

La catalyse homogène au fer

Vers des réactions de réduction sélectives plus éco-durables

Résumé Les deux dernières décennies ont vu une étonnante croissance de l'utilisation de catalyseurs homogènes à base de fer comme alternative efficace aux métaux de transition nobles dans les transformations synthétiques en chimie moléculaire, notamment dans le domaine de la réduction d'insaturations. Cet article illustre ce développement rapide, en sélectionnant des exemples représentatifs du progrès de cette technologie grâce à laquelle des systèmes catalytiques plus éco-durables pourront être développés dans un futur proche.

Mots-clés Fer, catalyse homogène, réduction, hydrogénation, chimie verte.

Abstract **Homogeneous catalysis by iron: towards more eco-sustainable selective reduction reactions**

The last two decades have seen an amazing improvement of the use of homogeneous iron catalysts as an efficient alternative to noble transition metals in molecular synthetic transformations, with a special focus on the reduction of unsaturated bonds. This article highlights this fast development, selecting representative examples of the progress of this technology that stimulates the development of greener catalytic systems in the near future.

Keywords Iron, homogeneous catalysis, reduction, hydrogenation, green chemistry.

Le fer comme catalyseur de réduction : un intérêt croissant

La catalyse apparaît comme l'une des solutions proposées par Paul Anastas et John C. Warner dans leurs douze principes de la chimie verte, comme réponses à la situation critique actuelle vis-à-vis du changement climatique et de la gestion des ressources et des déchets sur Terre. Dans ce contexte, la substitution en catalyse des métaux de transition nobles par ceux de la première période du bloc d est à la fois une nécessité absolue et un des défis pour la chimie du début de ce millénaire. La catalyse homogène des réactions de réduction, classiquement promues par des métaux tels que platine, rhodium, palladium ou ruthénium, n'échappe pas à cet impératif. Même si leur transfert vers le domaine industriel n'en est qu'à ses balbutiments, le développement des catalyseurs homogènes à base de fer pour les réactions de réduction suscite un vif intérêt dans le milieu académique [1]. Cet article illustre la rapidité de ce développement en sélectionnant des exemples représentatifs du progrès de cette technologie, tant dans les substrats concernés (molécules possédant des doubles ou triples liaisons carbone-carbone, des fonctions carbonyles ou carboxyliques, CO₂) que par la stratégie employée (réaction avec H₂, transfert d'hydrogène, hydrosilylation, auto-transfert d'hydrogène).

Réduction d'alcynes et d'alcènes

La réduction des alcynes et des alcènes par hydrogénation ou transfert d'hydrogène est un outil fondamental en synthèse moléculaire pour conduire respectivement aux oléfines ou aux alcanes correspondants. Depuis plus d'un demi-siècle, les catalyseurs homogènes à base de métaux de transition tels que le rhodium ou le ruthénium ont dominé ce domaine de recherche, couronné par l'attribution du prix Nobel de chimie en 2001 à Ryoji Noyori et William Knowles. Bien que des premiers succès aient été obtenus au début des années 1960, ce n'est que depuis une vingtaine d'années que des catalyseurs à base de fer ont pu atteindre des activités compétitives.

Hydrogénation régiospécifique des oléfines

Les premiers résultats les plus significatifs ont été obtenus par Paul Chirik dès 2004 [2]. Ses catalyseurs construits sur des atomes de fer(0) associés à des ligands pinces tridentes de type bis-iminopyridine (*figure 1, Cat1*) sont capables de réduire les oléfines avec un bas taux catalytique (0,33 mol%), à 22 °C sous une faible pression d'hydrogène (4 atm.). Ainsi, le oct-1-ène est réduit en octane en 12 min avec une excellente activité (TOF : 1 814 mol.h⁻¹). Il est encore plus intéressant de noter que ce catalyseur peut être régiospécifique. La réduction du (+)-(R)-limonène conduit au (+)-*p*-menthène : la double liaison C=C *gem*-disubstituée est réduite, tandis que la double liaison trisubstituée est laissée intacte.

Semi-hydrogénation des alcynes en alcènes (E)

L'hydrogénation sélective des alcynes conduisant stéréosélectivement aux alcènes est un autre défi chimique. Le palladium de Lindlar (5 % de palladium et 3 % de plomb en masse supporté sur CaCO₃) est un des catalyseurs les plus connus pour réaliser cette transformation, et l'alcène obtenu présente une géométrie (*Z*). En utilisant un catalyseur de fer associé à un ligand pince de type diphosphino-acridine (*figure 1, Cat2*), une semi-hydrogénation d'alcynes internes a conduit majoritairement aux alcènes de géométrie (*E*) par réaction à 90 °C sous 4-10 atm. de H₂. Cette haute sélectivité vis-à-vis de l'isomère (*E*), relativement rare en hydrogénation catalysée par les métaux de transition, est le résultat de l'isomérisation facilitée de l'isomère (*Z*) initialement formé en présence du catalyseur **Cat2**. Remarquablement, cette réaction tolère des groupements fonctionnels potentiellement réductibles tels que les esters ou les nitriles [3].

Hydrosilylation d'alcènes et d'alcynes : une réaction cruciale pour l'industrie des silicones

Enfin, l'hydrosilylation d'alcènes pour la production de dérivés de type silicone représente l'une des applications de plus haut tonnage de la catalyse homogène dans l'industrie chimique. Dans ce domaine, les complexes les plus performants sont à base de platine, tels que le catalyseur de Speier

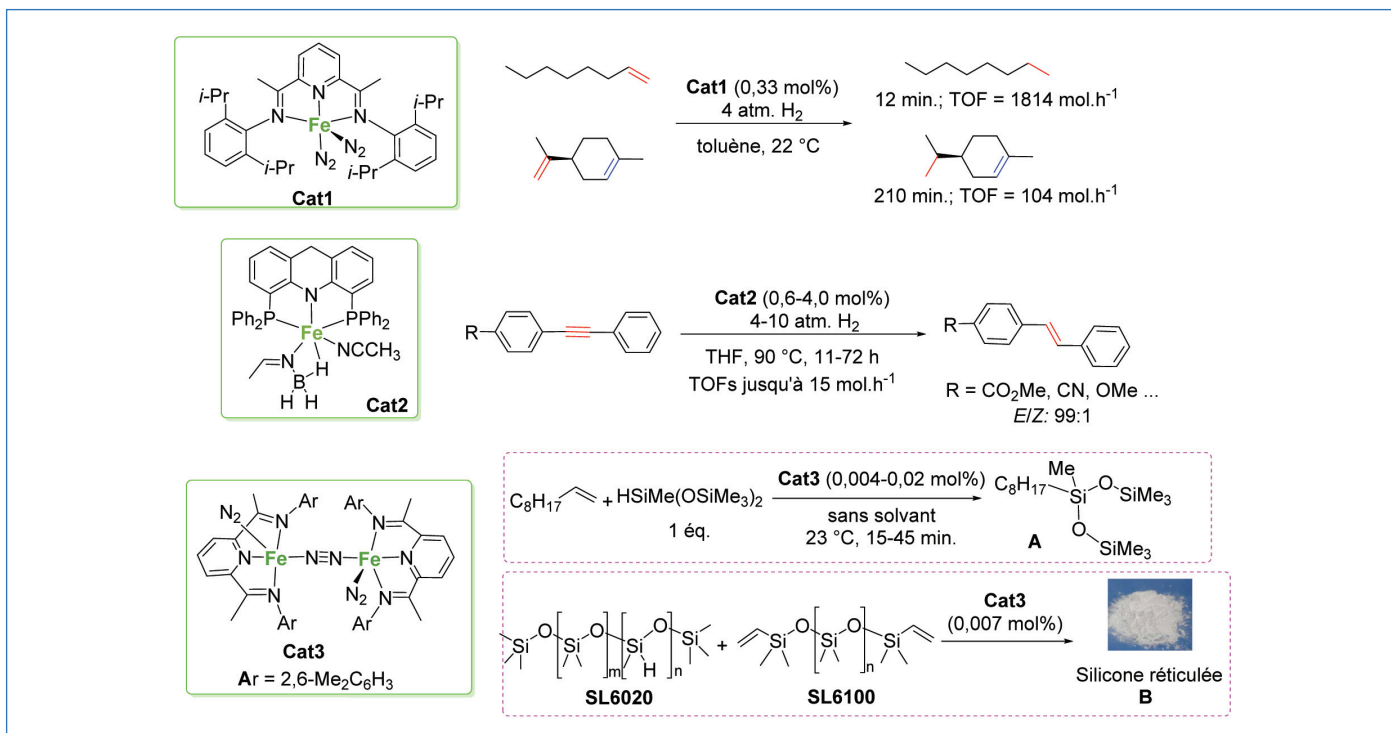


Figure 1 - Catalyseurs au fer de type pince pour la réduction sélective d'alcènes et d'alcynes.

[H₂PtCl₆].6H₂O et celui de Karstedt [Pt₂(Me₂SiCH=CH₂)₂O]₃. Même s'ils sont toujours moins actifs que ces derniers, les catalyseurs à base de fer ont été abondamment développés ces dernières décennies. L'hydrosilylation d'oléfines terminales ou cycliques a été réalisée en présence de phénylsilane (1 éq.), sans solvant, à 23 °C pendant 15-46 min, en utilisant des complexes de fer(0) bis-iminopyridine tels que **Cat3** (figure 1) à un taux catalytique extrêmement bas ($\leq 0,02$ mol%). Le catalyseur peut être également préparé *in situ* à partir de FeCl₂, du ligand bis-iminopyridine et de NaBHET₃ comme réducteur du fer. Les alkylsilanes correspondants ont été obtenus avec d'excellents rendements (97-98 %) et une sélectivité anti-Markovnikov, même sur des alcènes fonctionnalisés [4]. De façon remarquable, les groupements fonctionnels réductibles tels que les esters, cétones, aldimines et nitriles sont tolérés [5]. Ce système catalytique permet ainsi de préparer avec 98 % de conversion le 3-octyl-1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane **A**, utilisé comme adjuvant en agriculture notamment pour un meilleur épandage de pesticides, et comme amplificateur de performance dans les formulations cosmétiques pour les soins du visage ou des maquillages. À des taux catalytiques de 0,007 mol%, il a également permis de préparer des polymères silicones réticulés **B**, utilisés comme revêtements anti-adhésifs pour les étiquettes et rubans, à partir de deux précurseurs silicones liquides commerciaux, SL6100 et SL6020, à 23 °C en 2 h. Enfin, les systèmes catalytiques de type **Cat1** et **Cat3** permettent de réaliser efficacement l'hydrosilylation des alcynes internes, notamment fonctionnalisés, pour conduire aux vinylsilanes (*E*) [2, 5].

Réduction de dérivés carbonylés

Hydrogénation et transfert d'hydrogène des aldéhydes et cétones

L'hydrogénation sélective des aldéhydes et cétones est un autre défi en synthèse moléculaire, notamment en synthèse

multi-étapes de composés naturels. Elle est classiquement effectuée avec des quantités stœchiométriques de réactifs métalliques tels que NaBH₄ ou LiAlH₄. La réduction de dérivés carbonylés a été réalisée notamment par des complexes de type Knölker (figure 2). Le complexe **Cat4**, très différent des complexes vus jusqu'à présent, a été décrit comme l'un des premiers catalyseurs présentant des efficacités élevées dans des conditions très douces (température ambiante) [6].

S'inspirant de travaux pionniers de Milstein, une série de complexes de fer pinces tels que **Cat5^H** ont démontré de bonnes activités en hydrogénation d'aldéhydes (TOF jusqu'à 120 h⁻¹) et de cétones (TOF jusqu'à 770 h⁻¹) [7] (figure 2). De façon intéressante, en modifiant l'architecture du ligand (R = Me), le catalyseur correspondant **Cat5^{Me}** montre d'excellentes robustesse et activité pour l'hydrogénation des aldéhydes, avec des TON et TOF allant jusqu'à 80 000 et 20 000 mol.h⁻¹, respectivement, pour des charges catalytiques aussi basses que 12,5 ppm [7].

Un autre aspect fondamental en réduction est la chimiosélectivité de la réaction. Ainsi en série fer, la réduction de dérivés cétoniques α,β -insaturés peut être maîtrisée en fonction de l'architecture du complexe utilisé. En utilisant un complexe de type Knölker (figure 2, **Cat6**), l'hydrogénation de cétones α,β -insaturées peut se faire chimiosélectivement vers les cétones saturées correspondantes, avec des rendements de 48 à 99 % [8]. Notamment, cette réduction sélective peut s'appliquer à des dérivés stéroïdiens tels que la (+)-4-cholestène-3-one et la progestérone. *A contrario*, en utilisant un complexe de fer fluorure cationique associé à un ligand tétraphosphine (**Cat7**) en présence de 1-5 mol% d'acide trifluoroacétique (TFA), l'hydrogénation d'aldéhydes aliphatiques et aromatiques est réalisée avec une bonne efficacité (TOF jusqu'à 360 mol.h⁻¹ sous 20 atm. d'H₂ à 120 °C) et permet d'obtenir sélectivement des alcools allyliques par hydrogénation d'aldéhydes α,β -insaturés, tels que par exemple le géranol et l'alcool périllylique obtenus à partir du citral et du (S)-périllaldéhyde, respectivement [9].

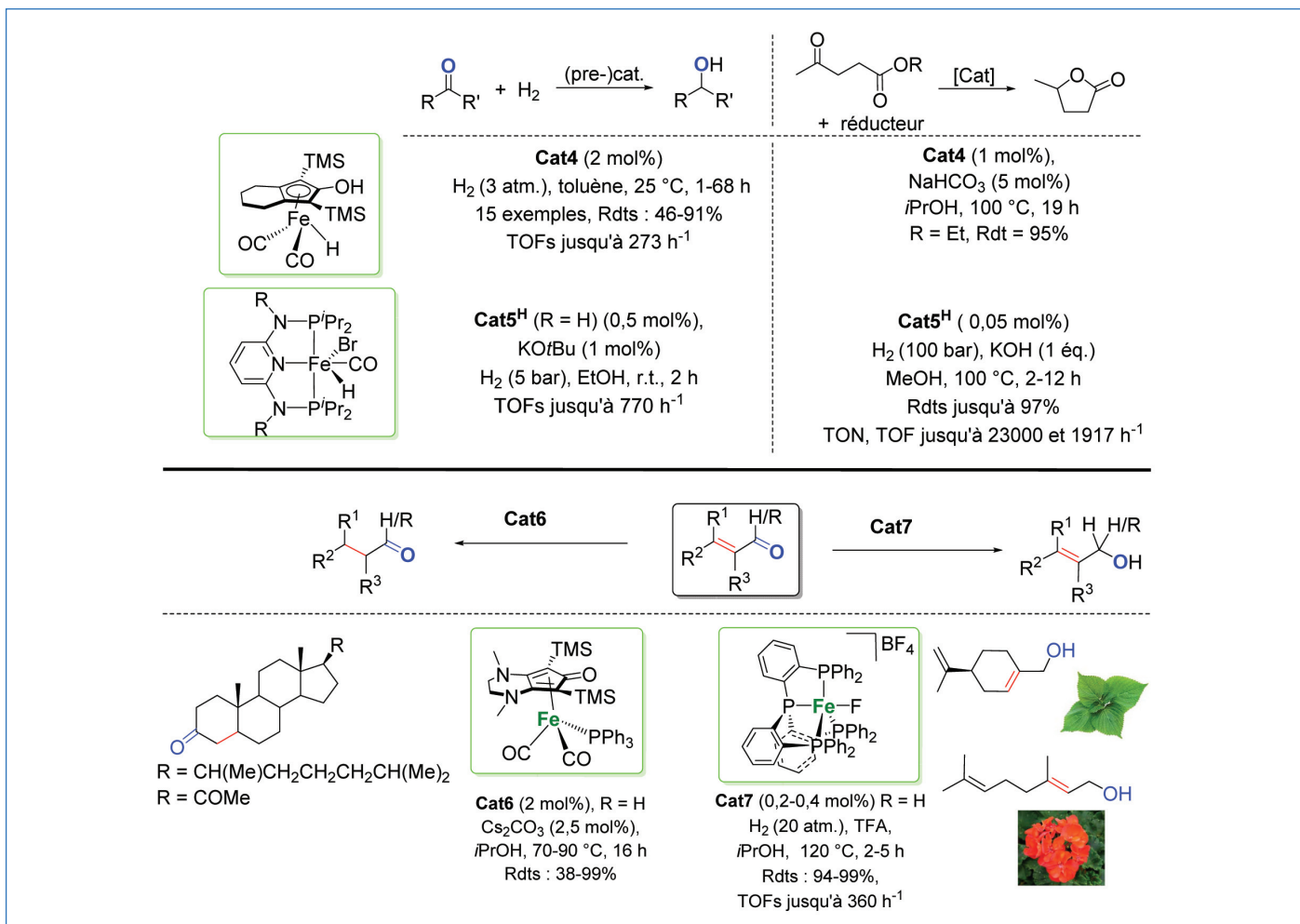


Figure 2 - Complexes de fer en hydrogénation catalytique de dérivés carbonylés.

Une application intéressante est la conversion de l'acide lévulinique, une des grandes molécules plateformes en biomasse, en γ -valérolactone (GVL), un carburant vert en devenir. L'hydrogénation de l'acide lévulinique et de son ester méthylique par **Cat5^H** permet de générer le GVL avec des TON et TOF de 23 000 et 1 917 h⁻¹, respectivement [10]. Cette transformation peut être également faite par transfert d'hydrogène à partir du lévulinate d'éthyle, par réaction en présence de 1 mol% de **Cat4** et de 5 mol% de NaHCO₃ dans l'isopropanol (TON = 95) [10]. Même si ces résultats sont très prometteurs, ils n'atteignent pas encore ceux développés avec des catalyseurs à base d'iridium avec des TON de plus de 170 000.

Hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones

Même si les hydrogénations et le transfert d'hydrogène sont deux méthodologies éco-compatibles de choix pour réduire les dérivés carbonylés, l'hydrosilylation peut être une alternative intéressante pour la transformation sélective de molécules polyfonctionnelles, en particulier lorsque les réducteurs sont le PMHS (polyméthylhydrosiloxane) et le TMDS (1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane), deux hydrosilanes bon marché. Durant la dernière décennie, de nombreux catalyseurs à base de fer tels que des complexes cyclopentadiényl tabouret-piano **Cat8-9** [11-12] ou des complexes pinces **Cat10-11** [13] ont été décrits pour l'hydrosilylation de dérivés carbonylés [1]. Pour illustrer la diversité moléculaire des complexes de fer utilisés, la *figure 3* décrit quelques complexes représentatifs de chaque famille. Pour l'hydrosilylation de cétones, l'un des meilleurs catalyseurs est le complexe de fer(II) bis-(triméthylsilyl)amido coordonné

à un ligand de type N-phosphinoamidate **Cat12** qui permet d'atteindre des TOF allant jusqu'à 23 600 h⁻¹ [14].

Réduction de dérivés carboxyliques et de CO₂

La réduction de doubles liaisons C=O de dérivés carboxyliques, moins réactives que celles des aldéhydes ou des cétones, n'est qu'à ses débuts en catalyse au fer, en comparaison aux réductions catalysées par les métaux de transition nobles tels que le ruthénium.

Réduction d'amides pour l'obtention d'amines

Dans la série des dérivés carboxyliques, les carboxamides sont sans nul doute les plus difficiles à réduire sélectivement. De plus, la chimiosélectivité de la réduction est cruciale puisqu'au sein de la fonction amide, le clivage soit de la liaison C-N, soit de la liaison C=O, peut se faire, en fonction des conditions de la réaction, conduisant aux amines et/ou aux alcools (*figure 4a*).

À l'heure actuelle, un des systèmes les plus efficaces utilise un complexe hydruure de fer associé à un ligand pince PNP, **Cat13^{Et}**. L'hydrogénation conduit aux alcools et aux amines résultant de la rupture de la liaison C-N de l'amide [15]. Ce catalyseur permet également la réduction de nitriles pour conduire à des amines primaires. Mais lorsque la réduction est réalisée en présence d'hydrosilanes, c'est la liaison C=O des amides secondaires et tertiaires qui subit une désoxygénation pour conduire aux amines correspondantes. Plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés tels que Fe₃(CO)₁₂ ou

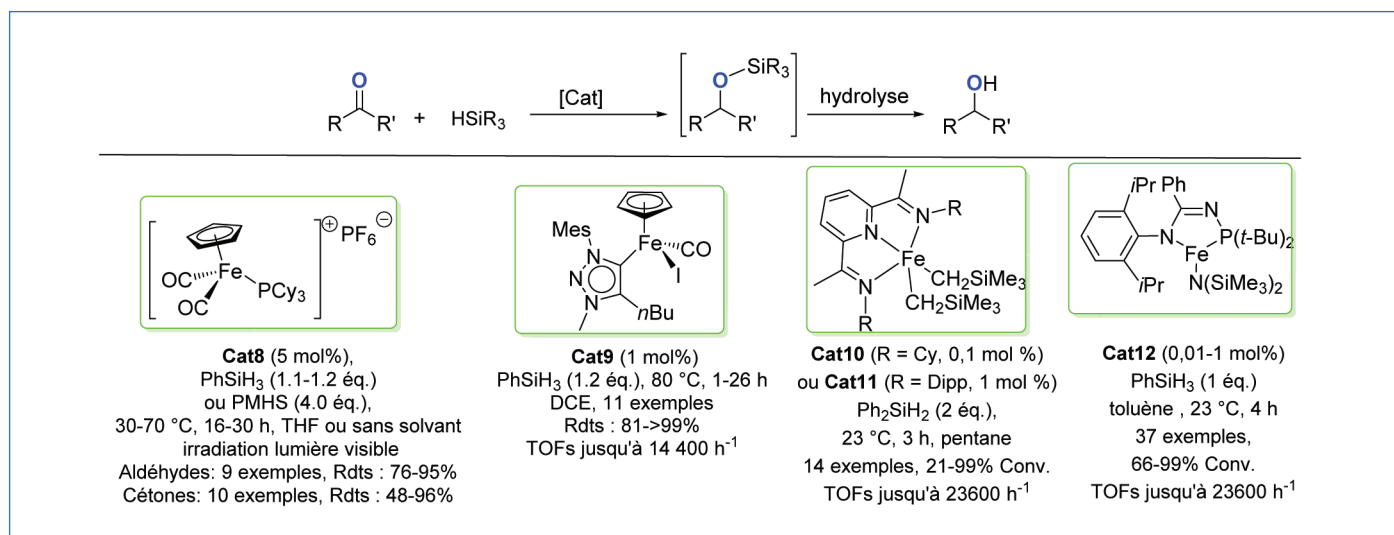


Figure 3 - Complexes de fer pour l'hydrosilylation de dérivés carbonylés.

Fe(CO)₅ (2-10 mol%), associés au PMHS (4-10 éq.) ou TMDS (2,2 éq.) à 100 °C pendant 24 h [16]. Cette transformation peut être également conduite avec des complexes de fer(II)-NHC tels que [CpFe(CO)₂(IMes)]⁺[I]⁻ **Cat14** (5 mol%) en présence de 2 éq. de phénylsilane à 100 °C pendant 24 h sous activation lumineuse (lampe fluorescente compacte 24 W) [17].

Réduction d'acides et esters carboxyliques

En synthèse organique, la réduction chimiosélective d'esters carboxyliques en alcools, éthers ou aldéhydes reste un défi synthétique. En particulier, l'hydrogénation d'esters en alcools est cruciale en termes industriels. De façon similaire aux carboxamides, le clivage sélectif de la fonction ester peut conduire à la formation d'aldéhyde, d'alcool ou d'éther (figure 4b). Le premier exemple d'hydrosilylation d'esters (alkanoates et acétates 2-substitués) en alcools primaires a été décrit dès 2012 et utilisait 5 mol% de [Fe(Cp)(CO)₂(PCy₃)]⁺[BF₄]⁻ **Cat16** et 4 éq. de PhSiH₃ sans solvant, sous activation lumineuse à 100 °C pendant 16 h [18] (figure 4b). La chimiosélectivité des hydrosilylations peut être finement contrôlée par l'architecture du catalyseur de fer et le choix adéquat de l'hydrosilane. Ainsi l'association de Fe₃(CO)₁₂ (10 mol%) et de TMDS (3 éq.) a permis d'obtenir sélectivement des éthers à partir d'esters aliphatiques et alicycliques, par réaction dans le toluène à 100 °C pendant 2 h (figure 4b) [19].

En revanche, en utilisant le complexe [Fe(CO)₄(IMes)] **Cat15** (5 mol%) et les hydrosilanes R₂SiH₂ (R = Et, Ph), ce sont des aldéhydes qui ont été spécifiquement produits à partir d'esters (hétéro)aromatiques et aliphatiques, par réaction à température ambiante sous irradiation UV (350 nm) (figure 4b). Ce système catalytique permet également la réduction sélective de lactones en lactols (83-95 %) [20].

Enfin, la réduction chimiosélective d'acides carboxyliques conduit également soit aux alcools, soit aux aldéhydes. L'hydrosilylation peut être conduite sélectivement par une association adéquate silane-complexe de fer. En réalisant la réduction avec 4 éq. de PhSiH₃ et 5 mol% de [Fe(cod)(CO)₃] **Cat17** sous UV (350 nm) à température ambiante pendant 24 h, les acides alcanoniques et benzoïques activés sont convertis en alcools après hydrolyse acide (figure 4c). Au contraire, l'association [Fe(t-PBO)(CO)₃] (**Cat18**, 5 mol%) et TMDS (2 éq.) à 50 °C pendant 24 h a permis de réduire sélectivement les acides alcanoniques en aldéhydes [21] (figure 4c).

Réduction du dioxyde de carbone et des carbonates

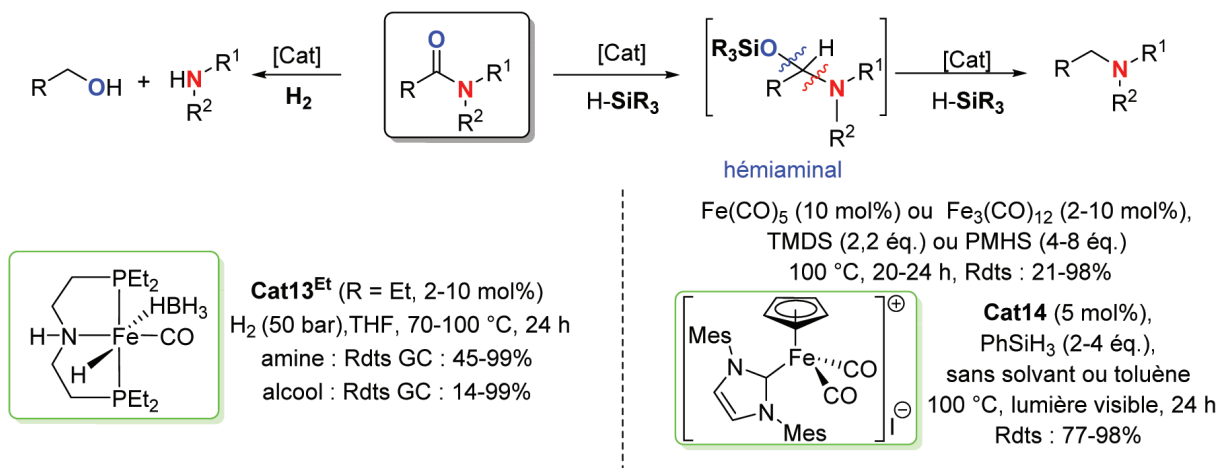
Dans le contexte actuel du réchauffement climatique et des effets des gaz à effet de serre, l'utilisation de CO₂ comme synthon C₁ en substitut du phosgène ou de CO est un défi actuel de haute volée, notamment pour la production industrielle du méthanol, de l'acide formique ou du formaldéhyde. De nombreux exemples d'hydrogénation de CO₂ au moyen de catalyseurs au fer ont été décrits cette dernière décennie. Les exemples les plus probants utilisent des complexes pinces de fer tels que **Cat19** associé à un acide de Lewis tel que LiOTf, dans un mélange DBU/THF à 80 °C sous une pression de 69 bar du mélange H₂/CO₂ (1:1). L'hydrogénation du CO₂ en formiate correspondant est très efficace avec un TON optimisé de 58 990 [22] (figure 5).

De façon similaire, les complexes **Cat5^H** et **Cat5^{Me}** sont également de très bons candidats pour la réduction du CO₂ et du bicarbonate dans des conditions comparables [23]. Notamment, dans le cas du bicarbonate, l'efficacité de l'hydrogénation est caractérisée par un TON de 1 964 (à 98 % de conversion) et de 4 560 (à 23 % de conversion) pour une réaction sous 90 bar de H₂ avec des taux catalytiques de 0,05 et 0,005 mol%, respectivement. L'hydrogénation du CO₂ dans des conditions basiques (0,5 M NaOH) sous 80 bar à 80 °C se fait quantitativement avec des TON jusqu'à 1 220.

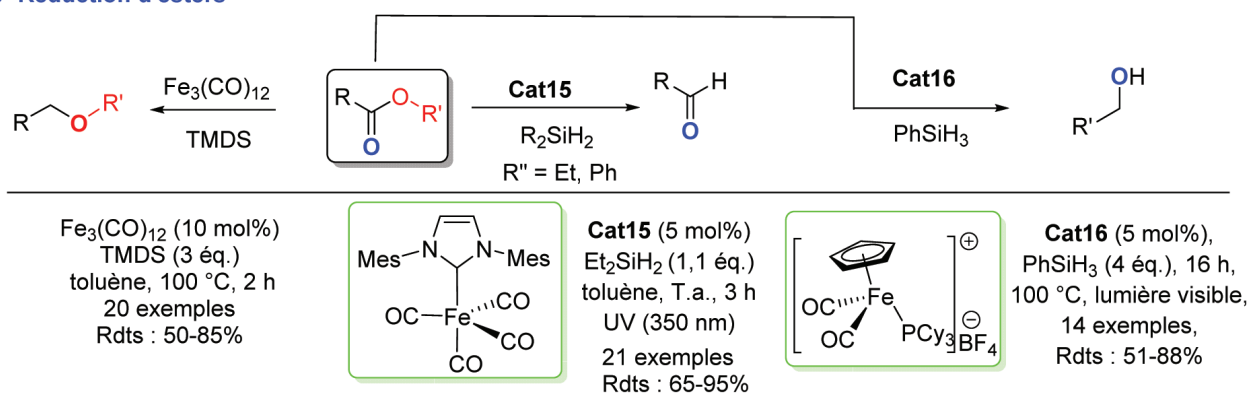
Réductions par réaction d'auto-transfert d'hydrogène

Les réactions d'auto-transfert d'hydrogène en catalyse organométallique sont une autre méthodologie de réduction performante, éco-compatible et particulièrement astucieuse. Elles font intervenir un mécanisme impliquant un transfert d'hydrogène à partir d'un alcool, oxydé transitoirement en dérivé carbonylé, et le métal de transition joue le rôle de transporteur d'hydrogène (figure 6a). Le métal-hydrure relargue *in fine* son « hydrogène » pour réduire l'insaturation produite après condensation, par exemple, d'une amine primaire sur l'intermédiaire carbonylé. Ces transformations sont typiquement réalisées avec des métaux nobles tels que le ruthénium, le rhodium ou l'iridium, mais peuvent également être réalisées avec des catalyseurs à base de fer. Les complexes les plus utilisés sont sans nul doute ceux de type Knölker. Ainsi, une méthode générale a été réalisée grâce à l'utilisation d'un

a- Réduction de carboxamides



b- Réduction d'esters



c- Réduction d'acides carboxyliques

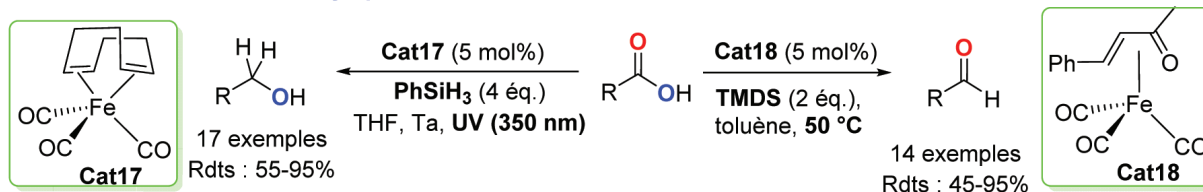


Figure 4 - Réduction de dérivés carboxyliques catalysée par des complexes de fer.

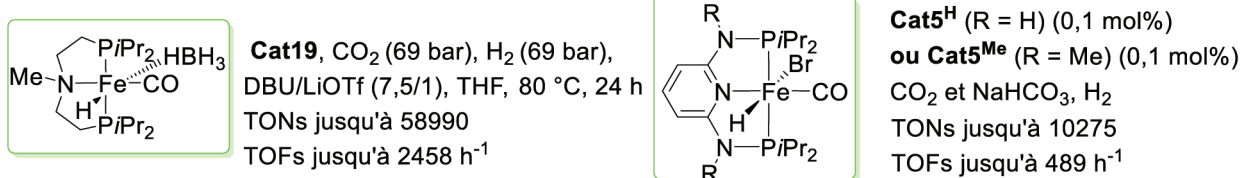
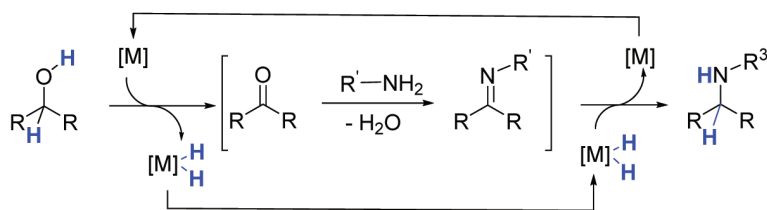


Figure 5 - Hydrogénation du CO_2 et de bicarbonate catalysée par des complexes pinces de fer.

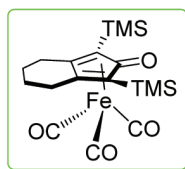
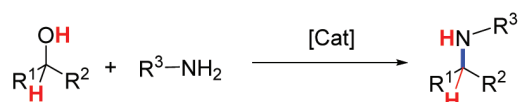
complexe tel que **Cat20** (5 mol%) associé à 10 mol% de Me_3NO pour la réaction d'alcanols primaires avec les anilines et benzylamines dans le CPME à 120-140 °C (figure 6b). La réaction est généralisable aux diols ou aux alcools allyliques pour conduire à des hétérocycles à 5, 6 et 7 chaînons [24]. Par cette méthodologie au fer, des molécules pharmaceutiques actives ont pu être préparées : le piribédil, un médicament utilisé pour le traitement de la maladie de Parkinson,

et l'inhibiteur glycine transporteur type 1 (GlyT1), ayant un potentiel pour le traitement de la schizophrénie. Cette méthodologie permet également de créer des liaisons C-C par α -alkylation de cétones telles que les acétophénone avec un alcool comme agent électrophile, au lieu des halogénures d'alkyle. Un exemple caractéristique utilise le complexe **Cat20** (2 mol%) associé à 2 mol% de PPh_3 et à 10 mol% de Cs_2CO_3 dans le toluène à 140 °C [25]. Cette réaction peut

a- Principe de l'auto-transfert d'hydrogène métallo-catalysé appliqué à l'amination réductrice

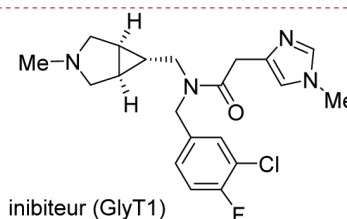
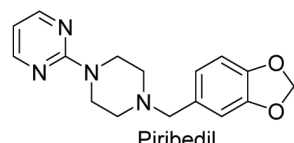


b- Application à la préparation d'amines

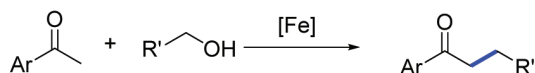


Cat20 (5-10 mol%), Me₃NO (10 mol%)
CPME ou toluène, 120-130 °C
45 exemples, Rdts : 12-95%
21 exemples avec des alcools allyliques
Rdts : 40-78%

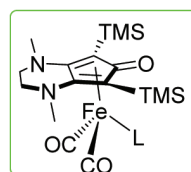
Exemples de produits pharmaceutiques préparés



c- Application à la formation de liaisons C-C



Cat20 (2 mol%), PPh₃ (2 mol%)
Cs₂CO₃ (10 mol%)
toluène, 140 °C, 24 h
20 exemples, Rdts : 36-72%



Cat21 (L = CO, 2 mol%),
Cs₂CO₃ (10 mol%), toluène
sous UV-A, 2h puis 90 °C, 16h

ou Cat6 (L = PPh₃, 2 mol%),
Cs₂CO₃ (10 mol%), 90-110 °C, 24 h

24 exemples, Rdts : 41-99%

Figure 6 - Réaction d'auto-transfert d'hydrogène pour des réactions d'amination réductrice et de création de liaison C-C.

également être réalisée avec les complexes **Cat6** et **Cat21**, à plus basse température (90 °C vs 140 °C) [25] (figure 6c).

Des résultats attendus en synthèse moléculaire

Cette revue retrace les principales avancées réalisées dans le domaine de la catalyse homogène au fer dédiée aux réductions chimiosélectives d'alcènes, d'alcynes, de dérivés carbonylés et carboxyliques et du CO₂. En particulier, l'architecture de complexes bien définis a une influence cruciale sur les performances catalytiques des hydrogénation, transfert d'hydrogénation, auto-transfert d'hydrogène et hydrosilylation. D'autre part, la sélection de résultats décrits ici démontre clairement le fort potentiel des catalyseurs à base de fer en réduction, même si leurs performances n'égalent pas encore celles des catalyseurs à base de métaux nobles. Cependant, ces résultats pionniers dans le domaine de la réduction des dérivés carboxyliques et du CO₂ sont extrêmement prometteurs pour leurs applications futures en synthèse moléculaire.

[1] D. Wei, C. Darcel, Iron catalysis in reduction and hydrometalation reactions, *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, p. 2550-2610.

[2] S.C. Bart, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, Preparation and molecular and electronic structures of iron(0) dinitrogen and silane complexes and their application to catalytic hydrogenation and hydrosilylation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 13794-807.

[3] D. Srimani, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, Iron pincer complex catalyzed, environmentally benign, E-selective semi-hydrogenation of alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 14131-134.

[4] A.M. Tondreau *et al.*, Iron catalysts for selective anti-Markovnikov alkene hydrosilylation using tertiary silanes, *Science*, **2012**, *335*, p. 567-570; J.G.P. Delis *et al.*, US Patent 2011 000.9573A1, **2011**.

[5] M.D. Greenhalgh, D.J. Frank, S.P. Thomas, Iron-catalysed chemo-, regio-, and stereoselective hydrosilylation of alkenes and alkynes using a bench-stable iron(II) pre-catalyst, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, p. 584-590.

[6] C.P. Casey, H. Guan, An efficient and chemoselective iron catalyst for the hydrogenation of ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, p. 5816-17.

[7] N. Gorgas, B. Stöger, L.F. Veiros, K. Kirchner, Highly efficient and selective hydrogenation of aldehydes: a well-defined Fe(II) catalyst exhibits noble-metal activity, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 2664-72.

[8] A. Lator, S. Gaillard, A. Poater, J.-L. Renaud, Iron-catalyzed chemoselective reduction of α,β -unsaturated ketones, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, p. 5770-74.

[9] G. Wienhoefer, F.A. Westerhaus, K. Junge, R. Ludwig, M. Beller, A molecularly defined iron-catalyst for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 7701-07.

[10] Y. Yi, H. Liu, L.-P. Xiao, B. Wang, G. Song, Highly efficient hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone using an iron pincer complex, *ChemSusChem*, **2018**, *11*, p. 1474-78; N. Dai, R. Shang, M. Fu, Y. Fu, Transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone catalyzed by iron complexes, *Chin. J. Chem.*, **2015**, *33*, p. 405-408.

[11] J. Zheng, L.C. Misal Castro, T. Roisnel, C. Darcel, J.-B. Sortais, Iron piano-stool phosphine complexes for catalytic hydrosilylation reaction, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *380*, p. 301-307.

[12] C. Johnson, M. Albrecht, Triazolylidene iron(II) piano-stool complexes: synthesis and catalytic hydrosilylation of carbonyl compounds, *Organometallics*, **2017**, *36*, p. 2902-13.

[13] A.M. Tondreau, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, Bis(imino)pyridine iron complexes for aldehyde and ketone hydrosilylation, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, p. 2789-92.

[14] A.J. Ruddy *et al.*, (*N*-phosphinoamidinate) iron pre-catalysts for the room temperature hydrosilylation of carbonyl compounds with broad substrate scope at low loadings, *Organometallics*, **2013**, *32*, p. 5581-88.

[15] F. Schneck, M. Assmann, M. Balmer, K. Harms, R. Langer, Selective hydrogenation of amides to amines and alcohols catalyzed by improved iron pincer complexes, *Organometallics*, **2016**, *35*, p. 1931-43.

[16] Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, Hydrosilane reduction of tertiary carboxamides by iron carbonyl catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *121*, p. 9675-78; S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, A convenient and general iron-catalyzed reduction of amides to amines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *121*, p. 9671-74.

[17] D. Bézier, G.T. Venkanna, J.-B. Sortais, C. Darcel, Well-defined cyclopentadienyl NHC iron complex as the catalyst for efficient hydrosilylation of amides to amines and nitriles, *ChemCatChem*, **2011**, *3*, p. 1747-50.

[18] D. Bézier, C. Darcel *et al.* Iron-catalyzed hydrosilylation of esters, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, *354*, p. 1879-84.

[19] S. Das, Y. Li, K. Junge, M. Beller, Synthesis of ethers from esters via Fe-catalyzed hydrosilylation, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 10742-744.

[20] H. Li, C. Darcel *et al.* Selective reduction of esters to aldehydes under the catalysis of well-defined NHC-iron complexes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 8045-49.

[21] L.C. Misal Castro, H.Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, Selective switchable iron-catalyzed hydrosilylation of carboxylic acids, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 10514-516.

[22] Y. Zhang *et al.*, Iron-catalyzed CO₂ hydrogenation to formate enhanced by Lewis acid co-catalysts, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, p. 4291-99.

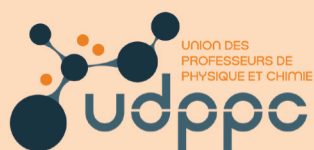
[23] F. Bertini, L. Gonsalvi *et al.*, Efficient and mild carbon dioxide hydrogenation to formate catalyzed by Fe(II) hydrido carbonyl complexes bearing 2,6-(diaminopyridyl)diphosphine pincer ligands, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 2889-93.

[24] T. Yan, B.L. Feringa, K. Barta, Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, art. 5602.

[25] S. Elangovan, J.-B. Sortais, M. Beller, C. Darcel, Iron-catalyzed α -alkylation of ketones with alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 14483-486; C. Seck *et al.*, Alkylation of ketones catalyzed by bifunctional iron complexes: from mechanistic understanding to application, *ChemCatChem*, **2017**, *9*, p. 4410-16.

Jiajun WU, doctorant, et **Christophe Darcel**, professeur*, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR - CNRS UMR 6226), Université de Rennes.

*christophe.darcel@univ-rennes1.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2022 :

- ◆ Pour tous : 1907 → 2017
- ◆ Pour les abonnés : 2018 → 2022



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

L'association
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,
Charte graphique, Olympiades,
Partenaires, Positions, Nous soutenons

Publications
Le Bup, Nous avons lu,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,
Parus au BO, Ressources

Espaces collège et lycée
Actualités, Les journées..., Ressources
Espace labo
Actualités, Ressources

Divers
Agenda, congrès, réseaux sociaux,
Sites académiques

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - secretariat.national@udppc.asso.fr