124,4, 116, 110,7, 39,6, 30,8 ppm.



2-Méthyl-1,5-diphényl-1-pentanone[214] (**13k**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (125 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une huile incolore correspondant à la cétone **13k** (56 mg, 44 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/Et₂O [95/5].

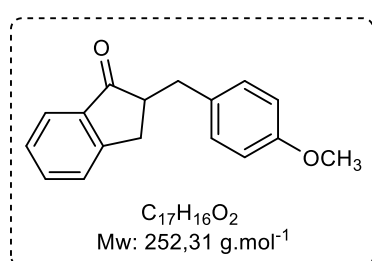
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,93 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,55 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H), 7,46 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,27-7,24 (m, 2H), 7,18-7,14 (m, 3H), 3,48 (sext., *J* = 6,8 Hz, 1H), 2,61 (ABX₂, *J*_{AB} = 12,7 Hz, *J*_{AX} = 6,0 Hz, *J*_{BX} = 6,0 Hz, 2H), 1,92-1,84 (m, 1H), 1,65 (qt, *J* = 7,8 Hz, 2H), 1,54-1,48 (m, 1H), 1,20 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) :** δ 204,4, 142,2, 136,7, 132,9, 128,7 (2C), 128,4 (2C), 128,3 (2C), 128,2 (2C), 125,8, 40,5, 36,0, 33,3, 29,2, 17,4 ppm.



2-benzyl-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (**13l**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (110 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une huile incolore correspondant à la cétone **13l** (99 mg, 89 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

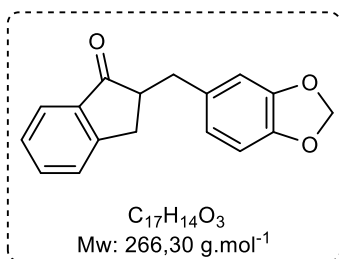
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,79 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,57 (td, *J* = 7,5, 1,1 Hz, 1H), 7,40 (dt, *J* = 7,6, 0,8 Hz, 1H), 7,37 (td, *J* = 7,8, 0,7 Hz, 1H), 7,32-7,29 (m, 2H), 7,26-7,21 (m, 3H), 3,41 (ABX, *J*_{AB} = 14,0 Hz, *J*_{AX} = 4,3 Hz, 1H), 3,17 (ABX, *J*_{AB} = 17,2 Hz, *J*_{AX} = 7,9 Hz, 1H), 3,01 (ddt, *J* = 10,4, 7,9, 4,0 Hz, 1H), 2,86 (ABX, *J*_{AB} = 17,1 Hz, *J*_{AX} = 4,0 Hz, 1H), 2,67 (ABX, *J*_{AB} = 13,9 Hz, *J*_{AX} = 10,4 Hz, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) :** δ 207,9, 153,7, 139,7, 136,6, 134,9, 128,9 (2C), 128,6 (2C), 127,5, 126,6, 126,4, 124,1, 49,0, 37,0, 32,2 ppm. **IR (neat) :** ν 3027, 2920, 2852, 1705, 1603, 1496, 1464, 1453, 1432, 1327, 1289, 1274, 1207, 1181, 1150, 1092, 1092, 1030, 1001, 953, 897, 879, 822, 777, 741, 699, 628, 608, 587, 545 cm⁻¹. **HRMS (m/z) :** [M+H]⁺ calculée pour C₁₆H₁₅O: 223,1123; trouvée: 223,1123.



2-(4-méthoxybenzyl)-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (13m)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (125 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une huile incolore correspondant à la cétone **13m** (123 mg, 97 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

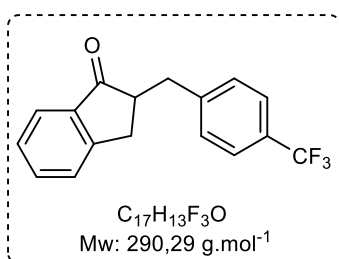
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,77 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,57 (td, *J* = 7,0, 0,9 Hz, 1H), 7,40 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,36 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,16 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,83 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 3,79 (s, 3H), 3,31 (ABX, *J*_{AB} = 14,1 Hz, *J*_{AX} = 4,3 Hz, 1H), 3,16 (ABX, *J*_{AB} = 17,2 Hz, *J*_{AX} = 7,8 Hz, 1H), 2,97 (ABX, *J*_{AB} = 8 Hz, *J*_{AX} = 4 Hz, 1H), 2,85 (ABX, *J*_{AB} = 17,2 Hz, *J*_{AX} = 3,9 Hz, 1H), 2,65 (ABX, *J*_{AB} = 14 Hz, *J*_{AX} = 10,2 Hz, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) :** δ 208, 158,2, 153,7, 136,6, 134,8, 131,6, 129,9 (2C), 127,4, 126,6, 124, 113,9 (2C), 55,3, 49,2, 36,1, 32,1 ppm. **IR (neat) :** ν 3030, 2931, 2835, 1705, 1609, 1585, 1511, 1463, 1433, 1324, 1294, 1272, 1244, 1207, 1177, 1151, 1108, 1092, 1032, 1002, 811, 796, 758, 729, 679, 621, 602, 589, 572, 564 cm⁻¹. **HRMS (m/z) :** [M+H]⁺ calculée pour C₁₇H₁₇O₂: 253,1229; trouvée: 253,1232.



2-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethyl)-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (13n)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (132 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13n** (111 mg, 83 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,77 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,57 (td, *J* = 7,4, 0,9 Hz, 1H), 7,41 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,37 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 6,74 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H), 6,73 (s, 1H), 6,68 (dd, *J* = 6,5, 1,4 Hz, 1H), 5,93 (s, 2H), 3,29 (ABX, *J*_{AB} = 14,1, 4,4 Hz, 1H), 3,17 (ABX, *J*_{AB} = 17,1 Hz, *J*_{AX} = 7,8 Hz, 1H), 2,94 (ABX, *J*_{AB} = 7,7 Hz, *J*_{AX} = 4,0 Hz, 1H), 2,86 (ABX, *J*_{AB} = 17,1, *J*_{AX} = 4,1 Hz, 1H), 2,62 (ABX, *J*_{AB} = 14,1 Hz, *J*_{AX} = 10,2 Hz, 1H) ppm.
¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz) : δ 207,8, 153,7, 147,7, 146,1, 136,6, 134,9, 133,4, 127,5, 126,6, 124,1, 121,9, 109,3, 108,3, 100,9, 49,1, 36,7, 32,1 ppm. **IR (neat) :** ν 3073, 2904, 2783, 1702, 1608, 1587, 1502, 1489, 1465, 1441, 1364, 1330, 1296, 1281, 1247, 1232, 1208, 1188, 1153, 1118, 1098, 1035, 1003, 959, 928, 898, 879, 843, 807, 789, 765, 748, 721, 685, 641, 602, 585, 573, 549, 521 cm⁻¹. **HRMS (m/z) :** [M+H]⁺ calculée pour C₁₇H₁₅O₃: 267,1021; trouvée: 267,1022.

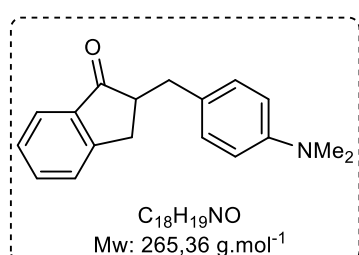


2-(4-(trifluorométhyl)benzyl)-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (13o)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (144 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13o** (114 mg, 79 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz) : δ 7,79 (d, *J* = 10 Hz, 1H), 7,59 (td, *J* = 7,5, 1,0 Hz, 1H), 7,56 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 7,41 (td, *J* = 7,9, 0,8 Hz, 1H), 7,36 (d, *J* = 10 Hz, 3H), 3,43

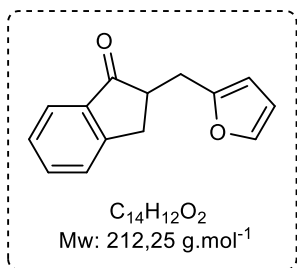
(ABX, $J_{AB} = 14,1$ Hz, $J_{AX} = 4,3$ Hz, 1H), 3,20 (ABX, $J_{AB} = 17,2$ Hz, $J_{AX} = 7,9$ Hz, 1H), 3,01 (ABX, $J_{AB} = 7,9$ Hz, $J_{AX} = 4,0$ Hz, 1H), 2,83 (ABX, $J_{AB} = 17,2$ Hz, $J_{AX} = 4,2$ Hz, 1H), 2,77 (ABX, $J_{AB} = 14,1$ Hz, $J_{AX} = 10,1$ Hz, 1H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl₃, 125 MHz)** : δ 207,2, 153,3, 143,8, 136,4, 135, 129,3 (3C), 127,6, 126,6, 125,5 (q, $J_{C-F} = 3,7$ Hz, 1C), 123,2, 48,6, 36,7, 32,1. **^{19}F -RMN (CDCl₃, 470 MHz)** : δ -62,37 ppm. **IR (neat)** : ν 2918, 2852, 1696, 1607, 1584, 1466, 1444, 1427, 1325, 1296, 1207, 1196, 1185, 1163, 1150, 1110, 1066, 1017, 1005, 953, 911, 876, 811, 788, 758, 744, 729, 717, 688, 642, 628, 611, 594 cm⁻¹. **HRMS (m/z)** : [M+H]⁺ calculée pour C₁₇H₁₄OF₃: 291,0997; trouvée: 291,1005.



2-(4-(diméthylamino)benzyl)-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (13p)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (131 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une huile jaune correspondant à la cétone **13p** (44 mg, 33 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

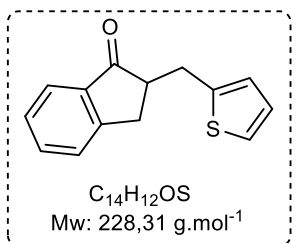
^1H -RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,77 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,56 (td, $J = 7,4, 0,9$ Hz, 1H), 7,40 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,36 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,12 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,70 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 3,30 (ABX, $J_{AB} = 14,0$ Hz, $J_{AX} = 4,3$ Hz, 1H), 3,16 (ABX, $J_{AB} = 17,2$ Hz, $J_{AX} = 7,7$ Hz, 1H), 2,96-2,90 (m, 1H), 2,92 (s, 6H), 2,88 (ABX, $J_{AB} = 17,2$ Hz, $J_{AX} = 3,9$ Hz, 1H), 2,59 (ABX, $J_{AB} = 14,0$ Hz, $J_{AX} = 10,4$ Hz, 1H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl₃, 125 MHz)**: δ 208,3, 153,9, 136,7, 134,7, 129,6 (2C), 127,4 (2C), 126,6, 124,0 (2C), 112,9 (2C), 49,3, 40,8 (2C), 36,1, 32,2 ppm. **IR (neat)**: ν 2916, 2849, 2800, 1705, 1676, 1610, 1519, 1463, 1444, 1433, 1340, 1293, 1273, 1207, 1164, 1151, 1115, 1093, 1060, 1042, 1001, 980, 946, 897, 824, 804, 786, 754, 727, 673, 625, 601, 555, 513 cm⁻¹. **HRMS (m/z)**: [M+H]⁺ calculée pour C₁₈H₂₀NO: 266,1545; trouvée: 266,1543.



2-(furan-2-ylmethyl)-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (13q)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (105 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une huile jaune correspondant à la cétone **13q** (80 mg, 71 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,78 (d, *J* = 8,11 Hz, 1H), 7,58 (td, *J* = 7,5, 1,1 Hz, 1H), 7,43 (dt, *J* = 7,6, 0,8 Hz, 1H), 7,37 (td, *J* = 7,0, 0,8 Hz, 1H), 7,29 (q, *J* = 0,8 Hz, 1H), 6,27 (q, *J* = 1,9 Hz, 1H), 6,06 (q, *J* = 0,9 Hz, 1H), 3,32 (ABX, *J*_{AB} = 14,7 Hz, *J*_{AX} = 4,5 Hz, 1H), 3,31 (ABX, *J*_{AB} = 17,3 Hz, *J*_{AX} = 7,8 Hz, 1H), 3,05-2,99 (m, 1H), 2,93 (ABX, *J*_{AB} = 15,2 Hz, *J*_{BX} = 9,7 Hz, 1H), 2,8 (ABX, *J*_{AB} = 15,4 Hz, *J*_{BX} = 9,7 Hz, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 207,3, 153,7, 153,6, 141,5, 136,4, 134,9, 127,5, 126,6, 124,1, 110,2, 106,4, 46,5, 32,5, 29,4 ppm. **IR (neat):** ν 2918, 2848, 1706, 1607, 1506, 1464, 1431, 1382, 1328, 1293, 1277, 1207, 1181, 1148, 1093, 1075, 1042, 1010, 953, 929, 884, 798, 757, 724, 670, 651, 599, 584, 552 cm⁻¹.

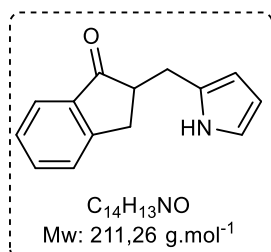


2-(thiophèn-2-ylmethyl)-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (13r)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (113 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me₃NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre blanche correspondant à la cétone **13r** (92 mg, 81 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,78 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 7,58 (td, *J* = 7,4, 1,0 Hz, 1H), 7,43 (dt, *J* = 7,7, 0,8 Hz, 1H), 7,37 (td, *J* = 7,1, 0,7 Hz, 1H), 7,13 (dd, *J* = 5,1, 1,2 Hz, 1H), 6,92 (q, *J* = 3,4, 1,6 Hz, 1H), 6,86-6,85 (m, 1H), 3,57-3,51 (m, 1H), 3,31 (ABX, *J*_{AB} = 17 Hz, *J*_{AX} = 7,1 Hz, 1H), 3,04-2,97 (m, 2H), 2,94 (ABX, *J*_{AB} = 17 Hz, *J*_{AX} = 3,5 Hz, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 207,2, 153,7, 142,0, 136,5, 134,9, 127,5, 126,9, 126,6, 125,6, 124,1, 123,8, 49,1, 32,4, 31,2 ppm. **IR (neat):** ν 3069, 2916, 2845, 1705, 1606, 1533, 1464,

1431, 1363, 1326, 1293, 1276, 1250, 1226, 1182, 1151, 1093, 1033, 1001, 979, 952, 895, 867, 850, 824, 800, 755, 743, 722, 693, 625, 559, 540, 514 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{OS}$: 229,0687; trouvée: 229,0690.



2-((1H-pyrrol-2-yl)méthyl)-2,3-dihydro-1H-indèn-1-one (**13s**)

Suivant la procédure générale L, la réaction est réalisée à partir d'énone (105 mg, 0,5 mmol), **Fe20** (5 mg, 0,01 mmol), Me_3NO (1 mg, 0,0125 mmol) et le formiate de potassium (210 mg, 2,5 mmol) pour 24 h à 45 °C. Une poudre jaune correspondant à la cétone **13s** (98 mg, 93 %) après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [90/10].

^1H -RMN (CDCl_3 , 500 MHz) : δ 8,81 (s, 1H (NH)), 7,76 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,58 (td, $J = 7,4$, 1,1 Hz, 1H), 7,43 (dt, $J = 7,6$, 0,8 Hz, 1H), 7,37 (td, $J = 7,3$, 0,7 Hz, 1H), 6,67 (t, $J = 1,0$ Hz, 1H), 6,08 (q, $J = 2,8$ Hz, 1H), 5,96 (q, $J = 2,8$ Hz, 1H), 3,37 (ABX, $J_{AB} = 16,6$ Hz, $J_{AX} = 7,8$ Hz, 1H), 3,09 (ABX, $J_{AB} = 15$ Hz, $J_{AX} = 6,5$ Hz, $J_{BX} = 5,5$ Hz, 2H), 3,03-2,96 (m, 1H), 2,93 (ABX, $J_{AB} = 16,7$ Hz, $J_{AX} = 4,6$ Hz, 1H) ppm. **^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz) :** δ 209,5, 153,8, 136,5, 135,1, 129,4, 127,5, 126,6, 124,0, 117,4, 107,8, 106,7, 48,1, 32,6, 29,7, 28,4 ppm. **IR (neat) :** ν 3405, 3130, 2921, 2852, 1695, 1605, 1569, 1461, 1440, 1420, 1400, 1317, 1294, 1277, 1205, 1151, 1115, 1086, 1043, 1024, 1005, 954, 896, 872, 841, 809, 793, 759, 743, 672, 655, 597, 577, 564 cm^{-1} . **HRMS (m/z) :** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}$: 212,1075; trouvée: 212,1077.

**CHAPITRE V – TRANSFERT D’HYDROGENE
CATALYSE PAR DES COMPLEXES DE FER
HYDROSOLUBLES.**

CHAPITRE V – TRANSFERT D’HYDROGENE CATALYSE PAR DES COMPLEXES HYDROSOLUBLES.

V.1 - REDUCTION D’ALDEHYDES PAR TRANSFERT D’HYDRURE DANS L’EAU AVEC LES COMPLEXES HYDROSOLUBLES.

Etant donné les bons résultats obtenus avec le complexe de fer neutre **Fe20**, il a été envisagé d’étendre sur les réactions de réduction d’aldéhydes par transfert d’hydrure dans l’eau avec les complexes de fer cationiques hydrosolubles, actifs pour l’hydrogénation des dérivés carboniques (cf. Chapitres II & III).

La réduction du 4-méthoxybenzaldéhyde par transfert d’hydrure dans l’eau pure a été choisie comme réaction modèle pour la mise au point des conditions expérimentales. L’activation du pré-catalyseur est réalisée selon la méthode classique développée au laboratoire. L’espèce active est générée *in-situ* à partir du pré-catalyseur **Fe26** stable à l’air, grâce à l’ajout d’oxyde de triméthylamine (Me_3NO). La réaction a d’abord été effectuée à une température de 100 °C pendant 24 h avec une charge catalytique de 2 mol% et un large excès (5 équivalents) de donneur d’hydrure.[213]

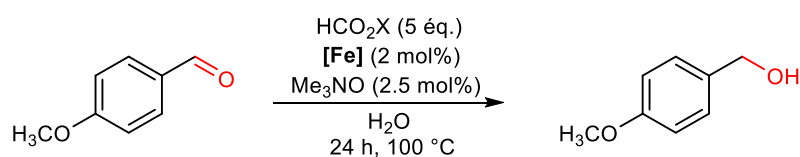


Tableau XII : Optimisation des divers donneurs d’hydrures.

Entrée	HCO_2X	Conv. (%) ^[a]
1	HCO_2H	-
2	$\text{HCO}_2\text{H}/\text{NEt}_3$ (1:1)	100
3	HCO_2Na	100
4	HCO_2K	100
5	HCO_2Cs	100
6	HCO_2NH_4	-
7	-	-
8 ^[b]	HCO_2Na	-

^[a] Déterminé par analyse RMN ^1H . ^[b] Sans complexe, ni Me_3NO .

L’acide formique et plusieurs de ses dérivés ont été testés pour cette réaction. Il est à noter que le pH de la solution semble avoir une importance. Aucune conversion n’est observée en milieu acide lorsque l’acide formique seul est utilisé (Entrée 1, Tableau XII). L’utilisation d’une base, type triéthylamine, pour tamponner et neutraliser le milieu confirme cette hypothèse et conduit à une conversion totale du benzaldéhyde en alcool benzylique correspondant (Entrée 2, Tableau XII). La réaction doit alors être effectuée en milieu basique puisque

l'utilisation de divers sels de formiate conduit également à une réduction totale du carbonyle en alcool (Entrées 3-5, Tableau XII). Excepté avec le formiate d'ammonium où aucune conversion n'est observée (Entrée 6, Tableau XII), le contre-ion ne semble pas influencer sur l'efficacité de cette réaction. Pour des raisons économiques, le formiate de sodium sera utilisé pour la suite de cette étude. Il est à noter également qu'en absence de source d'hydrure ou de complexe de fer, aucune conversion n'est observée (Entrées 7 et 8, Tableau XII).

L'influence de différents paramètres tels que la charge en formiate, la température, le temps de réaction ou encore la charge catalytique en complexe, a été étudiée afin de définir les conditions optimales de réaction (Tableau XIII).

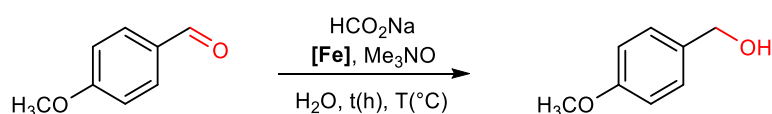


Tableau XIII : Mise au point des conditions de réduction d'aldéhydes par transfert d'hydrogène avec des dérivés de l'acide formique dans l'eau.

Entrée	HCO ₂ Na (éq.)	[Fe] (mol%)	Me ₃ NO (mol%)	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%) ^[a]
1	5	2	2,5	100	24	100
2	5	2	2,5	100	16	83
3	5	2	2,5	80	24	100 (99%) ^[b]
4 ^[c]	5	2	2,5	80	24	100
5 ^[d]	5	2	2,5	80	24	-
6	5	2	2,5	80	16	81
7	5	2	2,5	60	24	75
8	5	1	1,25	80	24	53
9	3	2	2,5	80	24	86
10	3	1	1,25	80	24	64

^[a] Déterminé par analyse RMN ¹H. ^[b] Rendement isolé. ^[c] Complexe **[Fe27]**. ^[d] Complexe **Fe20**.

Cette étude montre que le temps de réaction est déterminant. En effet, en 16 h, la réaction n'est pas complète et conduit à une conversion de 83 % (Entrée 2, Tableau XIII). La réaction peut être effectuée à plus basse température puisqu'une conversion totale et un rendement de 99 % sont observés à 80 °C (Entrée 3, Tableau XIII) mais une chute de la conversion est observée à 60 °C (Entrée 6, Tableau XIII). Une chute de la conversion jusqu'à 53 % est également observée lorsque est diminuée la charge en complexe (Entrées 8 et 10, Tableau XIII) ou la charge en formiate (Entrées 9 et 10, Tableau XIII).

L'activité du complexe **Fe26** a aussi été comparée avec celle des complexes **Fe27** et **Fe20**. Le complexe **Fe27** s'est montré tout aussi actif (Entrée 4, Tableau XIII) que son analogue **Fe26**, suggérant que la distance entre le centre métallique et l'ammonium n'a pas d'influence

sur l'activité catalytique pour cette réaction. Sans surprise, le complexe **Fe20** ne conduit à aucune trace de produit réduit (Entrée 5, Tableau XIII). L'importance d'un groupement hydrosoluble sur le ligand des complexes **Fe26** et **Fe27** pour la solubilité du complexe dans l'eau est donc mise en évidence.

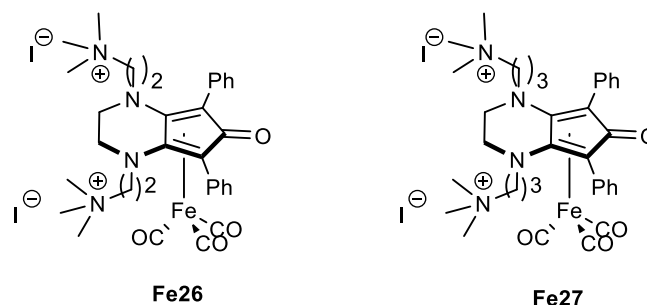


Figure 43 : Structure des complexes hydrosolubles de fer **Fe26** et **Fe27**.

Les conditions expérimentales finalement retenues pour cette réaction sont les suivantes : une solution 0,5 M aqueuse du composé carbonylé en présence de 2 mol% de complexe de fer, 2,5 mol% de Me₃NO pour l'activation à 80 °C avec 5 équivalents de formiate de sodium comme source d'hydrure. Ces conditions ont été choisies pour explorer l'étendue de la réaction à d'autres aldéhydes (Schéma 85).

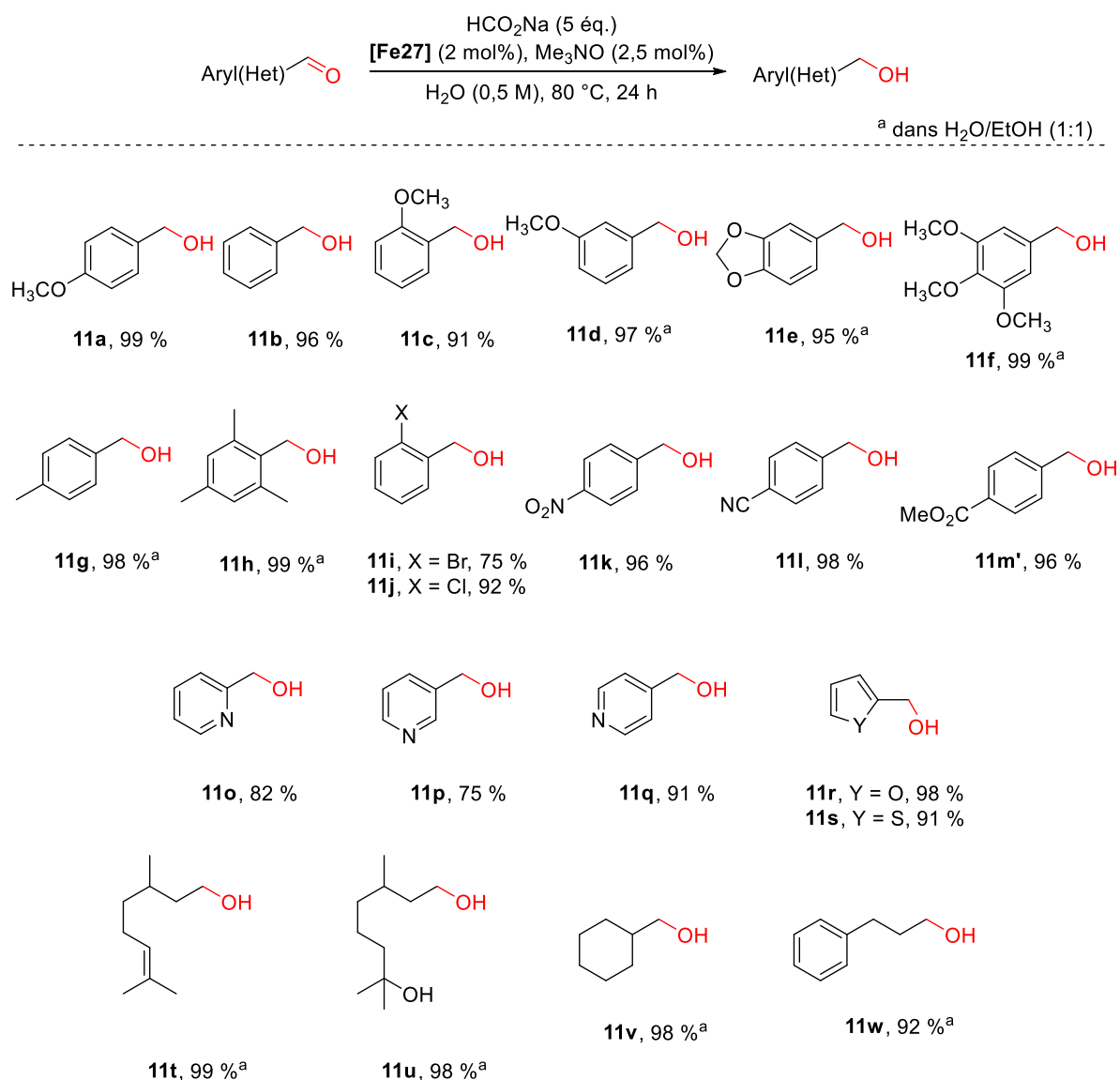
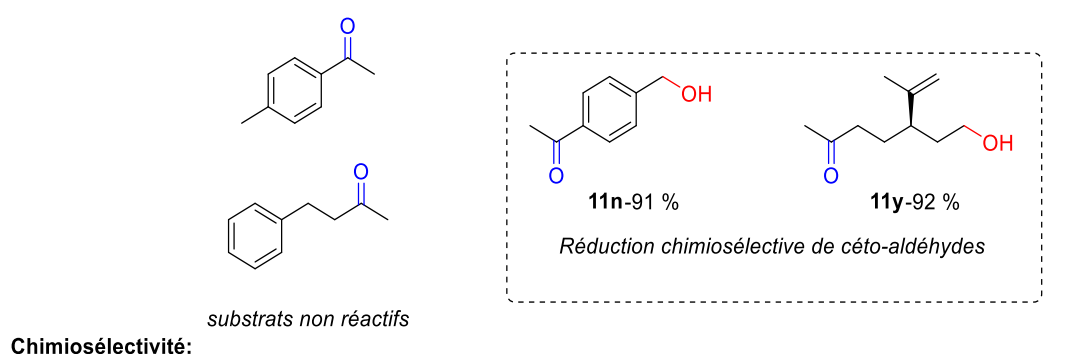


Schéma 85 : Etendue de la réaction à divers dérivés de benzaldéhydes.

Les aldéhydes (hétéro)aromatiques sont totalement réduits dans ces conditions avec de bons rendements à l'exception de quelques substrats particuliers, tels que le 2-bromobenzaldéhyde (**11i**, 75 %) ou la 3-formylpyridine (**11p**, 75 %) où la baisse de rendement est notamment due à une solubilité partielle du substrat dans l'eau. Les composés non hydrosolubles ont également pu être réduits grâce à l'ajout d'éthanol dans le milieu. Ainsi, certains substrats tels que le pipéronal (**11e**, 95 %), le 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (**11f**, 99 %), le mésitaldéhyde (**11h**, 99 %) ont pu être totalement convertis en alcools benzyliques correspondants. Ces exemples mettent également en évidence la tolérance de ce système vis-à-vis de nombreuses fonctions. Les atomes d'halogène ou encore les groupements azotés de type nitrile ou nitro sont tolérés par ce système. La position, l'encombrement stérique ou encore la nature électronique des substituants sur le noyau aromatique ne semblent pas non

plus avoir d'influence sur les rendements. Divers aldéhydes aliphatiques ont pu être réduits en alcool avec d'excellents rendements, tout en tolérant diverses fonctions potentiellement sensibles aux hydrures ou en milieu basique. Pour certains composés, la réaction doit toutefois être effectuée dans un mélange Eau/EtOH pour assurer une solubilité du substrat dans le milieu réactionnel.

La chimio-sélectivité de la réaction a pu être mise en évidence par la réduction sélective de deux cétoaldéhydes avec d'excellents rendements sans traces de réduction de la fonction cétone. Ces résultats sont confirmés par un essai de réduction de la 4'-méthylacétophénone. Dans les mêmes conditions, aucune trace d'alcool n'est observée.



Compétition:

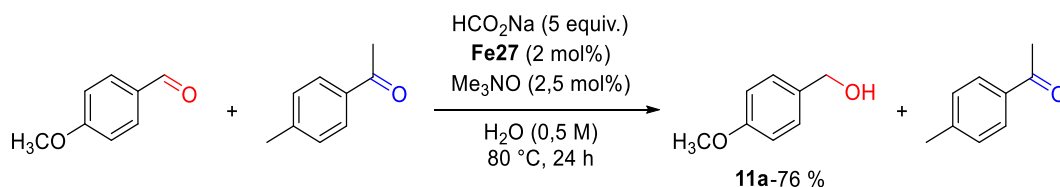


Schéma 86 : Mise en évidence de la chimio-sélectivité de la réaction.

Le mécanisme d'action dans ces conditions est le même que celui présenté précédemment (Schéma 76) dans le cas du complexe non hydrosoluble **Fe20**, à l'exception près que le formiate de potassium est utilisé à la place du formiate de sodium.

V.2 – AMINATION REDUCTRICE PAR REACTION DE TRANSFERT D'HYDROGENE DANS L'EAU AVEC LES COMPLEXES HYDROSOLUBLES.

L'amination réductrice entre le citronellal et la *N*-benzylméthylamine est choisie comme réaction modèle pour l'optimisation des conditions réactionnelles.

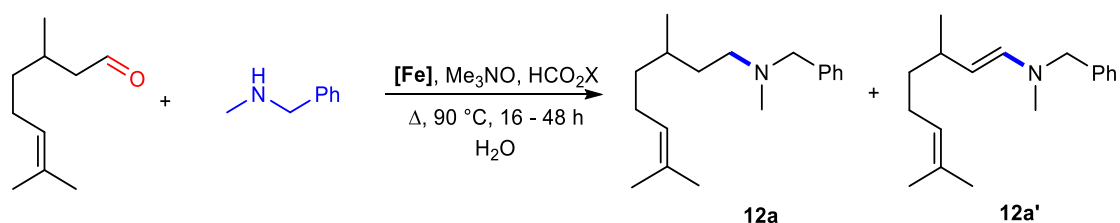


Tableau XIV : Mise au point des conditions d'amination réductrice par transfert d'hydrogène avec les formiates dans l'eau.

Entrée	HCO ₂ X (equiv.)	[Fe] (mol %)	T (°C)	Conv. (12a) (%) ^[b]	Conv. (12a') (%) ^[b]
1	HCO ₂ NH ₄ (5)	Fe26 (2)	90	72	21
2	HCO ₂ NH ₄ (5)	Fe27 (2)	90	73	22
3	HCO ₂ K (5)	Fe27 (2)	90	56	38
4	HCO ₂ Cs (5)	Fe27 (2)	90	37	56
5	-	Fe27 (2)	90	-	100
6	HCO ₂ NH ₄ (5)	Fe27 (2)	85	61	30
7	HCO ₂ NH ₄ (5)	Fe27 (2)	80	57	26
8	HCO ₂ NH ₄ (5)	Fe27 (2)	40	42	38
9	HCO ₂ NH ₄ (6.5)	Fe27 (2)	90	87 (70) ^c	9

^a Conditions générales : HCO₂X (5 mmol, 5 équiv.), citronellal (1 mmol), *N*-méthylbenzylamine (2 équiv.), pre-catalyseur **Fe** (2 mol %), Me₃NO (2.5 mol %), H₂O (2 mL). ^b Conversion déterminée par analyse spectroscopie ¹H-RMN. ^c Rendement isolé.

Les résultats montrent, à 40 °C pour une durée de 16 h, une réduction de 80 % avec 42 % du produit attendu **12a** (Tableau XIV, entrée 8). L'augmentation de la température jusqu'à 80 °C conduit à un taux de conversion d'amines de 57 % (Tableau XIV, entrée 7). A 85 °C la conversion progresse jusqu'à 61 % en produit d'amination espéré. Ce dernier résultat nous a poussé à augmenter la température de réaction. La meilleure condition de réduction est observée à 90 °C avec une conversion de 73 % avec le formiate d'ammonium (Tableau XIV, entrée 2). Aucune réduction n'est observée sans formiate (Tableau XIV, Entrée 5). Cela signifie que sans formiate comme générateur d'hydrogène, la réaction ne pourrait pas se faire. Un rendement de 87 % est obtenu à 90 °C en utilisant 6,5 équivalents de formiate d'ammonium avec le complexe **Fe27** après 48 h de réaction (Entrée 9, Tableau XIV). Les résultats sont moins bons avec les formiates de césium et de sodium.

Finalement les meilleures conditions retenues à l'amination réductrice dans l'eau sont les suivantes : une solution d'eau (0,5 M) en présence de 2 mol% du complexe de fer hydrosolubles **Fe27** en présence de 2,5 mol% de Me₃NO avec 0,5 mmol d'aldéhydes et 1,5 mmol d'amines et en présence de 6,5 équivalents de formiate d'ammonium comme source

d'hydrure à 90 °C pendant 16 à 48 h. Avec ces nouvelles conditions en main, l'étendue de la réaction entre aldéhydes aliphatiques et aromatiques avec les amines aliphatiques et/ou benzyliques est étudiée. Les différents résultats obtenus sont présentés ci-dessous (Schéma 87):

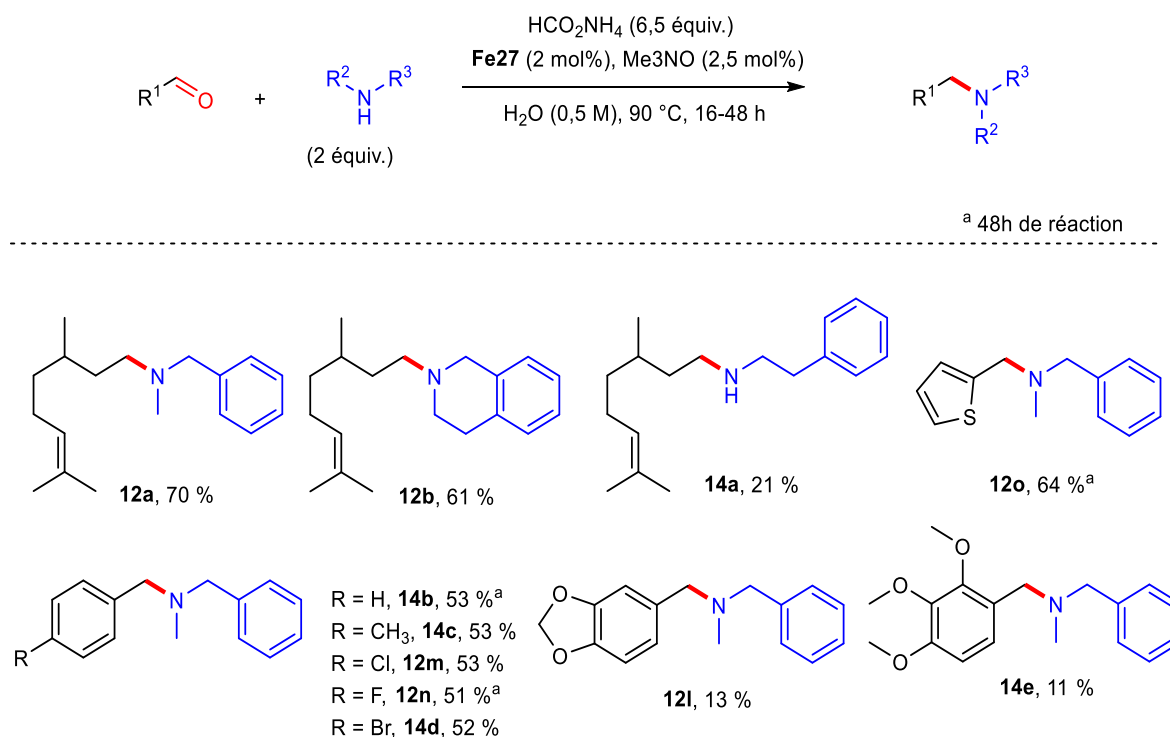
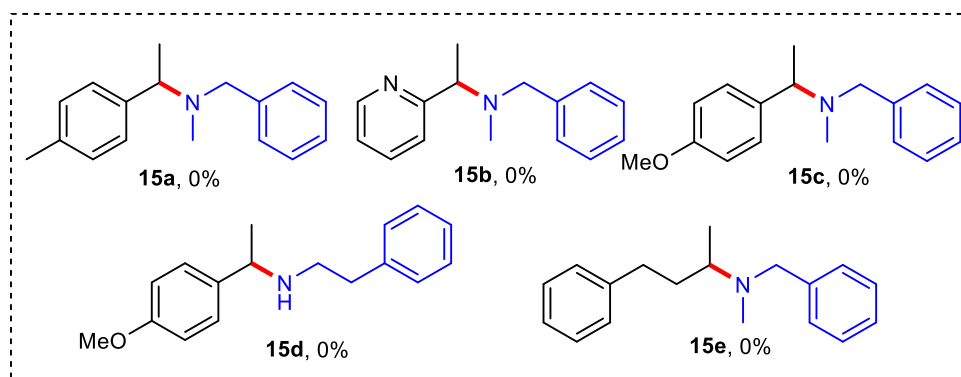
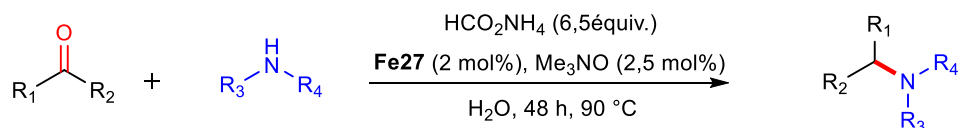


Schéma 87 : Amination réductrice avec les aldéhydes aromatiques et aliphatiques.

La réaction entre le citronnellal avec diverses amines benzyliques fournit de bons rendements (**12a**-70 %, **12b**-61 %). Un plus faible rendement est obtenu avec une amine alkylée et le citronnellal (**14a**-21 %). Des rendements de 11 à 64 % sont observés avec les amines benzyliques et les aldéhydes aromatiques à partir de la *N*-méthylbenzylamine et divers aldéhydes (**14b-e**). La réaction entre les aldéhydes aromatiques halogénés substitués en *para* et la *N*-méthylbenzylamine fournit des rendements compris entre 50 et 53 % pour les composés **12m-14d** autant qu'avec l'aldéhyde aromatique méthylé en *para* (**14c**, 53 %). Ces substituants n'ont aucune influence sur le rendement car nous observons le même rendement avec le produit **14b**-53 %. L'aldéhyde hétéro-aromatique tel que le thiophène carboxaldéhyde fournit l'amine **12o** avec un rendement de 64 %. L'amination réductrice de la *N*-méthylbenzylamine avec du benzaldéhyde riche en électrons conduit aux amines alkylées **12l**, **14e** avec des rendements très faibles de 13 et 11 %.

Une fois de plus, la chimio-sélectivité de la réaction a pu être mise en évidence. Aucun produit issu de l'amination réductrice entre une cétone et une amine (aliphatique et/ou aromatique) n'a été observé.



Aucune de ces molécules n'est observée

Schéma 88 : Amination réductrice non observée avec les cétones et les amines.

Des essais de recyclage ont été réalisés. Les résultats obtenus montrent que le complexe hydrosoluble **Fe27** peut être utilisé jusqu'à cinq (5) fois de suite sans que son activité ne soit altérée (Tableau XV).

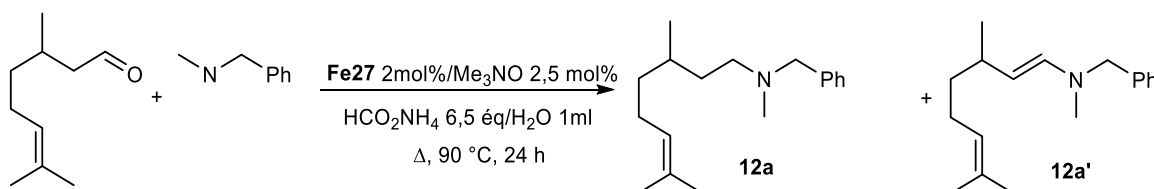


Tableau XV : tests de recyclage du complexe de fer **Fe27**.

Entrée	Répétition	Conv. (%) ^[c]	Sélectivité (12a/12a') ^[c]
1	1	96	91/9
2	2	95	96/4
3	3	95	96/4
4	4	96	97/3
5	5	98	96/4

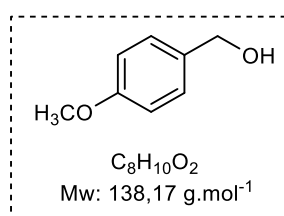
^a Conditions générales pour la réaction initiale : Citronellal (1 mmol), *N*-méthylbenzylamine (2 équiv.), HCO₂NH₄ (6,5 équiv.), pré-catalyseur **Fe27** (2 mol%), Me₃NO (2,5 mol%), 90 °C, 24 h. ^b Conditions générales pour les réactions 2-5 : Citronellal (1 mmol), *N*-méthylbenzylamine (2 équiv.), HCO₂NH₄ (6,5 équiv.) ont été ajoutés dans la solution et chauffé à 90 °C. ^c Conversion et sélectivité déterminée par analyse spectroscopie de ¹H-RMN.

En conclusion, l'utilisation des complexes hydrosolubles de fer **Fe26** et **Fe27** ont été mise en évidence dans les réactions de réduction chimio-sélective d'aldéhydes et d'amination réductrice par transfert d'hydrogène en présence des sels d'acide formique dans l'eau. Divers alcools et d'amines ont été obtenus avec de bons rendements avec les complexes **Fe26** et **Fe27**. Le complexe **Fe27** a montré aussi une capacité à être réutilisé plusieurs fois sans que son activité soit perdue lors d'une réaction d'amination réductrice.

CHAPITRE V – PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V - PARTIE EXPERIMENTALE

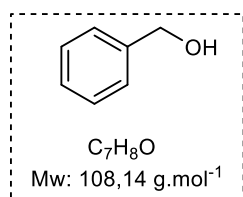
Procédure générale M: Dans un tube de Schlenk flammé séché sous argon, du formiate de sodium (5 équiv.) et l'aldéhyde correspondant (0,5 mmol) ont été ajoutés dans de l'eau (1 ml) suivi de l'addition du complexe de fer hydrosoluble (2 mol%) et du *N*-oxyde de triméthylamine (2,5 mol%). Le mélange a été agité et chauffé à 80 °C pendant 24 h. Après refroidissement à température ambiante, la solution résultante a été diluée dans une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium et extraite trois fois avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique a été séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous vide pour donner le produit brut.



(4-méthoxyphényl)méthanol [206] (**11a**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 4'-méthoxybenzaldéhyde (61 μL, 0,5 mmol). L'alcool **11a** est obtenu sous forme d'huile incolore (68 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2].

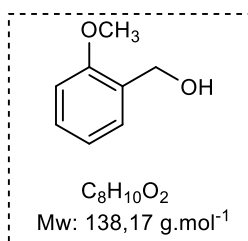
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,30 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 6,90 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 4,62 (s, 2H), 3,81 (s, 3H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz):** δ 159,2, 133,1, 128,7, 114,0, 65,1, 55,3 ppm.



Benzyl alcool [206] (**11b**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 4'-méthoxybenzaldéhyde (51 μL, 0,5 mmol). L'alcool **11b** est obtenu sous forme d'huile incolore (52 mg, 96 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane / AcOEt [8/2].

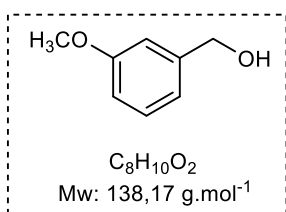
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,37 (d, *J* = 4,4 Hz, 4H), 7,33-7,29 (m, 1H), 4,70 (s, 2H), 1,70 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 140,9, 128,6, 127,7, 127,0, 65,4 ppm.



(2-méthoxyphényl)méthanol [228] (**11c**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 2-méthoxybenzaldéhyde (68 mg, 0,5 mmol). L'alcool **11c** est obtenu sous forme d'huile incolore (63 mg, 91 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: pentane/AcOEt [9/1] puis [7/3].

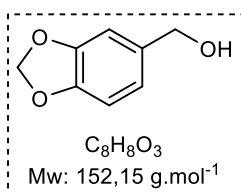
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,30-7,26 (m, 2H), 6,95 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,90 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 4,69 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H), 3,88 (s, 3H), 2,30 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 157,5, 129,0, 128,8, 120,7, 110,2, 62,3, 55,3 ppm.



(3-méthoxyphényl)méthanol [228] (**11d**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir du 3-méthoxybenzaldéhyde (61 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11d** est obtenu sous forme d'huile incolore (67 mg, 97 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [9/1].

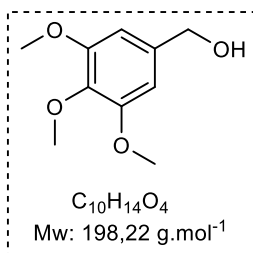
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,29 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,94 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H), 6,84 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 4,68 (s, 2H), 3,82 (s, 3H), 1,66 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 159,9, 142,5, 129,6, 119,1, 113,3, 112,3, 65,3, 55,3 ppm.



Pipéronyl alcool [229] (**11e**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir du pipéronal (75 mg, 0,5 mmol). L'alcool **11e** est obtenu sous forme d'un solide blanc (72 mg, 95 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2]).

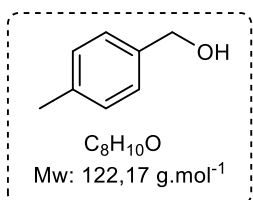
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 6,88 (s, 1H), 6,80 (q, $J = 7,9$ Hz, 2H), 5,96 (s, 2H), 4,59 (s, 2H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 147,9, 147,1, 134,9, 120,5, 108,2, 107,9, 101,0, 65,3 ppm.



(3,4,5-triméthoxyphényl)méthanol [230] (11f)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir du (3,4,5-triméthoxy)benzaldéhyde (98 mg, 0,5 mmol). L'alcool **11f** est obtenu sous forme d'huile incolore épaisse (98 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2]).

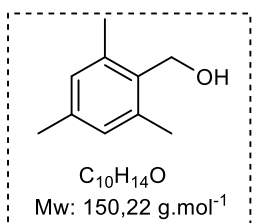
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 6,60 (s, 2H), 4,64 (s, 2H), 3,87 (s, 6H), 3,84 (s, 3H), 1,72 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 153,4, 137,3, 136,6, 103,8, 65,6, 60,9, 56,1 ppm.



4-tolylméthanol (11g) [242]

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir du 4-méthylbenzaldehyde (59 μ L, 0,5 mmol) dans un mélange équimolaire de H₂O/EtOH. L'alcool **11g** est obtenu sous forme de solide blanc (59 mg, 96 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2]).

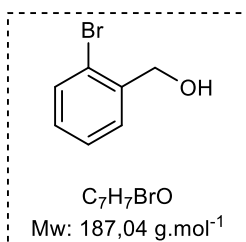
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,19 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,10 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 4,58 (s, 2H), 2,28 (s, 3H) ppm (signal OH pas observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 137,9, 137,4, 129,3, 127,1, 65,3, 21,2 ppm.



(2,4,6-triméthylphényl)méthanol (11h) [211]

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de (2,4,6-triméthyl)benzaldehyde (74 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11h** est obtenu sous forme de solide blanc (74 mg, 99 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [8/2]).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 6,87 (s, 2H), 4,71 (s, 2H), 2,40 (s, 6H), 2,27 (s, 3H), 1,18 (s, 1H) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz):** δ 137,8, 137,3, 133,7, 129,2, 59,2, 21,0, 19,4 ppm.

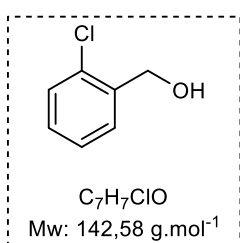


(2-bromophényl)méthanol [231] (**11i**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 2-bromobenzaldéhyde (58 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11i** est obtenu sous forme de poudre blanche (70 mg, 75 %) après purification par flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,55 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,48 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,34 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,17 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 4,76 (d, $J = 5,8$ Hz, 2H), 1,97 (t, $J = 5,8$ Hz, 1H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ 139,7, 132,6, 129,2, 128,9, 127,7, 122,6, 65,1 ppm.

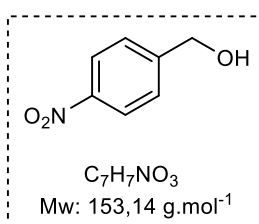


(4-chlorophényl)méthanol [231] (**11j**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 2-chlorobenzaldéhyde (56 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11j** est obtenu sous forme de poudre blanche (66 mg, 92 %) après purification par flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,48 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,37 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,29 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,24 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 4,79 (d, $J = 6,2$ Hz, 2H), 1,93 (t, $J = 6,2$ Hz, 1H) ppm.

¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ 138,2, 132,8, 129,4, 128,9, 128,8, 127,1, 62,9 ppm.

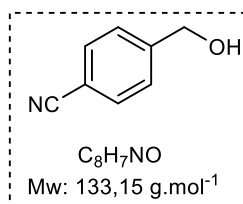


(4-nitrophényl)méthanol [231] (**11k**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 4-nitrobenzaldéhyde (75 mg, 0,5 mmol). L'alcool **11k** est obtenu sous forme de poudre jaune (74 mg, 96 %) après purification par flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,22 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,54 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 4,84 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H), 1,91 (t, $J = 5,6$ Hz, 1H) ppm.

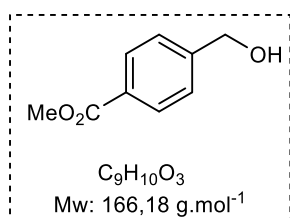
¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ 148,1, 147,3, 127,0, 123,8, 64,1 ppm.



(4-cyanophényl)méthanol [211] (**11I**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 4-cyanobenzaldéhyde (65 mg, 0,5 mmol). L'alcool **11I** est obtenu sous forme de poudre blanche (65 mg, 98 %) après purification par flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

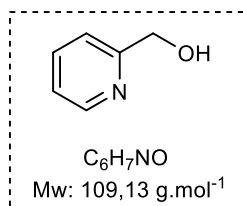
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,65 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,48 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 4,79 (d, $J = 3,3$ Hz, 2H), 1,94 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 146,1, 132,4, 127,0, 118,9, 111,2, 64,3 ppm.



Méthyl 4-(hydroxyméthyl)benzoate [233] (**11m'**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de méthyl 4-formylbenzoate (82 mg, 0,5 mmol). L'alcool **11m'** est obtenu sous forme de poudre blanche (80 mg, 96 %) après purification par flash sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

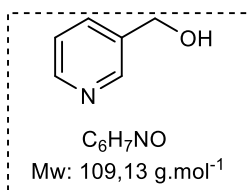
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,03 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,43 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 4,77 (s, 2H), 3,92 (s, 3H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 167,0, 145,9, 129,9, 129,4, 126,5, 64,7, 52,1 ppm.



Pyridin-2-ylméthanol [233] (**11o**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 2-pyridinecarboxaldéhyde (48 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11o** est obtenu sous forme d'huile incolore (45 mg, 82 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: AcOEt puis AcOEt/MeOH [95/5].

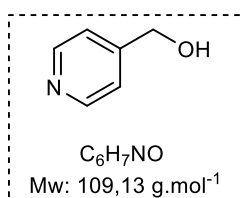
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,55 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H), 7,68 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,25 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,20 (t, $J = 4,7$ Hz, 1H), 4,76 (s, 2H), 3,95 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 159,0, 148,5, 136,7, 122,4, 120,5, 64,1 ppm.



Pyridin-3-ylméthanol [231] (**11p**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 3-pyridinecarboxaldéhyde (47 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11p** est obtenu sous forme d'huile incolore (41 mg, 75 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: AcOEt à AcOEt/MeOH [95/5].

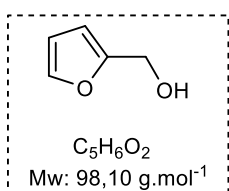
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,55 (s, 1H), 8,50 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H), 7,73 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,29 (dd, $J = 7,5, 5,0$ Hz, 1H), 4,73 (s, 2H) (OH signal non observé) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 148,8, 148,4, 136,4, 134,9, 123,6, 62,6 ppm.



Pyridin-4-ylméthanol [234] (**11q**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 4-pyridinecarboxaldéhyde (47 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11q** est obtenu sous forme de poudre blanche (50 mg, 91 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: AcOEt à AcOEt/MeOH [9/1].

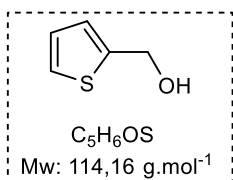
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 8,49 (d, $J = 4,8$ Hz, 2H), 7,29 (d, $J = 4,8$ Hz, 2H), 4,74 (s, 2H) ppm (OH signal non observé). **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 150,8, 149,5, 121,2, 63,1 ppm.



Thiophèn-2-ylméthanol [206] (**11r**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de furfural (41 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11r** est obtenu sous forme d'huile jaune (48 mg, 98 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

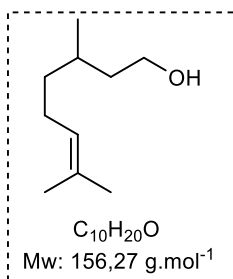
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,40 (dd, $J = 1,9, 0,8$ Hz, 1H), 6,34 (dd, $J = 3,2, 1,9$ Hz, 1H), 6,30 (d, $J = 3,2$ Hz, 1H), 4,61 (s, 2H), 1,76 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 153,9, 142,6, 110,4, 107,8, 57,5 ppm.



Thiophèn-2-ylméthanol [206] (**11s**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 2-thiophènecarboxaldéhyde (47 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11s** est obtenu sous forme d'huile incolore (52 mg, 91 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [7/3].

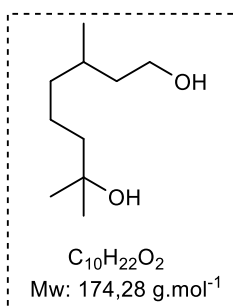
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,29 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H), 7,02 (s, 1H), 6,98 (t, $J = 4,0$ Hz, 1H), 4,84 (s, 2H), 1,83 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 144,0, 126,9, 125,7, 125,5, 60,1 ppm.



Citronellol [149] (**11t**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir du citronellal (90 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11t** est obtenu sous forme d'huile incolore (77 mg, 99 %) sans purification.

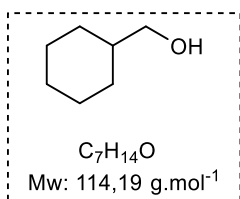
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 5,09 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 3,67-3,55 (m, 2H), 2,00-1,82 (m, 2H), 1,62 (s, 3H), 1,60-1,45 (m, 5H), 1,38-1,22 (m, 2H), 1,19-1,06 (m, 2H), 0,90 (d, $J = 7,2$ Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 131,3, 124,7, 61,2, 39,9, 37,2, 29,2, 25,7, 25,5, 19,5, 17,7 ppm.



3,7-diméthyloctane-1,7-diol [235] (**11u**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de 7-hydroxycitronellal (93 μ L, 0,5 mmol). Le diol **11u** est obtenu sous forme d'huile incolore épaisse (85 mg, 98 %) sans purification.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 3,73-3,64 (m, 2H), 1,64-1,57 (m, 2H), 1,44-1,31 (m, 8H), 1,21 (s, 6H), 1,17-1,13 (m, 1H), 0,90 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz):** δ 71,1, 61,2, 44,1, 39,9, 37,6, 29,5, 29,4, 29,2, 21,7, 19,6 ppm.

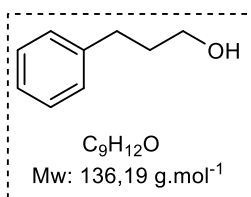


Cyclohexylméthanol [228] (**11v**)

En suivant la procédure générale M, la réaction est réalisée à partir de cyclohexane carboxaldéhyde (60 μ L, 0,5 mmol). L'alcool **11v** est obtenu sous forme d'huile jaune claire (56 mg, 98 %) sans purification.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 3,44 (d, $J = 6,4$ Hz, 2H), 1,76-1,72 (m, 4H), 1,69-1,66 (m, 1H), 1,51-1,43 (m, 1H), 1,27-1,14 (m, 3H), 0,97-0,88 (m, 2H) ppm (OH signal non observé).

¹³C-RMN (CDCl₃, 126 MHz): δ 68,8, 40,5, 29,6, 26,6, 25,8 ppm.



3-phénylpropan-1-ol [230] (**11w**)

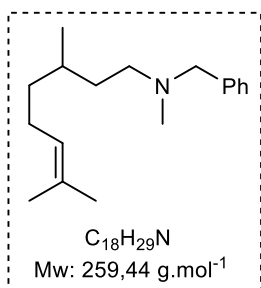
En suivant la procédure générale FM, la réaction est réalisée à partir de hydrocinnamaldéhyde (66 μ L, 0,5mmol). L'alcool **11w** est obtenu sous forme d'huile incolore (63 mg, 92 %) après purification par flash sur colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [9/1] à [7/3]).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,31-7,28 (m, 2H), 7,22-7,18 (m, 3H), 3,69 (*app t*, $J = 6,1$ Hz, 2H), 2,72 (*app t*, $J = 6,1$ Hz, 2H), 1,93-1,88 (m, 2H), 1,25 (s, 1H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃,**

126 MHz): δ 141,8, 128,5, 128,4, 125,9, 62,3, 34,2, 32,1 ppm.

- **Amination réductrice par transfert d'hydrogène dans l'eau.**

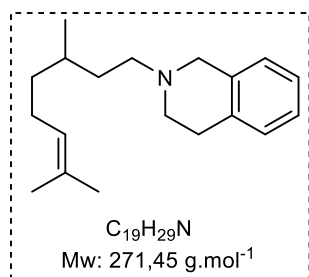
Procédure générale N : Dans un tube de Schlenk séché à la flamme sous atmosphère d'argon contenant une barre d'agitation, l'aldéhyde (1 équivalent), l'amine (2 équivalents), le formiate d'ammonium (6,5 équivalents), le complexe de fer hydrosoluble (2 mol%) et le N-oxyde de triméthylamine (2,5 mol%) ont été ajoutés dans l'eau (1 ml). Le mélange réactionnel a été chauffé pendant 24-48 h à 90 °C. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel a été dilué dans une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ et la phase organique a été extraite deux fois avec de l'acétate d'éthyle (AcOEt) et lavée avec de l'eau. Les phases organiques combinées ont été séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite pour donner le produit brut qui a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.



***N*-benzyl-*N*,3,7-triméthyl-oct-6-èn-1-amine (12a) [144]**

En suivant la procédure générale N, à partir de citronellal (91 μ L, 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol) pendant 24 h, l'amine **12a** correspondante a été obtenue sous forme d'huile jaune (91 mg, 70 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice (éluant: CH₂Cl₂/MeOH [99/1]).

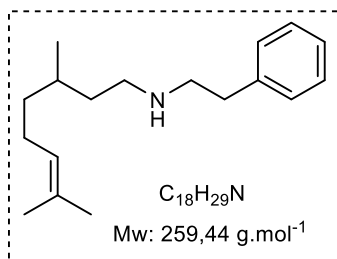
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,31 (d, $J = 4,4$ Hz, 4H), 7,26-7,22 (m, 1H), 5,09 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H), 3,48 (q, $J = 13,0$ Hz, 2H), 2,39 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 2,18 (s, 3H), 2,04-1,90 (m, 2H), 1,68 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,58-1,55 (m, 1H), 1,50-1,46 (m, 1H), 1,34-1,29 (m, 2H), 1,19-1,11 (m, 1H), 0,87 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 139,3, 131,1, 129,1, 128,2, 126,9, 124,9, 62,4, 55,6, 42,3, 37,3, 34,4, 30,9, 25,8, 25,5, 19,7, 17,7 ppm.



2-(3,7-diméthyl-oct-6-èn-1-yl)-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline (12b) [147]

En suivant la procédure générale N, à partir de citronellal (91 μ L, 0,5 mmol) et de 1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine (125 μ L, 1 mmol) pendant 24 h, l'amine **12b** correspondante a été obtenue sous forme d'huile jaune (83 mg, 61 %) après purification par chromatographie flash sur colonne de silice (éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10]).

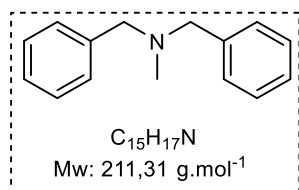
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,12-7,08 (m, 3H), 7,03-7,01 (m, 1H), 5,11 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H), 3,62 (s, 2H), 2,91 (t, $J = 5,9$ Hz, 2H), 2,73 (td, $J = 6,0, 3,0$ Hz, 2H), 2,52 (dt, $J = 9,5, 5,6$ Hz, 2H), 2,06-1,93 (m, 2H), 1,69 (s, 3H), 1,67-1,63 (m, 1H), 1,61 (s, 3H), 1,55-1,48 (m, 1H), 1,45-1,33 (m, 2H), 1,27-1,13 (m, 1H), 0,93 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H). **¹³C-RMN (CDCl₃, 125MHz):** δ 135,0, 134,4, 131,2, 128,7, 126,6, 126,1, 125,6, 124,9, 56,6, 56,4, 51,1, 37,3, 34,3, 31,2, 29,2, 25,7, 25,5, 19,8, 17,7 ppm.



3,7-diméthyl-*N*-phényléthyl-oct-6-en-1-amine (**14a**) [147]

En suivant la procédure générale N, à partir de citronellal (91 μ L, 0,5 mmol) et de phényléthylamine (126 μ L, 1 mmol) pendant 24 h, l'amine **14a** correspondante a été obtenue sous forme d'huile jaune (27 mg, 21 %) après purification par flash chromatographie sur colonne de silice (éluant: CH₂Cl₂/MeOH [98/2]).

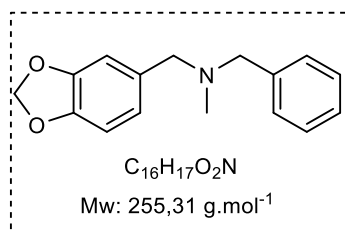
¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,33-7,22 (m, 3H), 7,24-7,17 (m, 2H), 5,14-5,03 (m, 1H), 2,94-2,86 (m, 2H), 2,85-2,77 (m, 2H), 2,70-2,56 (m, 2H), 2,04-1,88 (m, 2H), 1,68 (s, 3H), 1,59 (s, 3H), 1,54-1,42 (m, 2H), 1,40-1,21 (m, 3H), 1,20-1,09 (m, 1H), 0,87 (d, $J = 6,5$ Hz, 3H) ppm.
¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz): δ 140,0, 131,2, 128,7, 128,4, 126,1, 124,7, 51,2, 47,8, 37,1, 36,3, 30,6, 25,7, 25,4, 19,6, 17,6 ppm.



N-benzyl-*N*-méthyl-1-phénylméthanamine (**14b**) [238]

En suivant la procédure générale N, à partir de benzaldéhyde (51 μ L, 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol) pendant 48 h, l'amine **14b** correspondante sous forme d'huile jaune a été obtenue (56 mg, 53 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [97/3] à [95/5].

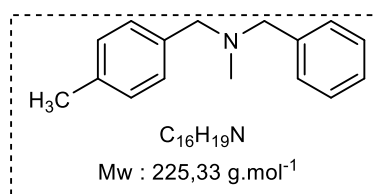
¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,37 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,32 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,25 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3,53 (s, 4H), 2,19 (s, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 139,4, 128,9, 128,2, 126,9, 61,9, 42,3 ppm.



1-(benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-*N*-benzyl-*N*-méthylméthanamine (**12l**) [239]

En suivant la procédure générale N, à partir de pipéronal (75 mg, 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (100 μ L, 1,5 mmol) pendant 48 h, l'amine **12l** correspondante sous forme d'une huile jaune a été obtenue (17 mg, 13 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10]).

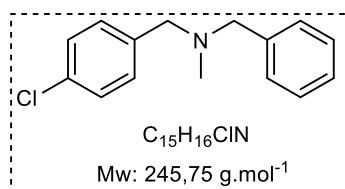
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7,27-7,24 (m, 3H), 7,18 (d, 2H), 6,83 (s, 1H), 6,68 (q, $J = 5$ Hz, 2H), 5,86 (s, 2H), 3,42 (s, 2H), 3,35 (s, 2H), 2,09 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 125 MHz):** δ 147,76, 146,47, 139,35, 133,36, 128,90, 128,24, 126,93, 121,93, 109,29, 107,84, 102,12, 100,84, 61,72, 42,13 ppm.



***N*-benzyl-*N*-(4-méthylphényl)-*N*-méthylméthanamine (14c)**
[243]

En suivant la procédure générale N, à partir de 4-méthylbenzaldéhyde (61 μL , 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (100 μL , 1,5 mmol) pendant 48 h, l'amine **14c** correspondante sous d'une huile jaune a été obtenue (50 mg, 53 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

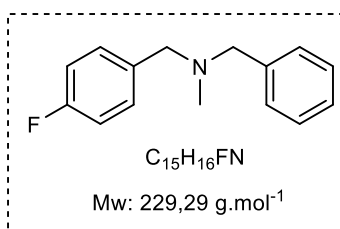
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7,27-7,24 (m, 3H), 7,18 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H), 7,06 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 3,43 (d, 4H), 2,26 (s, 3H), 2,09 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 125 MHz):** δ 139,42, 136,46, 136,21, 128,93, 128,2, 126,87, 61,75, 61,61, 42,2, 21,13 ppm.



***N*-benzyl-*N*-(4-chlorophényl)-*N*-méthylméthanamine (12m)**

En suivant la procédure générale N, à partir de 4-chlorobenzaldéhyde (70 mg, 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (100 μL , 0,5 mmol) pendant 48 h, l'amine **12m** correspondante sous d'une huile jaune a été obtenue (65 mg, 53 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [97/3] à [95/5].

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7,28-7,16 (m, 5H), 3,44 (s, 1H), 3,40 (s, 1H), 2,09 (s, 3H) ppm. **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 125 MHz):** δ 139,11, 137,93, 132,56, 130,17, 128,88, 128,36, 128,27, 127,03, 61,86, 61,05, 42,21 ppm. **IR (neat):** ν 3028, 2924, 2840, 2786, 1598, 1490, 1452, 1406, 1364, 1284, 1263, 1240, 1192, 1132, 1088, 1025, 1015, 979, 939, 908, 867, 838, 799, 737, 697, 671, 634, 611, 536, 488, 456 cm^{-1} . **HRMS (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NCl}$: 246,1050 ; trouvée : 246,1055.

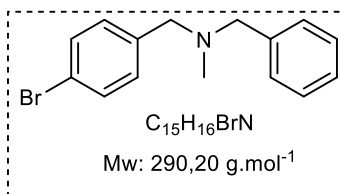


***N*-benzyl-1-(4-fluorophényl)-*N*-méthylméthanamine (12n)**

[244]

En suivant la procédure générale N, à partir de 4-fluorobenzaldéhyde (55 μ L, 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (100 μ L, 0,5 mmol), 3,25 mmol) pendant 48 h, l'amine **12n** correspondante sous forme d'une huile jaune à a été obtenue (58 mg, 51 %) après purification par colonne chromatographique de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10]).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,28-7,18 (m, 7H), 6,93 (t, $J = 8,5$ Hz, 2H), 3,43 (s, 2H), 3,40 (s, 2H), 2,09 (s, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 160,96, 139,22, 135,06, 130,36, 128,93, 128,89, 128,26, 126,99, 115,08, 114,91, 61,83, 61,02, 42,16 ppm. **¹⁹F-RMN (CDCl₃, 470 MHz):** δ -116,36 ppm.

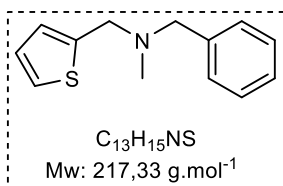


***N*-benzyl-1-(4-bromophényl)-*N*-méthylméthanamine (14d)**

[243]

En suivant la procédure générale N, à partir de 4-bromobenzaldéhyde (93 mg, 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol) pendant 24 h, l'amine **14d** correspondante sous forme d'huile jaune a été obtenue (75 mg, 52 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant : Pentane/AcOEt [98/2] à [95/5].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,37 (d, $J = 8,05$ Hz, 2H), 7,27 (m, 2H), 7,18 (m, 5H), 3,44 (s, 2H), 3,39 (s, 2H), 2,09 (s, 3H) ppm. **¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz):** δ 131,3, 130,6, 128,9, 128,3, 127,0, 61,9, 61,1, 42,2 ppm.



***N*-benzyl-*N*-méthyl-1-(thiophène-2-yl)méthanamine (12o)**

En suivant la procédure générale N, à partir de 2-thiophènescarboxaldéhyde (47 μ L, 0,5 mmol) et de *N*-méthylbenzylamine (150 μ L, 1 mmol) pendant 48 h, l'amine **12o** correspondante sous forme d'huile jaune a été obtenue (69 mg, 64 %) après purification flash chromatographique sur colonne de silice avec un éluant: Pentane/AcOEt [95/5] à [90/10].

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,27 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,22 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 7,16-7,13 (m, 2H), 6,85-6,84 (m, 1H), 6,83 (s, 1H), 3,66 (s, 2H), 3,44 (s, 2H), 2,15 (s, 3H) ppm.
¹³C-RMN (CDCl₃, 125 MHz): δ 142,9, 139,0, 128,9, 128,3, 127,0, 126,4, 125,7, 124,9, 61,1, 56,1, 42,2 ppm. **IR (neat):** ν 3027, 2924, 2837, 2785, 1495, 1452, 1418, 1366, 1340, 1277, 1253, 1222, 1168, 1130, 1075, 1023, 973, 908, 863, 820, 736, 694, 606, 502, 479 cm⁻¹. **HRMS (m/z):** [M+H]⁺ calculée pour C₁₃H₁₆NS : 218,1003 ; trouvée : 218,1009.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif global de cette thèse a été la mise au point d'un système catalytique à base de métaux peu chers, tels que le fer ou le manganèse, portant des ligands non-phosphorés, stables et peu coûteux pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone et des carbonates et des applications en réduction.

Dans un premier temps, la synthèse de complexes de fer tricarbonyle à ligand cyclopentadiénone a été effectuée. Cinq (5) complexes de fer bifonctionnels, dont quatre (4) hydrosolubles, ont été isolés et caractérisés. La chimie du manganèse a également été abordée ; et trois nouveaux complexes ont été synthétisés, isolés et caractérisés par analyse de diffraction des rayons X.

Ensuite, la mise au point des conditions d'hydrogénation du dioxyde de carbone catalysé par le complexe de fer bifonctionnel **Fe20** développé en 2015 par notre équipe a été effectuée. Après une étude complète des paramètres expérimentaux (pression, utilisation d'une base, température, temps de réaction), une activité catalytique maximale de 1466 a été obtenue. Avec les complexes de manganèse, l'étude s'est focalisée sur la réaction de formylation de la morpholine par hydrogénation du dioxyde de carbone. Après l'étude des divers paramètres liés à la réaction, la meilleure activité catalytique pour la formation de la *N*-formylmorpholine a été obtenue avec une conversion de 60 %.

En parallèle, l'efficacité d'un de nos meilleurs complexes a été mise en évidence pour la réduction chimio-sélective de divers aldéhydes et de liaisons C=C de composés α, β - insaturés ainsi que pour l'amination réductrice par transfert d'hydrogène en présence des sels d'acide formique. Divers alcools, cétones et amines ont été obtenus avec de bons à d'excellents rendements avec le complexe bifonctionnel **Fe20** en milieu organique (éthanol). Dans le cas de l'amination réductrice, ces résultats constituent les premiers exemples décrits jusqu'ici dans la littérature pour cette réaction de transfert d'hydrogène catalysé par un complexe de fer. Les exemples décrits dans ce manuscrit sont également les premiers pour la réduction des composés α, β - insaturés en présence d'un agent de réduction tel que le formiate de potassium à la place du gaz dihydrogène.

Cette étude a pu être étendue à nos complexes hydrosolubles dans les réactions d'hydrogénation du dioxyde de carbone et ses dérivés carboniques, de réduction chimio-sélective d'aldéhydes et d'amination réductrice dans l'eau. Le meilleur TON de 1972 a été

obtenu avec le complexe monocationique **6a** pour la réduction du dioxyde de carbone et un meilleur TON de 182 pour l'hydrogénation du bicarbonate d'ammonium. Divers alcools et d'amines ont été obtenus avec de bons rendements à d'excellents rendements ont été obtenus avec les complexes **Fe26** et **Fe27** en présence des sels d'acide formique comme agents de réduction. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal Molecules en 2020.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] E. Leino, P. Mäki-Arvela, V. Eta, D. Y. Murzin, T. Salmi, J. P. Mikkola., « Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO₂ », *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, 383, 1-13.
- [2] T. J. Crowley., *Science.*, **2000**, 289, 270-277.
- [3] P. Falkowski, R. J. Scholes, E. Boyle, J. Canadell, D. Canfield, J. Elser, N. Gruber, K. Hibbard, P. Högberg, S. Linder, F. T. Mackenzie, B. Moore, T. Pedersen, Y. Rosenthal, S. Seitzinger, V. Smetacek, W. Steffen., *Science.*, **2000**, 290, 291-296.
- [4] S. Kar, J. Kothandaraman, A. Goepfert, G. K. S. Prakash., « Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol », *J. CO₂ Util.*, **2018**, 23, 212-218.
- [5] Fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, WG1, "The physical science basis", **2013**.
- [6] S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurency., « Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media », *Nat. Commun.*, **2014**, 1-7.
- [7] « DOCUMENTS extraits du rapport «PANORAMA DES VOIES DE VALORISATION DU CO₂» commandé par l'ADEME à la société ALCIMED ». **2010**.
- [8] « 11. Captage et stockage géologique du CO₂ (CSC), Coll- Les Avis de l'ADEME », *Les Avis de l'ADEME*.
- [9] Service de l'observation et des statistiques, « Chiffres clé de l'environnement - Edition 2015 », **2015**.
- [10] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2016**, 55, 7296-7343.
- [11] A. M. Chapman, C. Keyworth, M. R. Kember, A. J. J. Lennox, C. K. Williams., *ACS Catal.*, **2015**, 5, 1581-1588.
- [12] J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu., *Green Chem.*, **2015**, 17, 1966-1987.
- [13] J. Martínez, J. A. Castro-Osma, A. Earlam, C. Alonso-Moreno, A. Otero, A. Lara-Sanchez, M. North, A. Rodriguez-Diéguez., *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, 21, 9850-9862.
- [14] B. Alotaibi, S. Fan, D. Wang, J. Ye, Z. Mi., *ACS Catal.*, **2015**, 5, 5342-5348.
- [15] J. Shen, R. Kortlever, R. Kas, Y. Y. Birdja, O. Diaz-Morales, Y. Kwon, I. Ledezma-Yanez, K. J. P. Schouten, G. Mul, M. T. M. Koper., *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 8117-8124.
- [16] K. Manthiram, B. J. Beberwyck, A. P. Alivisatos., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 13319-13325. *Chem. Soc.*, vol. 136, n° 38, p. 13319-13325, 2014.

- [17] A. Tlili, E. Blondiaux, X. Frogneux, T. Cantat., *Green Chem.*, **2015**, *17*, 157-168.
- [18] X. Frogneux, O. Jacquet, T. Cantat., *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 1529-1533.
- [19] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang., **2014**, *43*, 631-675.
- [20] I. Siewert., *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, *21*, 15078-15091.
- [21] A. Taheri, L. A. Berben., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 1768-1777.
- [22] E. C. Ashby, J. R. Boone., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5524-5531.
- [23] H. D. Dickson, S. C. Smith, K. W. Hinkle., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 5597-5599.
- [24] M. R. Johnson, B. Rickborn., *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 1041-1045.
- [25] D. M. Du, T. Fang, J. Xu, S. W. Zhang., *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1327-1330.
- [26] G. L. Larson, J. L. Fry., *Org. React.*, **2008**, *71*, 1-737.
- [27] S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakoff., *Green Chem.*, **2005**, *7*, 761-762.
- [28] T. Schaub, R. A. Paciello., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7278-7282.
- [29] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini., *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.*, **2014**, 1-18.
- [30] G. Zassinovich, G. Mestroni., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1051-1069.
- [31] S. Enthaler, J. Von Langermann, T. Schmidt., *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 1207-1217.
- [32] S. Ott., « Ironing out hydrogen storage », *Science.*, **2011**, *333*, 1714-1715.
- [33] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto., *Chem. Lett.*, **1976**, *5*, 863-864.
- [34] Y. Himeda, N. Onozawa-komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa., *Organometallics.*, **2004**, *23*, 1480-1483.
- [35] Y. Himeda, N. Onozawa-komatsuzaki., H. Sugihara, K. Kasuga., *Organometallics.*, **2007**, *26*, 1-8.
- [36] J. F. Hull, Y. Himeda, W. -H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita., *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 383-388.
- [37] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14168-14169.
- [38] S. Sanz, M. Benítez, E. Peris., *Organometallics*, **2010**, *29*, 275-277.
- [39] S. Sanz, A. Azua, E. Peris., *Dalt. Trans.*, **2010**, *39*, 6339-6343.
- [40] C. Liu, J. Xie, G. Tian, W. Li, Q. Zhou, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 2928-2931.
- [41] A. Kumar, S. Semwal, J. Choudhury., *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 2164-2168.
- [42] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori., *Nature.*, **1994**, *368*, 231-233.
- [43] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, *118*, 344-355.
- [44] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C. C. Tai, P. G. Jessop., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7963-7971.
- [45] C. C. Tai, J. Pitts, J. C. Linehan, A. D. Main, P. Munshi, P. G. Jessop., *Inorg. Chem.*,

- 2002, 41, 1606-1614.
- [46] C. A. Thomas, R. J. Bonilla, Y. Huang, P. G. Jessop., *Canada J. Chem.*, **2001**, 79, 719-724.
- [47] J. Z. Zhang, Z. Li, H. Wang, C. Y. Wang., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1996**, 112, 9-14.
- [48] O. Krocher, R. A. Koppel, A. Baiker., *Chem. commun.*, **1997**, 2, 453-454.
- [49] Y. Gao, J. K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, G. Payap., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 2, 3212-3217.
- [50] C. Yin, Z. Xu S. -Y. Yang, S. M. Ng, K. Y. Wong, Z. Lin, C. P. Lau., *Organometallics.*, **2001**, 20, 1216-1222.
- [51] S. M. Ng, C. Yin, C. H. Yeung, T. C. Chan, C. P. Lau., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2004, 1788-1793.
- [52] C. A. Hu, M. S. Sanford., *Am. Chem. Soc. Catal.*, **2013**, 3, 2412-2416.
- [53] G. A. Filonenko, R. Van Putten, E. N. Schulpen, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko., *ChemCatChem.*, **2014**, 6, 1526-1530.
- [54] G. A. Filonenko, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko., *ACS Catal.*, **2013**, 3, 2522-2526.
- [55] Q. Liu, L. Wu, S. Gülak, N. Rockstroh, R. Jackstell, M. Beller., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2014**, 53, 7085-7088.
- [56] J. Kothandaraman, M. Czaun, A. Goepfert, R. Haiges, J. -P. Jones, R. B. May, G. K. S. Prakash, G. A. Olah., *ChemSusChem.*, **2015**, 8, 1442-1451.
- [57] K. Rohmann, J. Kothe, M. W. Haenel, U. Englert, M. Hölscher, W. Leitner., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2016**, 55, 8966-8969.
- [58] A. R. Sahoo, F. Jiang, C. Bruneau, G. V. M. Sharma, S. Suresh, T. Roisnel, V. Dorcet, M. Achard., *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 3492-3498.
- [59] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 257-266.
- [60] E. Graf, W. Leitner., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 623, 623-624.
- [61] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaher., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 475, 257-266.
- [62] R. Fornika, H. Görls, B. Seeman, W. Leitner., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1479-1481.
- [63] J. Tsai, K. M. Nicholas., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5117-5124.
- [64] F. Bertini, M. Glatz, N. Gorgas, B. Stoger, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. Kirchner, L. Gonsalvi., *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 5024-5029.
- [65] A. Dubey, L. Nencini, R. R. Fayzullin, C. Nervi, J. R. Khusnutdinova., *Am. Chem. Soc. Catal.*, **2017**, 7, 3864-3868.

- [66] C. Tai, T. Chang, B. Roller, P. G. Jessop., *Inorg. chemistry*, **2003**, *42*, 7340-7341.
- [67] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurency, M. Beller., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9777-9780.
- [68] A. Boddien, B. Loges, F. Gartner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8924-8934.
- [69] C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 20701-20704.
- [70] F. Bertini, I. Mellone, A. Ienco, M. Peruzzini, L. Gonsalvi., *Am. Chem. Soc. Catal.*, **2015**, *5*, 1254-1265.
- [71] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9948-9952.
- [72] O. Rivada-wheelaghan, A. Dauth, G. Leitus, Y. Diskin-posner, et D. Milstein., *Inorg. chemistry*, **2015**, *54*, 4526-4538.
- [73] F. Bertini, N. Gorgas, B. Stoger, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. A. Kirchner, L. Gonsalvi., *Am. Chem. Soc. Catal.*, **2016**, *6*, 2889-2893.
- [74] Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari, W. H. Bernskoetter., *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 4291-4299.
- [75] C. Federsel, C. Ziebart, R. Jackstell, W. Baumann, M. Beller., *Chem. - A Eur. J.*, **2012**, *18*, 72-75.
- [76] Y. M. Badii, W. -H. Wang, J. F. Hull, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, Y. Himeda, E. Fujita., *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 12576-12586.
- [77] M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, J. C. Linehan., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11533-11536.
- [78] M. S. Jeletic, M. L. Helm, E. B. Hulley, M. T. Mock, A. M. Appel, et J. C. Linehan., *Am. Chem. Soc. Catal.*, **2014**, *4*, 3755-3762.
- [79] S. A. Burgess, K. Grubel, A. M. Appel, E. S. Wiedner, J. C. Linehan., *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 8580-8589.
- [80] M. R. Mills, C. L. Barnes, W. H. Bernskoetter., *Inorg. chemistry*, **2018**, *57*, 1590-1597.
- [81] C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel., *Am. Chem. Soc. Catal.*, **2015**, *5*, 5301-5305.
- [82] S. A. Burgess, A. J. Kendall, D. R. Tyler, J. C. Linehan, A. M. Appel., *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 3089-3096.
- [83] R. C. Cammarota, M. V. Vollmer, J. Xie, J. Ye, J. C. Linehan, S. A. Burgess, A. M. Appel, L. Gagliardi, C. C. Lu., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 14244-14250.
- [84] B. G. Schieweck, N. F. Westhues, J. Klankermayer., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 6519-6523.

- [85] T. Zhao, X. Hu, Y. Wu, Z. Zhang., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2019**, *58*, 722-726.
- [86] S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada, S. Fukuzumi., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2006**, 4657-4663.
- [87] H. Hayashi, S. Ogo, S. Fukuzumi., *Chem. Commun.*, **2004**, 2714-2715.
- [88] G. Zhao, F. Joó., *Catal. Commun.*, **2011**, *14*, 74-76.
- [89] A. Azua, S. Sanz, E. Peris., *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, *17*, 3963-3967.
- [90] T. J. Schmeier, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, N. Hazari., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9274-9277.
- [91] E. Fujita, Y. Himeda., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5114-5123.
- [92] S. M. Lu, Z. Wang, J. Li, J. Xiao, C. Li., *Green Chem.*, **2016**, *18*, 4553-4558.
- [93] F. Joó, G. Laurency, P. Karády, J. Elek, L. Nádasi, R. Roulet., *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, *14*, 857-859.
- [94] G. Laurency, F. Joo, L. Nadasdi., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5083-5088.
- [95] J. Elek, L. Nádasi, G. Papp, G. Laurency, F. Joó., *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, *255*, 59-67.
- [96] S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurency., *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 1-7.
- [97] Z. Dai, Q. Luo, H. Cong, J. Zhang, T. Peng., *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 3055-3060.
- [98] F. Gassner, W. Leitner., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1465-1466.
- [99] F. Joó, G. Laurency, L. Nádasi, J. Elek., *Chem. Commun.*, **1999**, 971-972.
- [100] J. Tsai, K. M. Nicholas., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5117-5124.
- [101] S. Ding, N. Jiao., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, *51*, 9226-9237.
- [102] E. A. Mikhalyova, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, A. W. Addison, V. V. Pavlishchuk., *Dalt. Trans.*, **2011**, *40*, 10989-10996.
- [103] P. Supsana, T. Liaskopoulos, P. G. Tsoungas, G. Varvounis., *Synlett.*, **2007**, 2671-2674.
- [104] J. J. Teo, Y. Chang, H. C. Zeng., *Langmuir.*, **2006**, *22*, 7369-7377.
- [105] J. Sharma, S. Mahima, B. A. Kakade, R. Pasricha, A. B. Mandale, K. Vijayamohanan., *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 13280-13286.
- [106] A. Dubey, A. K. Upadhyay, P. Kumar., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 744-746.
- [107] S. Ding, N. Jiao., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, *51*, 9226-9237.
- [108] P. Haynes, H. L. Slauch, F. J. Kohnle., *tetrahedron lett.*, **1970**, *11*, 365-368.
- [109] L. Zhang, Z. Han, X. Zhao, Z. Wang, K. Ding., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6186-6189.
- [110] Y. Zhang, J. Wang, H. Zhu, T. Tu., *Chemistry – An Asian Journal.*, **2018**, *13*, 3018-3021.
- [111] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8851-8852.

- [112] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 707-708.
- [113] P. Munshi, D. J. Heldebrant, E. P. McKoon, P. A. Kelly, C. C. Tai, et P. G. Jessop., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 2725-2727.
- [114] L. Schmid, A. Canonica, A. Baiker., *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, *255*, 23-33.
- [115] U. Jayarathne, N. Hazari, W. H. Bernskoetter., *Am. Chem. Soc. Catal.*, **2018**, *8*, 1338-1345.
- [116] P. Daw, S. Chakraborty, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein., *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2500-2504.
- [117] P. Haynes, L. H. Slaugh, J. F. Kohnle., *Tetrahedron Lett.*, **1970**, *11*, 365-368.
- [118] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9777-9780.
- [119] J. Doat., « le point sur le méthanol via la biomasse en france et dans le monde. », *Bois forets des Trop.*, **1986**, 89-95.
- [120] A. P. C. Ribeiro, L. M. D. R. S. Martins, A. J. L. Pombeiro., *Green Chem.*, **2017**, *19*, 4811-4815.
- [121] A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes, A. Basile., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, *29*, 355-368.
- [122] P. Hu, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein., *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 2649-2652.
- [123] W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 12936-12973.
- [124] W. H. Bernskoetter, N. Hazari., *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 1049-1058.
- [125] N. Onishi, G. Laurenczy, M. Beller, Y. Himeda., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *373*, 317-332.
- [126] K. I. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 629-631.
- [127] C. A. Huff, M. S. Sanford., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18122-18125.
- [128] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein., *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 609-614.
- [129] S. Wesselbaum, T. Stein, J. Klankermayer, W. Leitner., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7499-7502.
- [130] Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang, K. Ding., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, *124*, 13218-13222.
- [131] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. V. Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner., *Chem. Sci.*, **2015**, *6*,

693-704.

- [132] N. M. Rezayee, C. A. Huff, M. S. Sanford., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 1028-1031.
- [133] J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. S. Prakash., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 778-781.
- [134] S. Kar, R. Sen, A. Goepfert, G. K. S. Prakash., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 1580-1583.
- [135] S. Kar, A. Goepfert, G. K. S. Prakash., *ChemSusChem.*, **2019**, *12*, 3172-3177.
- [136] M. Everett, D. F. Wass., *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 9502-9504.
- [137] F. Zhang, C. Liu, W. Li, G. Tian, J. Xie, Q. Zhou., *Chine J. Chem.*, **2018**, *36*, 1000-1002.
- [138] S. Kar, A. Goepfert, J. Kothandaraman, G. K. S. Prakash., *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 6347-6351.
- [139] A. Kumar, T. Janes, N. A. Espinosa-jalapa, D. Milstein., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12076-12080.
- [140] V. Zubar, Y. Lebedev, L. M. Azofra, L. Cavallo, O. El-Sepelgy, M. Rueping., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13439-13443.
- [141] E. M. Lane, Y. Zhang, N. Hazari, W. H. Bernskoetter., *Organometallics.*, **2019**, *38*, 3084-3091.
- [142] J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1890-1893.
- [143] F. K. Scharnagl, M. F. Hertrich, G. Neitzel, R. Jackstell, M. Beller., *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, *361*, 374-379.
- [144] T. Thai, D. S. Mérel, A. Poater, S. Gaillard, J.-L. Renaud., *Chem. - A Eur. J.*, **2015**, *21*, 7066-7070.
- [145] S. Fleischer, S. Zhou, K. Junge, M. Beller., *Chem. - An Asian J.*, **2011**, *6*, 2240-2245.
- [146] S. Fleischer, S. Zhou, K. Junge, M. Beller., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2013**, *125*, 5224-5228.
- [147] A. Pagnoux-ozherelyeva, N. Pannetier, M. D. Mbaye, S. Gaillard, J.-L. Renaud., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, *51*, 4976-4980.
- [148] S. Moulin, A. Pagnoux-ozherelyeva., *Chem. - A Eur. J.*, **2013**, *19*, 17881-17890.
- [149] D. S. Mérel, M. Elie, J. F. Lohier, S. Gaillard, J. -L. Renaud., *ChemCatChem.*, **2013**, *5*, 2939-2945.
- [150] L. Claisen, T. Ewan., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1895**, *284*, 245-299.
- [151] S. Coufourier, S. Gaillard, G. Clet, C. Serre, M. Daturi, J. L. Renaud., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 4977-4980.
- [152] S. Coufourier, Q. Gaignard Gaillard, J. F. Lohier, A. Poater, S. Gaillard, et J. -L. Renaud.,

- ACS Catal.*, **2020**, *10*, 2108-2116.
- [153] E. Haak., *European J. Org. Chem.*, **2008**, 788-792.
- [154] E. Haak., *European J. Org. Chem.*, **2007**, 2007, 2815-2824.
- [155] A. Yoshinari, A. Tazawa, S. Kuwata, T. Ikariya., *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 1417-1425.
- [156] W. Huckel, H. Bretschneider., *Berichte.*, **1936**, *70*, 2024.
- [157] D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *607*, 120-128.
- [158] J. N. Hamann, F. Tuczek., *Chem. Commun.*, **2014**, *2*, 2298-2300.
- [159] K. Das, A. Mondal, D. Srimani., *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 9553-9560.
- [160] L. M. Rice, C. H. Grogan, E. E. Reid., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 242-243.
- [161] J. L. Bilke, P. O'Brien., *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 6452-6454.
- [162] L. Claisen, T. Evans., *Ann. der chemie.*, **1895**, *284*, 245-299.
- [163] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurency, M. Beller., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9777-9780.
- [164] F. Bertini, N. Gorgas, B. Stöger, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. Kirchner, L. Gonsalvi., *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 2889-2893.
- [165] F. Zhu, L. Zhu-Ge, G. Yang, S. Zhou., *ChemSusChem.*, **2015**, *8*, 609-612.
- [166] H. J. Knölker, J. Heber, C. H. Mahler., *Synlett.*, **1992**, 1002-1004.
- [167] H. J. Knölker, J. Heber., *Synlett.*, **1993**, 924-926.
- [168] H. J. Knölker, E. Baum, J. Heber., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7647-7650.
- [169] H. J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2064-2066.
- [170] W. Hieber, F. Leutert., *Naturwissenschaften.*, **1931**, *19*, 360-361.
- [171] M. Yadav, J. C. Linehan, A. J. Karkamkar, E. Van Der Eide, D. J. Heldebrant., *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 9849-9854.
- [172] A. Z. Spentzos, C. L. Barnes, W. H. Bernskoetter., *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8225-8233.
- [173] Y. Zhang, P. G. Williard, W. H. Bernskoetter., *Organometallics.*, **2016**, *35*, 860-865.
- [174] C. M. Zall, J. C. Linehan, A. M. Appel., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 9968-9977.
- [175] G. V. S. M. Carrera, N. Jordão, L. C. Branco, M. Nunes Da Ponte., *Faraday Discuss.*, **2015**, *183*, 429-444.
- [176] G. V. S. M. Carrera, N. Jordão, M. M. Santos, M. N. Da Ponte, L. C. Branco., *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 35564-35571.
- [177] R. Rajamanickam, H. Kim, J. W. Park., *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 1-7.
- [178] E. R. Pérez, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, L. G. M. Macedo, U. P. Rodrigues-

- Filho, J. -C. Launay, D. W. Franco., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 8005-8011.
- [179] D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckert, C. L. Liotta., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 5335-5338.
- [180] A. Kumar, T. Janes, N. A. Espinosa-Jalapa, D. Milstein., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12076-12080.
- [181] P. Ryabchuk, K. Stier, K. Junge, M. P. Checinski, M. Beller., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 16923-16929.
- [182] S. C. Mandal, K. S. Rawat, S. Nandi, B. Pathak., *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9* 1867-1878.
- [183] N. B. Johnson, I. C. Lennon, P. H. Moran, J. A. Ramsden., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1291-1299.
- [184] L. A. Saudan., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1309-1319.
- [185] H. Shimizu, I. Nagasaki, K. Matsumura, N. Sayo, T. Saito., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1385-1393.
- [186] F. D. Klingler., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1367-1376.
- [187] S. Munir, D. D. Dionysiou, S. B. Khan, S. M. Shah, B. Adhikari, A. Shah, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, **2015**, *148*, 209-222.
- [188] D. Miyazaki, K. Nomura, H. Ichihara, Y. Ohtsuka, T. Ikeno, T. Yamada., *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1164-1166.
- [189] G. E. Keck, D. Krishnamurthy., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7638-7639.
- [190] S. S. Kotha, N. Sharma, G. Sekar., *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, 1694-1698.
- [191] S. Mazza, R. Scopelliti, X. Hu., *Organometallics.*, **2015**, *34*, 1538-1545.
- [192] N. Gorgas, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner., *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 2664-2672.
- [193] X. Tan, G. Wang, Z. Zhu, C. Ren, J. Zhou, H. Lv, X. Zhang, L. W. Chung, L. Zhang, X. Zhang., *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 1518-1521.
- [194] J. W. Faller, A. R. Lavoie., *Organometallics.*, **2002**, *21*, 3493-3495.
- [195] J. R. Miecznikowski, R. H. Crabtree., *Organometallics.*, **2004**, *23*, 629-631.
- [196] X. Wu, J. Liu, X. Li, A. Zanotti-Gerosa, F. Hancock, D. Vinci, J. Ruan, J. Xiao., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6718-6722.
- [197] T. Mizugaki, Y. Kanayama., *Measurement.*, **1998**, *6*, 2378-2381.
- [198] A. N. Ajjou, J. L. Pinet., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2004**, *214*, 203-206.
- [199] H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi., *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 665-671.
- [200] R. Bar, Y. Sasson, J. Blum., *J. Mol. Catal.*, **1984**, *26*, 327-332.
- [201] F. Joó, A. Bényei., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *363*, 19-21.
- [202] F. Joó., « Aqueous biphasic hydrogenations », *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 738-745.

- [203] D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, A. Kathó, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 200-208.
- [204] I. Yamada, R. Noyori., *Org. Lett.*, **2000**, 2, 3425-3427.
- [205] S. Naskar, M. Bhattacharjee., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5006-5010.
- [206] Z. Yang, Z. Zhu, R. Luo, X. Qiu, J. -t. Liu, J. -K. Yang, W. Tang., *Green Chem.*, **2017**, 19, 3296-3301.
- [207] P. Selvam, S. U. Sonavane, S. K. Mohapatra, R. V. Jayaram., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 542-544.
- [208] M. Kidwai, V. Bansal, A. Saxena, R. Shankar, S. Mozumdar., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 4161-4165.
- [209] M. D. Le Page, B. R. James., *Chem. Commun.*, **2000**, 1647-1648.
- [210] C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2008**, 47, 940-943.
- [211] T. N. Plank, J. L. Drake, D. K. Kim, T. W. Funk., *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, 354, 597-601.
- [212] G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, K. Junge, M. Beller., *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 744, 156-159.
- [213] D. Ndiaye, S. Coufourier, M. D. Mbaye, S. Gaillard, J. -L. Renaud., *Molecules.*, **2020**, 25, 421-431.
- [214] A. Lator, S. Gaillard, A. Poater, J. -L. Renaud., *Chem. - A Eur. J.*, **2018**, 24, 5770-5774.
- [215] S. Kobayashi, H. Ishitani., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1069-1094.
- [216] C. F. Lane., "Sodium Cyanoborohydride-A Highly Selective Agent for Organic Functional Groups"., *Aldrichim. Acta.*, **1975**, 8, 3-10.
- [217] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 93, 2897-2904.
- [218] M. D. Bhor, M. J. Bhanushali, N. S. Nandurkar, B. M. Bhanage., *tetrahedron lett.*, **2008**, 49, 965-969.
- [219] M. Kitamura, D. Lee, S. Hayashi, S. Tanaka, M. Yoshimura., *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 8685-8687.
- [220] R. Kadyrov, T. H. Riermeier., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2003**, 42, 5472-5474.
- [221] S. Ogo, K. Uehara, T. Abura, S. Fukuzumi., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3020-3021.
- [222] D. Gnanamgari, A. Moores, E. Rajaseelan, R. H. Crabtree., *Organometallics.*, **2007**, 26, 1226-1230.
- [223] X. Li, L. Li, Y. Tang, L. Zhong, L. Cun, J. Zhu, J. Liao, J. Deng., *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 2981-2988.
- [224] Y. Yang, Z. Ma, T. Song., *ChemCatChem.*, **2019**, 11, 1313-1319.

- [225] B. Ding, Z. Zhang, Y. Liu, M. Sugiyama, T. Imamoto, W. Zhang., *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3690-3693.
- [226] Y. Sasson, J. Blum., *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 1887-1896.
- [227] K. Griesbaum, M. Hilß, J. Bosch., *Tetrahedron.*, **1996**, *52*, 14813-14826.
- [228] X. Wu, C. Corcoran, S. Yang, J. Xiao., *ChemSusChem.*, **2008**, *1*, 71-74.
- [229] J. M. Ovian, C. B. Kelly, V. A. Pistrutto, N. E. Leadbeater., *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 1286-1289.
- [230] S. Elangovan, M. Garbe, H. Jiao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2016**, *55*, 15364-15368.
- [231] M. B. Widegren, G. J. Harkness, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, M. L. Clarke., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2017**, *56*, 5825-5828.
- [232] N. Murai, M. Yonaga, K. Tanaka., *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 3812-3813.
- [233] M. Zhao, W. Xie, C. Cui., *Chem. - A Eur. J.*, **2014**, *20*, 9259-9262.
- [234] L. Shi, Y. Liu, Q. Liu, B. Wei, G. Zhang., *Green Chem.*, **2012**, *14*, 1372-1375.
- [235] D. Wang, W. G. Shuler, C. J. Pierce, M. K. Hilinski., *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 3826-3829.
- [236] L. Auer, C. Weymuth, R. Scheffold., *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, *76*, 810-818.
- [237] P. T. K. Arachchige, H. Lee, C. S. Yi., *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 4932-4947.
- [238] G. A. Molander, D. L. Sandrock., *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1597-1600.
- [239] Y. J. Jung, J. W. Bae, E. S. Park, Y. M. Chang, C. M. Yoon., *tetrahedron lett.*, **2003**, *59*, 10331-10338.
- [240] D. Gulcemal, S. Gulcemal, C. M. Robertson, J. Xiao., *Organometallics.*, **2015**, *34*, 4394-4400.
- [241] P. N. Kolesnikov, N. Z. Yagafarov, D. L. Usanov, V. I. Maleev, D. Chusov., *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 173-175.
- [242] X. Wu, J. Xiao., *Chem. Commun.*, **2007**, *2007*, 2449-2466.
- [243] K. Milne, J. Sun, E. A. Zaal, J. Mowat, P. H. N. Celie, A. Fish, C. R. Berkers, G. Forlani, F. Loayza-Puch, C. Jamieson, R. Agami., *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **2019**, *29*, 2626-2631.
- [244] K. Yamaguchi, J. He, T. Oishi, N. Mizuno., *Chem. - A Eur. J.*, **2010**, *16*, 7199-7207.