



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE  
PREPAREE A L'INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553

Ecole doctorale Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie

Par

Mme Léa Radal

---

**Synthèse, caractérisation et complexations aux métaux de transition de ligands hybrides ferrocénylphosphine di- et trifonctionnels.**

---

Thèse présentée et soutenue à l'université de Bourgogne Franche-Comté, le 21 février 2020

Composition du Jury :

|                        |   |                      |
|------------------------|---|----------------------|
| Mme LABANDE Agnès      | Chargé de recherche CNRS–LCC Toulouse Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS | Rapporteur           |
| M. ARMSPACH Dominique  | Professeur–Université de Strasbourg   | Rapporteur           |
| Mme VIAU Lydie         | Chargé de recherche CNRS–Université de Bourgogne Franche-Comté                      | Examinatrice         |
| M. SOULÉ Jean-François | Chargé de recherche CNRS–Université de Rennes 1                                     | Examineur            |
| Mme PIRIO Nadine       | Professeur–Université de Bourgogne Franche-Comté                                    | Directeur de thèse   |
| M. HIERSO Jean-Cyrille | Professeur–Université de Bourgogne Franche-Comté                                    | Codirecteur de thèse |

**Titre :** Synthèse, caractérisation et complexations aux métaux de transition de ligands hybrides ferrocénylphosphine di- et trifonctionnels.

**Mots clés :** ferrocène, ligand hybride, phosphine, acide de Brønsted, aminoacide, complexation

**Résumé :** Les composés organométalliques qui contiennent un métal lié à au moins un atome de carbone, sont utilisés dans des domaines très variés de la chimie : par exemple en recherche médicale pour des traitements anticancéreux, dans les réactions catalytiques en tant que catalyseurs ou ligands, en électrochimie pour leur potentiel rédox, en chimie des matériaux pour leurs propriétés optiques ou électroniques. La famille de composés organométalliques centrale de cette thèse est celle du ferrocène pour ses propriétés physiques et chimiques, et en particulier sa robustesse, et la possibilité de multiples substitutions offerte sur ses deux cycles cyclopentadiényle en position « sandwich » autour du fer, la fonctionnalisation dissymétrique de ses anneaux cyclopentadiényle étant un défi majeur. La première partie de cette thèse analyse la bibliographie des synthèses de composés ferrocéniques hybrides phosphorés, et leurs études en tant que ligands en chimie de coordination et en catalyse.

La deuxième partie porte sur le développement de deux nouvelles familles de ferrocènes hybrides [acide de Brønsted/base de Lewis] élaboré sur une plateforme ferrocénique préalablement dialkylée à conformation contrainte. La synthèse de ligands de type  $[\text{PR}_2/\text{CO}_2\text{H}]$  et leurs études de complexation ont été réalisées. L'évolution de cette famille par réaction d'amidation a permis d'accéder à de nouveaux ferrocènes plus polaires de type  $[\text{PR}_2/\text{CONHCH}_2\text{SO}_3\text{NHEt}_3]$ . La troisième partie traite du développement de ferrocènes hybrides trifonctionnels de type [phosphine/aminoacide]. Différents aminoacides ont été intégrés qui permettent de diversifier les environnements stériques, pouvant ainsi rigidifier les structures de ligands et favoriser divers types de complexation avec des métaux de transition en vue de leur utilisation en catalyse sélective.

**Title :** Synthesis, characterization and complexation of di- and trifunctional hybrid ferrocenylphosphine ligands.

**Keywords :** ferrocene, hybrid ligand, phosphine, Brønsted acid, aminoacid, complexation

**Abstract :** Organometallic compounds with a metal-carbon bond are used in various fields of chemistry: for example, in medical research for anticancer treatments, in catalytic reactions as catalysts or ligands, in electrochemistry for their redox potentials, in materials chemistry for their optical and electronic properties. The principal family of organometallic compounds of this thesis is ferrocene due to its physical and chemical properties particularly its robustness and the possibility of multiple substitutions on cyclopentadienyl ligands, the dissymmetric functionalization of these cyclopentadienyl rings being a major challenge. The first part of this thesis describes the bibliography of syntheses of phosphorus-containing hybrid ferrocene compounds and their studies as ligands in coordination chemistry and catalysis.

The second part focuses on the development of two new hybrid ferrocene families [Brønsted acid/Lewis base] on a dialkylated ferrocene platform with constrained conformation. More precisely, the synthesis and complexation of ligands type  $[\text{PR}_2/\text{CO}_2\text{H}]$  and  $[\text{PR}_2/\text{CONHCH}_2\text{SO}_3\text{NHEt}_3]$  have been done. Interestingly, the evolution of the former ligand type by amidation allows us to have an access to more polar ferrocene families (latter type). The third part investigates the development of trifunctional hybrid ferrocenes type [phosphine/aminoacid]. Various aminoacids have been introduced to diversify steric environments, lock the ligand structures and favor various modes of complexation with transition metals to use in selective catalysis.