

Ecole Doctorale

*Matière, Molécules et Matériaux**Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique***AVIS DE SOUTENANCE DE THESE****Le jeudi 12 décembre 2019 à 10h**

à l'UFR Sciences et Techniques, amphithéâtre "F", 6 avenue Victor Le Gorgeu, Brest

**Monsieur HOBALLAH AHMAD**

soutiendra une thèse de doctorat sur le sujet suivant :

" Contribution à la chimie de complexes tri- et di-nucléaires du fer apparentés au site actif des hydrogénases [FeFe] ".

**Le jury sera ainsi composé :**

- **MME CONAN FRANCOISE, Professeure des universités**  
Univ. de Bretagne Occidentale - BREST
- **M. LE GOFF ALAN, Chargé de Recherche**  
Université Grenoble Alpes - GRENOBLE
- **MME MARTIN-VACA BLANCA, Professeure des universités**  
Université Paul Sabatier - TOULOUSE
- **M. SCHOLLHAMMER PHILIPPE, Professeur des universités**  
Univ. de Bretagne Occidentale - BREST

A BREST, le 06 décembre 2019

Le Président de l'Université de  
Bretagne Occidentale,**M. GALLOU****Présidence**3, rue des Archives  
CS 93837  
29238 Brest cedex 3

**Titre :** Contribution à la chimie de complexes tri- et di-nucléaires du fer apparentés au site actif des hydrogénases [FeFe].

**Mots clés :** Modèles bioinspirés d'hydrogénases [FeFe], Complexes di- et tri-métalliques du fer, Synthèse organométallique, Electrochimie.

**Résumé :** Les travaux décrits dans ce mémoire de thèse s'inscrivent dans la continuité de ceux menés au laboratoire à savoir l'élaboration de complexes du fer, modèles du site actif appelé cluster-H de la [FeFe]-hydrogénase, métalloenzyme capable de former ou d'activer l'hydrogène moléculaire. Une série de complexes difer et trifer avec différents ligands dithiolate et diphosphine a été synthétisée. Chaque complexe a été caractérisé par un large éventail de techniques spectroscopiques, RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , IR et diffraction des rayons X. Leur comportement électrochimique a, quant à lui, été étudié par voltammétrie cyclique. La première partie de ce manuscrit est consacrée aux complexes trifer qui ne sont pas proprement dit des modèles structuraux du cluster-H, mais qui possèdent néanmoins certaines de ses caractéristiques. Les effets des ponts dithiolate, plus ou moins encombrants

ou contenant un atome d'azote en tête de pont, sont comparés et la réactivité des complexes ainsi que leur comportement vis à vis de substrats tels que les protons sont présentés. L'introduction d'une base pendante par le biais d'une diphosphine de type  $\text{P}^{\text{Ph}_2}\text{N}^{\text{R}_2}$ , (R = Ph ou Bn) a été considérée dans le cas des complexes trifer mais également dans le cas de difer. Les études menées sur ces derniers composés sont développées dans la seconde partie de cette thèse. L'impact du groupement R de la diphosphine sur la protonation des complexes et sur leur oxydation est mis en évidence. Il a notamment été démontré dans le cas des complexes  $\text{P}^{\text{Ph}_2}\text{N}^{\text{Bn}_2}$  que l'oxydation à un électron déclenche l'activation intramoléculaire d'une liaison CH. Un mécanisme mettant en jeu un échange de proton et un second électron a été proposé pour expliquer la formation des espèces résultant de cette activation.

**Title :** Contribution to the chemistry of tri- and di-iron complexes related to the [FeFe]-hydrogenase active site.

**Keywords :** Bioinspired models of [FeFe]-hydrogenases, di- and tri-metallic complexes of iron, Organometallic synthesis, Electrochemistry

**Abstract :** The studies described in this thesis is a continuation of those conducted in the laboratory namely the development of iron complexes, models of the active site named H-cluster of the [FeFe]-hydrogenase, a metalloenzyme capable of forming or activating the molecular hydrogen. A series of diiron and triiron complexes with different dithiolate and diphosphine ligands has been synthesized. Each complex was characterized by a wide range of spectroscopic techniques,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR, IR and X-ray diffraction. Their electrochemical behaviour was studied by cyclic voltammetry. The first part of this manuscript is devoted to triiron complexes which are not strictly structural models of the H-cluster, but which nonetheless possess some of its characteristics. The effects of dithiolate bridges, more or less bulky

or containing a nitrogen atom at the bridgehead, are compared and the reactivity of the complexes as well as their behaviour towards substrates such protons are presented. The introduction of a pendant base via a diphosphine of  $\text{P}^{\text{Ph}_2}\text{N}^{\text{R}_2}$  type, (R = Ph or Bn) was considered in the case of triiron complexes but also in the case of diiron ones. The studies carried out on these latter compounds are developed in the second part of this thesis. The impact of the R group of diphosphine on the protonation of complexes and on their oxidation is highlighted. In particular, it has been demonstrated for the complexes  $\text{P}^{\text{Ph}_2}\text{N}^{\text{Bn}_2}$  that a one-electron oxidation triggers an intramolecular activation of a CH bond which leads via a mechanism involving a proton exchange and a second electron transfer to novel cationic species.