

THESE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Présentée par

Wissam Nabil Iali

Iridacycles à Chiralité Planaire: Concepts, Synthèses et Applications

Soutenue publiquement le 16 Octobre 2012

Membres du Jury :

Directeur de thèse: M. Jean-Pierre Djukic, Directeur de recherches, Université de Strasbourg

Directeur de thèse: M. Michel Pfeffer, Directeur de recherches, Université de Strasbourg

Rapporteur externe: M. Hani Amouri, Directeur de recherches, Université Paris 6

Rapporteur externe: M. Eric Manoury, Chargé de recherches, Université Paul Sabatier

Examineur: M. David Davies, Professeur, Université de Leicester (UK)

Examineur: M. Vincent Ritleng, Maître de conférences, Université de Strasbourg

Laboratoire de Synthèse Métallo-Induites

Résumé: L'un des axes de recherche du laboratoire Synthèse Métallo-Induites consiste en le développement de nouveaux complexes métallacycliques à chiralité planaire. Le défi majeur de cette thèse, a été l'élaboration de nouvelles approches sélectives de synthèse de complexes cationiques et neutres métallacycliques à chiralité planaire dont le métal chélaté est un centre stéréogène pseudo-tétraédrique.

Le projet de thèse fut initié lors de l'étude d'une réaction inhabituelle de cycloruthénation d'un ligand dérivé de la 2-phénylpyridine qui était capable de produire un complexe ruthénacyclique *OC-6* triscationique, homobinucléaire et à chiralité planaire comme produit secondaire en une seule étape à partir de substrats simples. Ce type de produit homobinucléaire ne peut se former uniquement que lorsqu'un groupement fortement donneur comme le *N,N*-diméthylamino (-NMe₂) est présent sur le ligand départ. C'est donc à la lumière de ce résultat que nous avons engagé une étude systématique de la synthèse de nouveaux composés iridacycliques à chiralité planaire. Les fragments métalliques positivement chargés (Cp*Ir²⁺, Cp*Ru⁺) et neutre (Cr(CO)₃) pourraient π -coordonner un fragment aryle riche en électrons d'un composé cyclométallé suivant un cours stéréochimique conditionné par la nature des entités ainsi introduites. Une des conséquences inattendues de ces recherches est l'émergence du concept de *chiralité constitutionnelle déportée* qui a surgi lors de l'étude du comportement conformationnel du complexe *endo* dicationique IrIr(NMe₂) dont les groupes méthyles portés par le substituant *N,N*-diméthylamino dénotent une diastéréotopie remarquable en spectroscopie de RMN ¹H.

A cette quête fondamentale de sélectivité s'est aussi greffée une exploration des propriétés catalytiques de nos complexes qui se sont révélés comme d'excellents précatalyseurs pour la promotion de réactions comme l'oxydation de l'eau et l'hydroamination/hydrosilylation d'alcynes vrais.

Mots-clés: chiralité planaire, cyclométallation, π -coordination, iridium, hydroamination, hydrosilylation/protodésilylation, oxydation de l'eau

WISSAM IALI

1, rue Blaise Pascal 67000, Laboratoire de Synthèse Métallo-Induite, Université de Strasbourg

E-mail: iali@unistra.fr

: 0033 6 25987022

Date and place of birth: 19 May, 1986 Tripoli-Lebanon

Education:

11/2009-11/2012: Ph.D, University of Strasbourg, France: “The synthesis of new planar chiral cationic iridacycle complexes and the study of their catalytic reactivity specially in hydroamination, hydrosilylation réactions and oxidation of water”. Supervisors: Dr Jean Pierre Djukic and Dr Michel Pfeffer.

2008-2009: Master II research at University of Strasbourg, France: “Supramolecular and Molecular Chemistry”

2007-2008: Master I: general chemistry at Lebanese University- Lebanon

2004-2007: Bachelor: general chemistry at Lebanese University- Lebanon

Software: Microsoft: (Word, Excel, Access, power point), NMR notebook, Mercury, ChemDraw and Scifinder.

Languages: Arabic, French, English

Skills in chemistry:

Organic Synthesis: multi-step organic synthesis, ligand synthesis

Inorganic Synthesis: chemistry of transition metals (Pd, Ir, Ru, (η^6 arene)Cr(CO)₃), organometallic synthesis under argon atmosphere, ability for working in glove box, catalysis and kinetic.

Purification techniques: chromatography (TLC, column ...), HPCL.

Analytical techniques: mass spectrometry, IR, NMR spectroscopy and UV-Visible

Professional experience:

2009-2012: Ph.D in chemistry Funded by Strasbourg University

2010-2012: Tutoring (monitorat) at University of Strasbourg (Tutorial class: Atom and molecule L1 - biology, Inorganic practical L2 - chemistry)

2008-2009: Internship: Master research - 9 months, directed by Dr Jean-Pierre Djukic “The ruthenium enolate intermediaries in catalysis: Michael reaction and deuteration reaction in α position of indanone”, University of Strasbourg

Publications:

[1] One-Pot Generation of a Tris-cationic Homobimetallic Planar-Chiral Ruthenacycle. Jean-Pierre Djukic, Ludivine Fetzter, Andrew Czysz, Wissam Iali, Claude Sirlin and Michel Pfeffer. *Organometallics* **2010**, *29*, 1675-1679

[2] Synthesis of a 2-benzocymantrenylpyridine and further mechanistic insights. Jean-Pierre Djukic, Wissam Iali, Akram Hijazzi and Louis Ricard. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 2101–2107

[3] Charge-induced facial-selectivity in the formation of new cationic planar chiral iridacycles derived from aniline. Jean-Pierre Djukic, Wissam Iali, Michel Pfeffer and Xavier-Frédéric Le Goff. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3631–3633

[4] Synthesis of planar chiral iridacycles by cationic metal π -coordination : face selectivity, conformational and stereochemical consequences. Jean-Pierre Djukic, Wissam Iali, Michel Pfeffer and Xavier-Frédéric Le Goff. *Chem. Eur J.* **2012**, *18*, 6063-6078

[5] The inhibition of iridium-promoted water oxidation catalysis (WOC) by cucurbit[*n*]urils. W. Iali, P. Petrović, M. Pfeffer, S. Grimme, J-P. Djukic, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12233-12243

[6] Tricarbonylchromium-bound iridacycles: bifunctional catalysts for hydroamination and hydrosilation/protodesilation at room temperature. W. Iali, F. La Paglia, X. Le Goff, D. Sredojević, M. Pfeffer, J-P. Djukic. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10310-10312

Conferences:

[1] Chemistry Ph.D students day 2010 (University of Strasbourg) – “journée des doctorants en chimie novembre 2010“

[2] Congres: GECOM CONCOORD 2011-15-20 May Merlimont France (Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry and Catalysis).

References:

Dr. Michel Pfeffer (Strasbourg university) pfeffer@unistra.fr tel: 0033 3.68.85.15.22
Dr. Jean-Pierre Djukic (Strasbourg university) djukic@unistra.fr tel: 0033 3.68.85.15.23
Pr. Yvette Agnus (Strasbourg university) y.agnus@unistra.fr tel : 0033 3. 68.85.51.15

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Synthèse Métallo-Induites (LSMI), UMR 7177, institut de chimie de l'Université de Strasbourg.

Tout d'abord, j'aimerais remercier le codirecteur de cette thèse Mr. Michel Pfeffer, directeur de recherches au CNRS, pour m'avoir accueilli au LSMI. Un grand merci Michel pour vos précieux conseils, votre écoute et votre confiance.

Je remercie tout chaleureusement le directeur de cette thèse et mon superviseur Mr. Jean-Pierre Djukic pour m'avoir accompagné tout au long de mes études en Master II et en Doctorat. Jean-Pierre, un grand merci pour vos conseils avisés et votre confiance. Je me souviendrai des nombreuses discussions qu'on a eues en chimie. J'ai beaucoup apprécié vos compétences de superviseur, vos qualités scientifiques et personnelles.

Je remercie vivement Dr. Hani Amouri directeur de recherches à l'Université Paris 6, le Professeur David Davies de l'Université de Leicester (UK), Dr. Eric Manoury, chargé de recherches à l'Université de Toulouse III et Dr. Vincent Ritleng, Maître de conférences à l'Université de Strasbourg pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je voudrais remercier aussi les autres permanents du laboratoire : Dr. Claude Sirlin et Dr. Laurent Barloy pour leurs soutiens.

Je tiens à remercier Professeur Yvette Agnus directrice exécutive à l'Université de Strasbourg et Professeur Fida Maasarani à l'Université Libanaise pour leurs soutiens.

Un grand merci également à l'ensemble des personnes que j'ai côtoyées au laboratoire pour la bonne ambiance qu'ils y ont fait régner : Bastien, Christophe, Elias, Moustapha, Predrag, Ali, Noel, Pape, Dusan, Nicolas, Cedric, Ksenia, Fabi, Noho et mes stagiaires Frédéric et Rachid.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, à mes parents, mon frère, ma sœur et à ma fiancée Nawal qui m'ont toujours encouragé et soutenu durant ce long chemin. Ils ont été présents et je les en remercie.

A. Introduction générale

B. Partie Bibliographie

B.I. Complexes π -coordinés

B.I.1. Complexes (η^6 -Arène) Chrome Tricarbonyle (ACTC)

B.I.1.1. Introduction.....	16
B.I.1.2. Synthèse.....	17
B.I.1.3. Propriétés structurales.....	19
B.I.1.3.1 Conformation du Trépied.....	19
B.I.1.3.2. Distortions de l'arène.....	23
B.I.1.4. Propriétés Spectroscopiques.....	25
B.I.1.4.1. Spectroscopie vibrationnelle Infrarouge.....	25
B.I.1.4.2. Résonance magnétique nucléaire.....	27
B.I.1.5. Propriétés électroniques.....	28
B.I.1.5.1. Moment dipolaire.....	28
B.I.1.5.2. Acidité.....	29
B.I.1.6. Chiralité planaire.....	30
B.I.1.6.1. Identification.....	30
B.I.1.6.2. La stéréochimie.....	31
B.I.1.7. Propriétés chimique.....	32
B.I.1.7.1. Addition Nucléophile/Oxydation.....	32
B.I.1.7.2. Addition/Substitution nucléophile.....	33
B.I.1.7.3. Addition/Substitution électrophile.....	34
B.I.1.8. Echange de CO.....	37
B.I.1.9. Références.....	38

B.I.2. Complexes (η^6 -arène)(η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl)ruthénium(II)

B.I.2.1. Introduction.....	44
B.I.2.2. Synthèse.....	44
B.I.2.3. Propriétés spectroscopiques.....	46
B.I.2.4. Propriétés électroniques.....	48
B.I.2.4.1. Acidité.....	48
B.I.2.4.2. Photochimie.....	49
B.I.2.4.3. Labilité de l'entité CpRu ⁺	50

B.I.2.5. Chiralité planaire.....	51
B.I.2.6. Propriétés chimiques.....	52
B.I.2.6.1. Réduction.....	52
B.I.2.6.2. Oxydation.....	52
B.I.2.6.3. Addition nucléophile.....	53
B.I.2.6.4. Substitution nucléophile.....	54
B.I.2.7. Références.....	56
B.I.3. Complexes (η^6-arène)(η^5-cyclopentadiényl)Ir(III)	
B.I.3.1. Introduction.....	60
B.I.3.2. Synthèse.....	60
B.I.3.3. Propriétés spectroscopiques.....	61
B.I.3.4. Géométrie d'arène.....	62
B.I.3.5. Propriétés chimiques.....	62
B.I.3.5.1. Addition nucléophile.....	63
B.I.3.5.2. Substitution nucléophile.....	64
B.I.3.6. Références.....	66
B.II. Les métallacycles	
B.II.1. Introduction.....	68
B.II.2. Principaux mécanismes de cycloméallation	69
B.II.2.1. Substitution électrophile.....	69
B.II.2.2. Addition oxydante.....	71
B.II.2.3. Métathèse d'une liaison σ	72
B.II.3. Cycloiridation.....	72
B.II.4. Références.....	76
B.III. Chiralité planaire	
B.III.1. Introduction.....	80
B.III.2. Voies de synthèse du complexe métallacyclique scalémique à chiralité planaire.....	82
B.III.2.1. Classification dans la littérature.....	82
B.III.2.2. Voie I activation de la liaison C-H.....	83
B.III.2.3. Voie II addition oxydante.....	88
B.III.2.4. Voie III transméallation.....	89

B.III.2.5. Voie IV résolution d'un mélange racémique ou diastéréomérique.....	91
B.III.3. Références.....	93

C. Résultats et discussions

C.I. Etude de cas: la cycloméallation π -coordination "one pot" d'une 2-phénylpyridine riche en électron

C.I.1. Introduction.....	97
C.I.2. Résultats et discussions.....	97
C.I.3. Conclusions.....	104
C.I.4. Partie expérimentale.....	106
C.I.5. Références.....	110

C.II. Synthèse de complexes cationiques iridacycliques plans chiraux par π -coordination facio-sélective de fragments métalliques cationiques

C.II.1. Introduction.....	114
C.II.2. Résultats et discussions.....	115
C.II.2.1. Synthèse de complexes dicationique et monocationique d'iridacycles à chiralité planaire.....	115
C.II.2.2. Analyse structurale et propriétés spectroscopiques.....	120
C.II.2.3. Analyse théorique de la structure électronique par DFT.....	126
C.II.2.4. Origine de la stéréospécificité.....	132
C.II.2.5. Le groupe diméthylamino (NMe ₂): un réservoir de densité d'électrons.....	138
C.II.2.7. Chiralité planaire déportée à une amine tertiaire, Aspects constitutionnels et dynamiques.....	143
C.II.3. Conclusion.....	149
C.II.4. Partie expérimentale.....	150
C.II.5. Références.....	166

C.III. Réactivité des iridacycles vis-à-vis d'alcynes vrais (terminaux)

C.III.1. Introduction.....	171
C.III.2. Résultats et discussions.....	177
C.III.2.1. Mécanismes réactionnels.....	184
C.III.2.1.a. Mécanisme d'insertion dans la liaison M-C de l'iridacycle.....	184

C.III.2.1.b. Mécanisme de la réaction du phénylacétylène avec 11a dans le MeOH en présence de traces d'eau.....	185
C.III.2.2. L'effet de présence d'un fragment métallique π -coordiné à un iridacycle sur la réaction d'insertion du phénylacétylène dans la liaison M-C.....	187
C.III.2.3. Etude de la réactivité des complexes iridacycliques (11a et 8a) vis-à-vis les alcynes vrais aliphatiques.....	188
C.III.3. Conclusion.....	191
C.III.4. Partie expérimentale.....	193
C.III.5. Références.....	197
C.IV. Catalyse d'hydroamination et d'hydrosilylation/protodésilylation	
C.IV.1. Introduction.....	200
C.IV.1.a. Hydroamination intermoléculaire d'alcynes.....	200
C.IV.1.b. Hydrosilylation d'imines.....	205
C.IV.1.c. Notre projet.....	209
C.IV.2. Résultats et discussions.....	210
C.IV.2.1. Hydroamination.....	210
C.IV.2.1.1. Hydroamination des alcynes vrais aromatiques.....	213
C.IV.2.1.2. Hydroamination des alcynes vrais aliphatiques.....	216
C.IV.2.1.3. Mécanisme d'hydroamination des alcynes vrais.....	213
C.IV.2.1.4. L'importance de l'entité π -coordiné Cr(CO) ₃ sur l'activité catalytique d'iridacycle.....	219
C.IV.2.2. Hydrosilylation d'imines.....	219
C.IV.2.2.1. Mécanisme d'hydrosilylation/protodésilylation d'imines.....	222
C.IV.2.2.3. Hydroamination, hydrosilylation/protodésilylation en un "one pot".....	225
C.IV.3. Conclusion.....	227
C.IV.4. Partie expérimentale.....	228
C.IV.5. Références.....	239
C.V. Catalyse d'oxydation de l'eau par des composés iridacycliques	
C.V.1. Introduction.....	247
C.V.2. Methods.....	248
C.V.3. Results and discussion.....	251
C.V.3.1. Water oxidation catalysis (WOC).....	251

C.V.3.2. Do cucurbit[n]urils withstand treatment with CAN ?.....	254
C.V.3.3. Inhibition of WOC by cucurbit[n]urils.....	255
C.V.3.4. Computational investigations.....	258
C.V.3.5.The issue of salvation.....	261
C.V.3.6. Effect of inclusion on the WOC mechanism.....	264
C.V.4.Conclusion.....	266
C.V.5. Partie expérimentale.....	267
C.V.6. Références.....	272
Supporting material C.V.....	277

D. Conclusions et perspectives

Introduction générale

Chapitre A
Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Il est maintenant communément admis que la naissance de la chimie organométallique a eu lieu dans les années 1760 dans une pharmacie militaire parisienne. Un français du nom de Louis Claude de Cadet de Gassicourt se lança dans la synthèse de la fameuse « encre invisible » rebaptisée un peu plus tard en cacodyle (tetramethyldiarsine, $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2$).^[1]

Le cacodyl a joué un rôle fondamental dans le développement de la chimie organométallique lorsque cette dernière n'en était qu'à ces premiers balbutiements. S'en suit une généreuse évolution, de cette branche si particulière de la chimie, remportant au passage un grand nombre de succès, dont notamment la plus célèbre des distinctions, le « prix Nobel ».

Les complexes de métaux de transition ont su affirmer à l'ensemble de la communauté scientifique qu'ils s'avéraient être un outil remarquablement puissant, dans le développement de nouvelles molécules fonctionnelles. Ces dernières années de nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine, pointant du doigt les applications de ces composés en chimie médicinale, mais également comme intermédiaires pour la synthèse organique, ou encore dans la synthèse de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques très spécifiques.

Toute fois, l'application la plus importante de ces composés est la catalyse homogène^[1b] suscitant un grand nombre d'efforts de recherche dans le développement de méthodologies qui s'accordent avec les concepts de la chimie verte et le principe d'économie d'atomes.^[2]

Plusieurs catalyseurs ont été inventés en vue d'améliorer l'activité et la sélectivité de cette démarche d'économie d'atome. Dans la catalyse asymétrique, l'induction asymétrique consiste en l'utilisation de ligands chiraux énantio-enrichis ou énantiopurs variant de part le type de chiralité. Citons à titre d'exemple les travaux remarquables de Kagan,^[3] Knowles,^[4] Noyori,^[5] auteurs d'une batterie de ligands chélatants, chiraux (Figure 1). Ces ligands sont pourvus de chiralités centrales et axiales, dont l'efficacité n'est plus à démontrer, notamment dans les réactions d'hydrogénation asymétrique par des centres métalliques tels que le rhodium (I) et ruthénium (II).

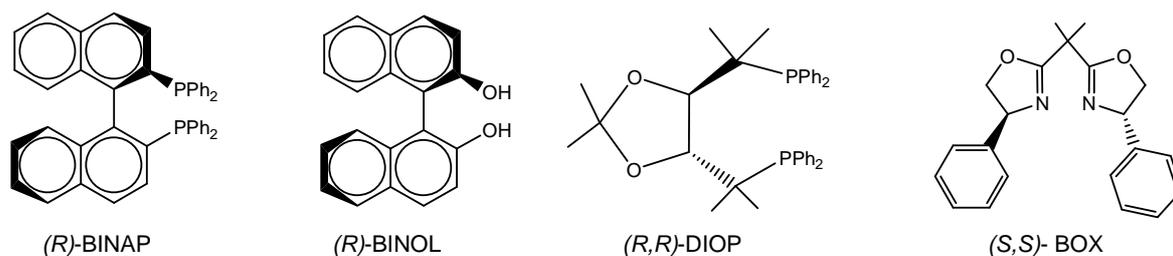


Figure 1. Ligands chiraux utilisés en catalyse asymétrique

Une autre approche consiste à procéder à l'induction de l'asymétrie par des composés métallocéniques ^[6] à chiralité planaire comme agents chélatants (Figure 2). Cette manière de faire est à l'heure actuelle toujours en développement suscitant un grand intérêt de par la possibilité de faire appel à trois différents types de chiralités (centrale, axial, planaire).

Les ligands chiraux dérivés du ferrocène 1,2-disubstitués ^[6] ont été largement utilisés. Il s'agit là de ligands à chiralité planaire les plus étudiés en pallado-catalyse asymétrique, pour lesquels la chiralité planaire constitue un facteur déterminant dans la stéréosélectivité. L'efficacité de cette famille de ligands chélatants n'est par ailleurs plus à démontrer dans ce domaine de l'induction asymétrique. ^[6]

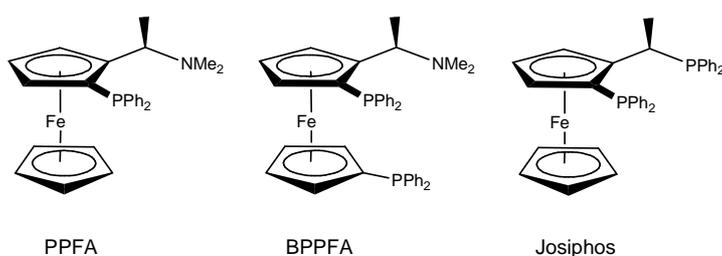


Figure 2. Sélection de ligands ferrocényle-phosphine

Récemment, des complexes cyclométallés à chiralité planaire ont également été étudiés. Le premier complexe cyclométallé à chiralité planaire énantio-enrichi a été synthétisé par V.I. Sokolov. Il s'agit d'une cyclopalladation énantiosélective de la *N,N*-diméthyl,2-ferrocényléthylamine pro-chirale publiée en 1970. ^[7] A la lumière de ces résultats, de nombreuses voies de recherche ont été explorées dans le but de découvrir des applications

Introduction générale

pour les métallacycles à chiralité planaire scalémiques (non racémiques) en catalyse asymétrique homogène.

Les chélates de métaux de transition à chiralité planaire constituent de bons catalyseurs chiraux de par leurs capacités à induire une haute énantiosélectivité, en raison du rôle de la chiralité planaire dans les états de transitions.

La synthèse de ce type de composé est relativement aisée, la littérature suggère quatre voies différentes de synthèse de complexes métallacycliques à chiralité planaire énantio-enrichis ou énantio-purs.^[8] Ces dernières diffèrent essentiellement de par la méthode employée pour générer ou introduire la chiralité planaire sur le chélate pro-chiral avec un excès énantiomérique non nul.

Voie 1: la métallation énantiosélective^[9] ou diastéréosélective de substrats à prochiralité planaire ou des substrats non racémiques par activation de la liaison C-H.^[10]

Voie 2: l'addition oxydante d'un centre métallique riche en électrons sur un halogéno-arène déjà π coordonné.^[11]

Voie 3: la transmétallation de substrats cyclométallés, ortho-métallés racémiques ou non racémiques.^[12]

Voie 4: la résolution chirale d'un mélange de diastéréomères de substrats cyclométallés à chiralité planaire.^[13]

Les travaux d'Overman *et al.*^[14, 15] témoignent des performances excellentes des composés métallacycliques à chiralité planaire en catalyse énantiosélective. Il a démontré que la réaction de réarrangement allylique (Figure 3) énantiosélective de type aza-Claisen est réalisable en présence de catalyseurs métallocéniques porteur de la chiralité planaire. À la vue de l'efficacité de ses composés, des projets ont ravivé la quête de catalyseurs efficaces, ainsi que la mise au point de nouveaux procédés de cyclométallation stéréosélective.

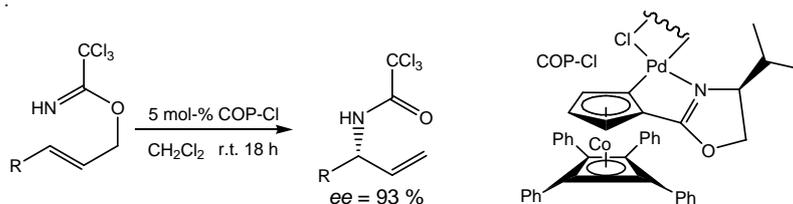


Figure 3. Réarrangement allylique énantiosélective ($ee = 93\%$) de type Claisen

L'un des axes de recherche du laboratoire Synthèse Métallo-Induites de l'institut de chimie de Strasbourg consiste en la conception de nouveaux métallacycles et plus particulièrement, la synthèse de complexes cycloruthénés et cyclopalladés. Nous nous intéressons à élaboration de nouveaux composés métallacycliques avec de nouvelles propriétés stéréoélectroniques. À la lumière des ces résultats, nous avons pu élargir notre connaissance de la synthèse mais aussi de la réactivité de composés cyclométallés. Notre objectif a été de rassembler les deux motifs structuraux (le métallacycle et la chiralité planaire) cités précédemment, et de mettre en œuvre la synthèse de nouveaux complexes cyclométallés porteurs de la chiralité planaire.

Djukic *et al.* [16, 17, 18] ont étudié la synthèse de complexes cycloruthénés et cyclopalladés à chiralité planaire par transmétallation à partir de composés chloro-mercures. Pour ce faire, ils ont utilisé un certain nombre de ligands contenant des arènes π coordonnés par le tricarbonylchrome pour former des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{tricarbonylchrome}$ de cyclopalladés *SP-4* énantio-purs et de complexes cycloruthénés à configuration pseudo-*T-4* non racémiques. Ces résultats qui proposent des voies alternatives de synthèse de métallacycles à chiralité planaire énantio-enrichis à partir des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{tricarbonylchrome}$ restent pour le moins limités par les difficultés liées à l'emploi de sels de mercure en synthèse. Cependant, d'un point vue fondamental, ces études ont démontré que l'échange d'un métal de géométrie *L-2* (arène tricarbonylchrome mercuré) par un métal de géométrie pseudo-*T-4* (schéma 1) s'effectuait stéréosélectivement par:

- 1) la rétention de la configuration absolue pour le carbone plan chiral (*)
- 2) l'orientation du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en position *anti* par rapport au ligand chlorure.

Introduction générale

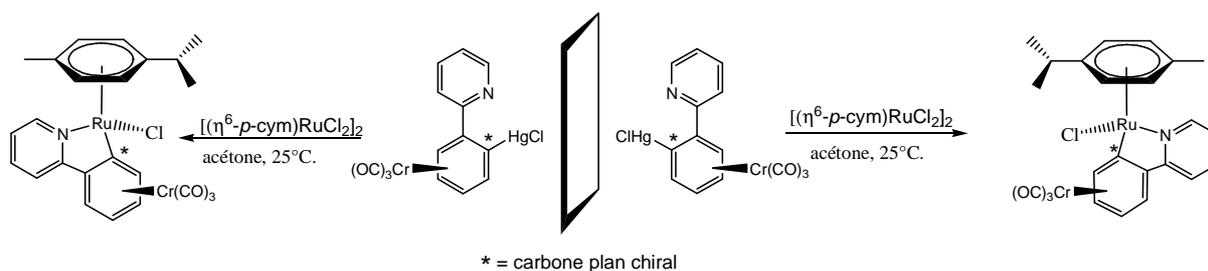


Schéma 1

Nous avons opté pour une étude de l'aspect stéréochimique de la métallation de substrats à chiralité planaire en privilégiant la métallation par l'activation de la liaison C-H.^[8]

La littérature recèle une grande diversité de complexes métallacycliques à chiralité planaire dont le métal chélaté a une géométrie *SP-4*. Le défi que nous nous sommes proposé de relever est la cycloméatallation d'un ligand à pro-chiralité planaire par un centre métallique asymétrique *T-4* ou *OC-6*. Il s'avère important de noter que les exemples de complexes cycloméatillés à chiralité planaire non racémiques octaédriques *OC-6*^[20] ou encore des complexes pseudo-tétraédriques *T-4*^[21] sont relativement rares dans la littérature.

Une raison pour cet état de fait réside dans la difficulté, de réaliser une cycloméatallation diastérosélective d'un ligand pro-chiral, par un centre métallique asymétrique, de par la présence dans la même molécule de deux éléments de chiralité différente (une chiralité planaire sur le ligand chélatant et une chiralité centrale sur le métal chélaté) (Schéma 2) pouvant mener à des mélanges de diastéromères difficiles à séparer.

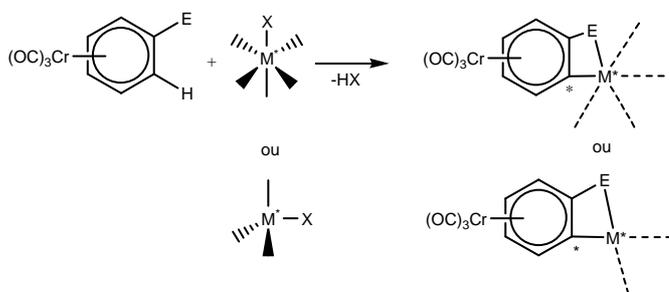


Schéma 2: Cycloméatallation d'un ligand prochiral par un métal chiral

Introduction générale

Notre premier objectif durant cette thèse, a été de mettre en place une nouvelle approche de la synthèse de complexes cationiques à chiralité planaire. Ces derniers pourraient ainsi être résolus asymétriquement par l'emploi d'anions chiraux de type TRISPHAT^[22] avant d'être employés dans des transformations ultérieures catalytiques ou stœchiométriques.

Dans les chapitres suivants, seront présentés les résultats de synthèse de nouveaux complexes cationiques et neutres à chiralité planaire en utilisant des réactions aisées, stéréosélectives avec de bons rendements. Nous nous sommes focalisés sur des métallacycles à configuration pseudo *T*-4.

Les résultats exposés (Schéma 3) découlent donc de la synthèse stéréosélective de complexes cycloiridés à chiralité planaire par:

- 1) l'activation de la liaison C-H de ligands à pro-chiralité planaire dérivant de substrats phénylpyridine déjà π coordonné par tricarbonylchrome.
- 2) la réalisation d'un cycloiridé simple par activation de la liaison C-H de ligands de type phénylpyridine suivi d'une réaction de π coordination par ($[\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$, Cp^*Ru^+).

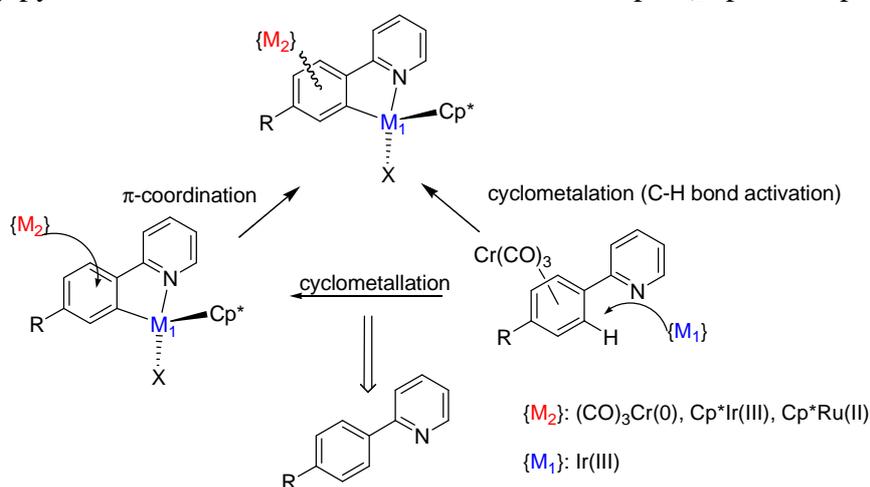


Schéma 3 Stratégie de synthèse de complexes iridacycliques à chiralité planaire

Nous montrerons par ailleurs le rôle fondamental des effets électroniques des groupes sur la faisabilité même de la réaction de π coordination.

Nous verrons également au cours de cette thèse un nouveau concept^[25] de "chiralité planaire déportée" consistant en un ralentissement de la rotation libre d'un substituant *N,N* alkyl

Introduction générale

aniline (NMe₂) en *para* d'un arène du fait de la π coordination par un fragment métallique [Cp*Ir²⁺] fortement électro-attracteur. À propos de ce nouveau concept, nous montrerons qu'il est possible de générer une chiralité planaire sur un azote [26] faiblement pyramidalisé en bloquant sa libre rotation par l'influence électro-attractrice du fragment [Cp*Ir²⁺] (Figure 4).

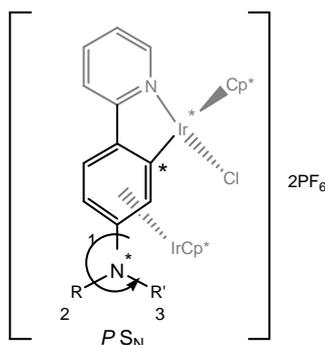


Figure 4

L'application de nos complexes en catalyse sera étudiée suivant deux points de vue :

1) l'oxydation de l'eau

Dans ce chapitre sera dévoilée l'activité catalytique de nos complexes dans le cas de l'oxydation de l'eau. Nous tenterons de glaner des informations sur l'espèce active de cette réaction par piégeage d'une espèce catalytique par inclusion non-covalente.

2) l'hydroamination et l'hydrosilylation/protodésilylation

La mise en évidence, de la capacité du complexe cycloiridé π coordonné par le tricarbonylchrome, à catalyser la réaction entre les alcynes et l'aniline pour former une imine d'une part, et à catalyser la réaction d'hydrosilylation/protodésilylation de l'imine pour former une amine d'autre part. Ces deux réactions peuvent être réalisées en tandem dans un seul et même "réacteur" (Schéma 4).

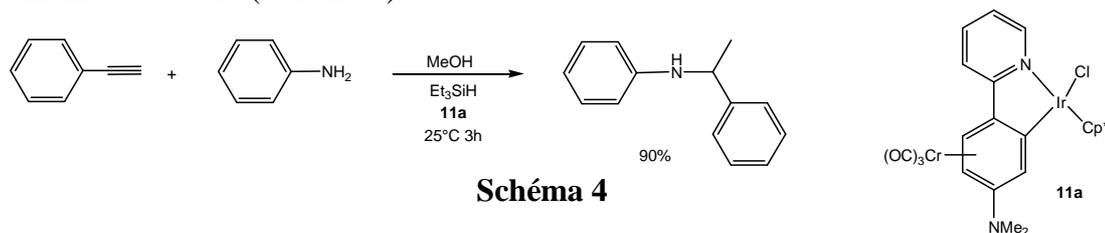


Schéma 4

Références

- (1) (a) D. Seyferth, *Organometallics.*, **2001**, *20*, 1488 ; (b) W. A. Herrmann, B Cornils, *Applied Homogeneous Catalysis with organometallic compounds* **1996**, Wiley-VCH: Weinheim
- (2) (a) B.M. Trost, *Science.*, **1991**, *254*, 1471 (b) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 259.
- (3) H.B. Kagan, T.P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6429.
- (4) W. S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *J. Chem. Soc.Chem. Commun.*, **1972**, 10
W. S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, G. L. Bachman, D. J. Weikauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *99*, 5946.
- (5) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in organic synthesis* **1994**, John Wiley and Sons, Ny.
- (6) X. L. Hou, L. X. Dai, T. Tu, S. L. You, W. P. Deng, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 659.
- (7) (a) V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 299. (b) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya *Chimia.*, **1978**, *32*, 122. (c) V.I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *187*, 537.
- (8) J-P. Djukic, A. Hijazi, H. D. Flack , Gérald Bernardinelli, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 406.
- (9) (a) V. I. Sokolov, *Pure. Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 1837. (b) L. L. Troitskaya, V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *285*, 389. (c) A. N. Shevelkova, L. L. Troitskaya, T. V. Demeschik, V. I. Sokolov, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 806.
- (10) S. F. Kirsh, L. E. Overman. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2866.
- (11) (a) R. Peters, Z. Q. Xin, D. F. Fischer, W. B. Schweizer. *Organometallics.*, **2006**, *25*, 2917. (b) C. E. Anderson, Y. Donde, C. J. Douglas, L. E. Overman. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 648. (c) J. W. Han, S. U. Son, Y. K. Chung. *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 8264.
- (12) J. P. Djukic, A. Berger, M. Duquenne, M. Pfeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas-Gruber, J. Vachon, J. Lacour *Organometallics.*, **2004**, *23*, 5757.
- (13) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya and N. S. Khrushchova, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250*, 439.
- (14) L. E. Overman, C. E. Owen, M. M. Pavan, C. J. Richards, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1809.
- (15) S. F. Kirsh, L. E. Overman, M. P. Waston, *Org. Chem.*, **2004**, *69*, 8101.
- (16) A. Berger, J. P. Djukic, C. Michon, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *225*, 215.

- (17) A. Berger, A. de Cian, J. P. Djukic, J. Fischer, M. Pfeffer. *Organometallics.*, **2001**, *20*, 3230.
- (18) (a) J. P. Djukic, A. Maise, M. Pfeffer, A. de Cian. *Organometallics.*, **1997**, *16*, 657. (b) G. R. Clark, M. R. Metzler, G. Whitaker, P. D. Woodgat. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, 109. (c) M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone. *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *60*, 343.
- (19) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.P. Djukic, M. Pfeffer. *Organometallics.*, **2007**, *26*, 3336.
- (20) J. P. Djukic, C. Michon, A. Maise, R. Allagapen, M. Pfeffer, K. H. Doetz, A. de Cian, J. Fischer. *Chem.-Eur. J.*, **2000**, *6*, 1064.
- (21) J. P. Djukic, A. Berger, M. Duquenne, M. Pfeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas, J. Vachon, J. Lacour, *Organometallics.*, **2004**, *23*, 5757.
- (22) (a) S. Bonnet, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Organometallics.*, **2008**, *27*, 159; (b) S. Bonnet, J. H. V. Lenthe, M. A. Siegler, A. L. Spek, G. Van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Organometallics.*, **2009**, *28*, 2325; (c) S. Bonnet, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Organometallics.*, **2010**, *29*, 1157.
- (23) (a) B. Nicholls, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc., London* **1958**, 152; (b) B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 551; (c) W. R. Jackson, B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 469; (d) R. Dabard, A. Meyer, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1967**, *264*, 903; (e) C. A. L. Mahaffy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1984**, *14*, 895; (f) C. A. L. Mahaffy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1985**, *15*, 301; (g) C. A. L. Mahaffy, J. Hamilton, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1987**, *17*, 849; (h) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 136.
- (24) J. P. Djukic, L. Fetzer, A. Czysz, W. Iali, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Organometallics.*, **2010**, *29*, 1675.
- (25) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X-F. LeGoff, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3631.
- (26) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X-F. LeGoff, *Chem. Eur J.*, **2012**, *18*, 6063

Chapitre B
Bibliographie

Chapitre BI
Complexes π -coordinés

Complexes (η^6 arène) tricarbonyle chrome

Complexes (η^6 -Arène) Chrome Tricarbonyle (ACTC)

B.I.1.1. Introduction

Le processus de complexation d'un métal de transition à un ligand organique peut s'avérer très intéressant en cela qu'il induit une modification du comportement chimique de la molécule organique initiale rendant possible des transformations souvent non envisageables pour des substrats non complexés.

Parmi les types connus de complexes arènes de métaux de transitions, les dérivés (η^6 -arène)tricarbonylchrome ont été largement étudiés et appliqués par les chimistes de synthèse dans différents domaines, par exemple comme des inducteurs asymétriques et catalyseurs chiraux en synthèse organique.

Les ACTC (Arène Chrome Tri Carbonyle) sont faciles à synthétiser et simples à manipuler grâce à leur stabilité relative à l'air, à leur insensibilité relative à l'eau et à leur diamagnétisme. Ce sont des solides de couleurs jaune ou rouge. Leur stabilité relative à l'air facilite leur purification par des techniques telles que la chromatographie sur silice, la recristallisation et la sublimation.

La π coordination du groupement tricarbonylchrome à un ligand arène modifie la réactivité du ligand et de ses substituants d'une manière unique, permettant une variété de transformations qui ne peuvent être réalisées avec les arènes libres correspondants. ^[1, 2, 3] L'effet électro-attracteur du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ augmente l'acidité des hydrogènes aromatiques de sept unités de pK_a et ainsi de la position benzylique. Il en résulte que les réactions de déprotonation et d'attaque nucléophile sont facilitées sur le cycle.

Les effets chimiques divers sont tous associés aux effets stéréoélectroniques remarquables dûs à l'influence stérique de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$, permettant ainsi l'emploi de ce type de composés dans des réactions stéréosélectives (Figure 1).

Complexes (η^6 arène) tricarbonyle chrome

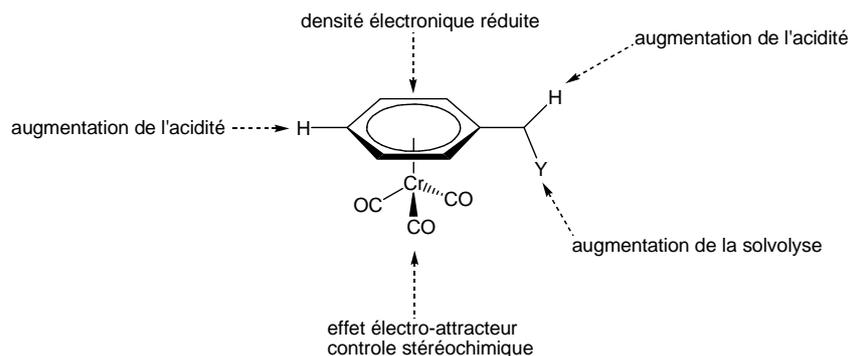


Figure 1

Une autre caractéristique est la chiralité planaire engendrée par la π -coordination de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ au ligand arène (achiral) portant deux substituants non identiques en position *ortho* et *méta*, en donnant lieu à des composés plans chiraux.

Les complexes ACTC sont bien connus dans la bibliographie, leurs propriétés générales (structurales, physicochimiques et spectroscopiques) ont été détaillées, évaluées et analysées abondamment depuis les années 1980. [4, 5, 6]

Le but de ce chapitre est de présenter de manière concise les principales caractéristiques des complexes ACTC. Les méthodes de synthèse, quelques propriétés spécifiques pour ces composés et finalement les principales réactions réalisées avec les complexes ACTC sont décrites dans ce chapitre.

B.I.1.2. Synthèses

La première synthèse de ACTC remonte aux années 1950. Fischer et Öfele [7, 8] ont décrit la synthèse de complexe (η^6 -benzène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ avec un rendement de 25 % par une réaction entre le dibenzènechrome et le chrome hexacarbonyle dans le benzène comme solvant. Ils ont ensuite trouvé [9] avec Whiting [10] et Calderazzo [11] que le même complexe et quelques dérivés pouvaient être obtenus par une réaction entre le chrome hexacarbonyle et un excès d'arène dans un solvant inerte. (Schéma 1).

Complexes (η^6 arène) tricarbonyle chrome

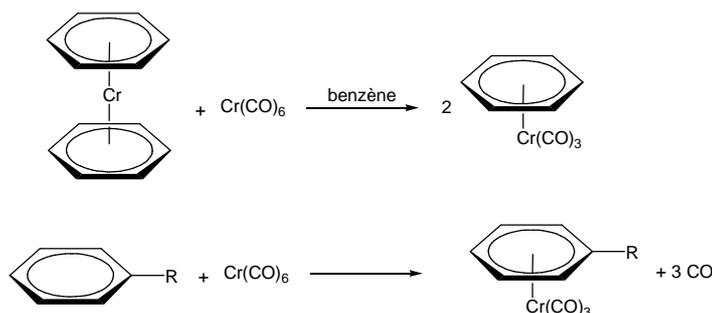


Schéma 1

La méthode la plus courante et la plus économique pour la synthèse de composés ACTC est la thermolyse de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en présence d'un excès d'arène sous atmosphère inerte (azote ou l'argon), dans des solvants à haut point d'ébullition.

Le solvant peut être un mélange de di-*n*-butyl éther/THF, ^[12] de di(2-méthoxyéthyl)éther/THF, ^[13] d'heptane/di(2-méthoxyéthyl)éther, ^[14] de décaline/formate de d'éthyle ou décaline/acetate de butyle. ^[15, 16]

La combinaison de solvant la plus largement utilisée est le mélange di-*n*-butyl éther/THF (9 :1) (Schéma 2, voie *i*). L'utilisation d'un petit volume de THF a été proposée pour aider la dissociation du chrome hexacarbonyle dans le but de stabiliser l'espèce intermédiaire de formule $(\text{CO})_{6-x}\text{CrL}_x$ (L= THF). Cette méthode a été largement employée pour la complexation de ligands arènes substitués par les substituants suivants : R-(C₆H₅) R= -alkyl, -aryl, -NR'₂, -SR', -OR', -COOR', -Cl, -F, SiR'₃, etc. Elle permet de préparer une large gamme de complexes ACTC avec de bons rendements et ne requière pas de long temps de réaction. Le problème de cette réaction reste la température élevée qui augmente le risque de décomposition des complexes ACTC en cas de présence accidentelle d'oxygène. Les complexes ACTC ont également été préparés avec des rendements modérés par photolyse ^[17] de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, en présence d'arène.

D'autres méthodes de synthèse plus douces ont été mises au point pour la synthèse des complexes ACTC qui ne peuvent pas se former directement par la première méthode.

Ces méthodes reposent sur la labilité intrinsèque des complexes de type $L_3Cr(CO)_3$ où L est un ligand labile tel que NH_3 , ^[18] MeCN, ^[19] ou la pyridine ; ^[20] ils sont préparés par un reflux de $Cr(CO)_6$ dans le solvant approprié (L). Ces complexes ont été employés dans des réactions thermo-promues pour la synthèse de complexes du styrène et du phénylacétylène et pour certains dérivés d'ACTC (Schéma 2, voie *ii*). On note que Kündig *et al.* ^[21] ont démontré que le complexe de (η^6 -naphtalène) $Cr(CO)_3$ est aussi un bon réactif pour la synthèse de nombreux complexes (η^6 -arène) $Cr(CO)_3$ par une réaction d'échange de l'entité $Cr(CO)_3$ (Schéma 2, voie *iii*). Cette méthode se met en œuvre dans des conditions douces et a été exploitée particulièrement pour favoriser l'isolement de produits cinétiques généralement défavorisés par la méthode de thermolyse. Les ACTC complexes sont facilement démétallés par l'oxydation du métal Cr qui se réalise par exposition d'une solution du complexe dans le diéthyl éther ou l'acétonitrile à la lumière et l'air pendant quelques heures.

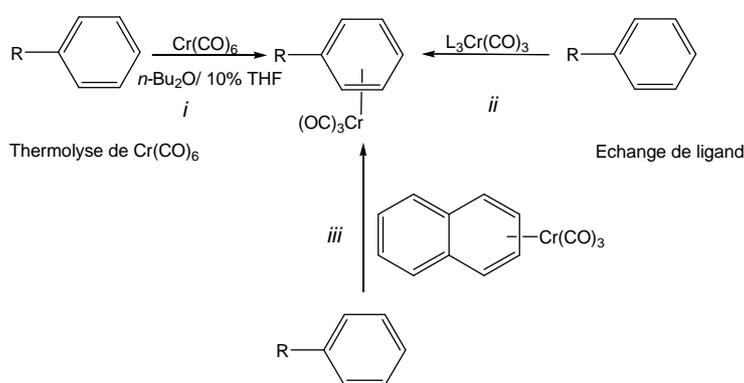


Schéma 2

B.I.1.3. Propriétés structurales

B.I.1.3.1 Conformation du Trépied

Dans les années 1980, des études ^[4-6, 22] ont été réalisées visant à interpréter la conformation du trépied $Cr(CO)_3$ des ACTC à l'état solide, en solution et en phase gazeuse par différentes techniques. Il a été démontré que la distribution des principaux types de conformères **A**, **B** et **C** (Figure 2) varie statistiquement selon la nature des substituants sur l'arène.

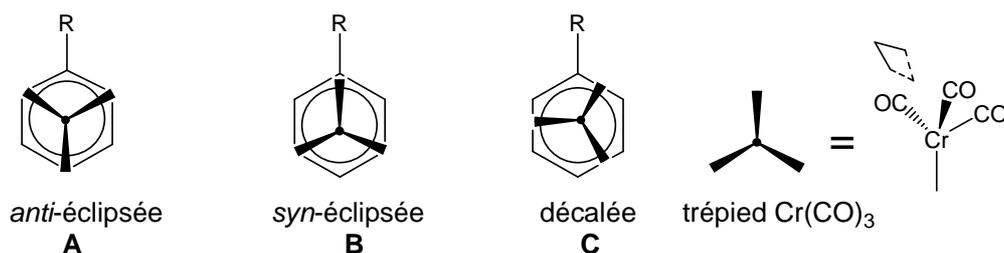


Figure 2

Les analyses par diffraction des rayons-X ^[23] et de neutrons ^[24] ont montré que la conformation décalée est préférée dans le cas des complexes du benzène et de l'hexaméthylbenzène. Alors que la conformation éclipsée est préférée dans le cas des dérivés de l'hexaéthylbenzène. Cependant les études par spectroscopie RMN ^[26] ont montré que pour les dérivés du benzène, la barrière de rotation entre les conformères décalé et éclipsé était seulement de 0.3 kcal/mol (schéma 3). Cette faible énergie caractérise le rotor Cr(CO)₃, qui est considéré comme l'un des rotors les plus rapides de la chimie de coordination.

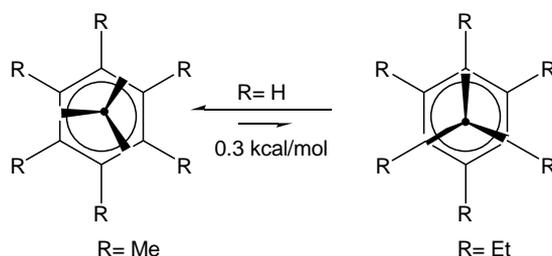


Schéma 3

L'étude des complexes ACTC monosubstitués a montré que l'orientation du trépied Cr(CO)₃ dépend des effets électroniques des substituants. Dans le cas où le substituant est un groupement électro-donneur, la conformation *syn-éclipsée* **B** est favorisée au détriment de la conformation *anti-éclipsée* **A**. Tandis que l'inverse se produit avec un groupe électro-attracteur (Figure 3). ^[4-6, 22]

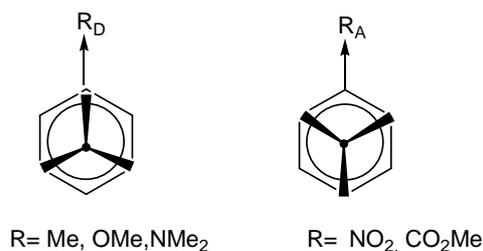


Figure 3

Sim *et al.* ^[19] (Diffraction des rayons-X) suivi d'Hoffmann *et al.* (calculs EHT) ont proposé une explication pour cette tendance : elle est le résultat de l'établissement d'une interaction électronique favorisée du trépied. Les orbitales hybrides vacantes du fragment Cr(CO)₃ s'orientent vers les positions riches en électrons du cycle aromatique.

La présence d'un substituant donneur ou attracteur perturbe la distribution des charges sur le cycle aromatique. Un groupe électro-donneur augmente la densité électronique sur les positions *ortho* et *para* du cycle aromatique par les effets inductifs et/ou mésomères (Schéma 4-F') tandis que le substituant électro-attracteur agit sur la densité électronique du cycle aromatique d'une manière opposée (Schéma 4-F). Dans le premier cas où le substituant est un électro-donneur, les lobes vacants (Schéma 4-E) s'orientent vers les positions *ortho* et *para* riches en électrons et les lobes occupés (Schéma 4-E') sont positionnés vers les carbones *méta* et *ipso* (positions appauvries en densité électronique). Dans le deuxième cas où le substituant est un électro-attracteur, la conformation *anti*-éclipsée est favorisée électroniquement.

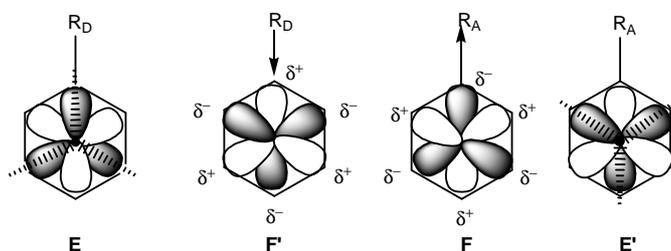
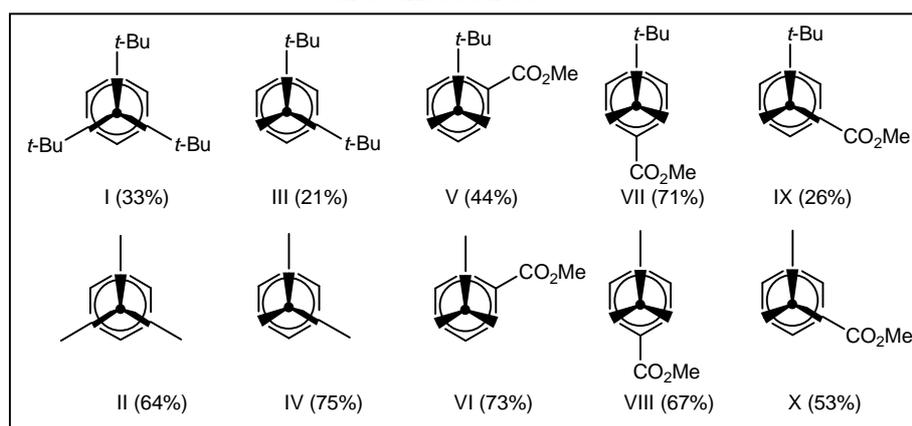


Schéma 4. Les interactions électroniques entre les orbitales du trépied et les orbitales du cycle aromatique. La couleur grise indique les orbitales peuplées en électrons et le blanc indique les orbitales vides

La barrière de rotation libre du rotor $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est donc sensible à l'effet électronique du substituant (donneur ou accepteur). Par exemple la barrière de rotation de $(\eta^6\text{-aniline})\text{Cr}(\text{CO})_3$ est de 1.3 kcal/mol et la conformation *syn*-éclipsée est majoritaire.

Dans le cas des complexes ACTC di- ou trisubstitués, les effets électroniques et stériques des substituants déterminent la préférence conformationnelle du trépied. Solladié-Cavallo *et al.* [28] ont réalisé une étude de spectroscopie RMN qui consistait à évaluer les distributions conformationnelles des composés ACTC di- et trisubstitués. Il fut établi que la conformation *syn*-éclipsée **B** est majoritaire dans le cas de(s) substituant(s) méthyle(s), mais pour les groupes *t*-Bu dans les composés ACTC homo, trisubstitués et disubstitués (**I** et **III** tableau 1) la conformation *anti*-éclipsée **A** est majoritaire. Chacun des groupements Me et *t*-Bu sont des substituants électro-donneurs et tend à privilégier **B**. Cependant le groupement encombrant tel que *t*-Bu augmente les contraintes stériques qui prédominent sur les effets électroniques et par conséquent la conformation *anti* éclipsée **A** est favorisée.

Tableau 1. Pourcentage de conformère **B** *syn*-éclipsé pour certains complexes ACTC mono, di et trisubstitués. [28]



Le radical carboxyméthyle est un groupement électro-attracteur qui favorise la conformation *anti*-éclipsée **A** et les groupes alkyles favorisent la conformation *syn*-éclipsée **B**. Ceci a été vérifié dans les composés (**VI**, **VII**, **VIII**). Par contre dans le cas **V** la conformation *syn*-éclipsée **B** par rapport au groupement *t*-Bu n'est pas favorisée en raison de l'effet stérique

de ce groupe. Dans le système des dérivés ACTC hétéropolysubstitués non symétriques, il est difficile de déterminer la conformation privilégiée du $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en raison des effets cumulatifs des différents substituants.

B.I.1.3.2. Distorsions de l'arène

Une étude systématique a été effectuée par Hunter *et al.* [29] sur l'influence des effets des substituants π -donneur ou π -accepteur sur la géométrie du cycle aromatique. Ils ont démontré par un recours combiné aux spectroscopies IR, RMN (^1H , ^{13}C) et aux données cristallographiques de diffraction des rayons-X que la distorsion du ligand arène est largement causée par des interactions électroniques entre le substituant et le reste de la molécule. Il faut noter que la distorsion de la planéité ne dépend pas principalement de l'effet stérique d'un substituant donné.

D'après Hunter, la π -donation d'un substituant électro-donneur (R_D) donne naissance à une forme limite de résonance pourvue d'une double liaison *exo*-cyclique entre le groupement R_D possédant une charge positive et le carbone *ipso*, la charge négative associée étant localisée au niveau du $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Ce dernier ayant une configuration de 18 électrons tend à causer par une répulsion de Pauli de la double liaison partielle la déformation de l'arène (Schéma 5).

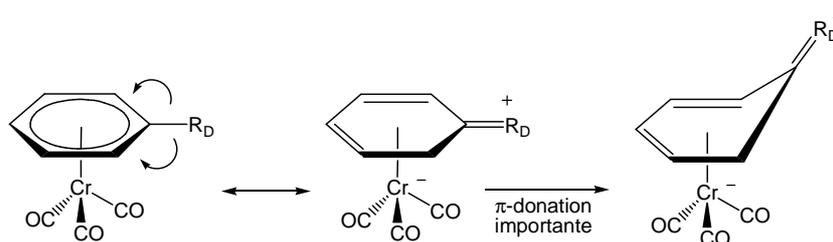


Schéma 5

L'effet électro-attracteur d'un substituant R_A résulte d'une seconde forme limite de résonance ayant une double liaison *exo*-cyclique, avec une charge partielle négative localisée sur le R_A et une charge partielle positive localisée sur le $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Dans ce cas le centre métallique Cr tend

à attirer la densité électronique de la double liaison provoquant l'inclinaison de cette double liaison dans le sens du groupe cationique $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Schéma 6)

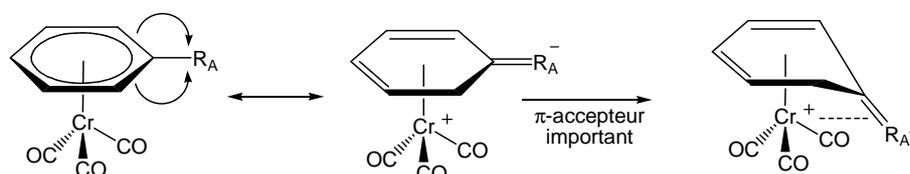


Schéma 6

La diffraction des rayons-X ^[30] et les études théoriques de la densité électronique, ^[31] ont démontré que les effets électroniques des substituants encouragent ces distorsions. Soit d_{ipso} est la distance du chrome au carbone *ipso*, et d_0 désigne la distance du chrome au plan principal de l'aromatique (Figure 4). Ces deux distances ont été composées afin de quantifier le contrôle spécifique imposé à l'arrangement spatial moléculaire par les propriétés électroniques des substituants de l'arène.

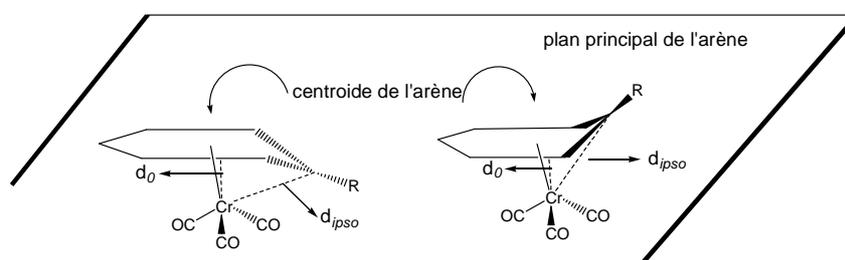


Figure 4

Tableau 2. Liste des distances ^[30] (d_{ipso}) et (d_0) en (Å) pour des complexes ACTC monosubstitués $[\text{R}-(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ et les constantes de Hammett (σ_p). ^[32]

Entée	R	d_{ipso} (Å)	d_0 (Å)	σ_p
1	H	2.230	1.725	0.00
2	Me	2.236	1.725	-0.17
3	OMe	2.264	1.740	-0.27
4	NH ₂	2.349	1.745	-0.66
5	CO ₂ Me	2.214	1.714	0.45

Le tableau ci-dessus montre que les variations des distances (d_{ipso}) et (d_o) sont corrélées linéairement aux constantes de Hammett. ^[32] Plus précisément on note que la distance d_{ipso} augmente avec la diminution de la valeur de constante de Hammett (Tableau 2, entrées 2-4). Tandis que cette distance diminue avec l'augmentation de constante de Hammett (Tableau 2, entrée 5). En rappelant que la constante de Hammett présente une mesure quantitative du pouvoir électro- donneur ou accepteur d'un substituant. Cette constante est positive quand le substituant est électro-attracteur et négative quand le substituant est électro-donneur.

B.I.1.4. Propriétés Spectroscopiques

B.I.1.4.1. Spectroscopie vibrationnelle Infrarouge

La présence de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ confère aux composés ACTC deux bandes d'élongation C-O intenses en infrarouge (A_1 et E) qui traduisent une symétrie C_{3v} locale du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Les effets électroniques des substituants du ligand arène influencent les absorptions IR du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Ces effets sont transmis aux ligands carbonyles via le centre métallique. Cotton et Kraihanzel ont calculé les bandes d'élongation des ligands carbonyles (cm^{-1}) et la constante de force d'élongation ^[33] (k_{CO} , $\text{mdyn}/\text{Å}$) qui ont été utilisées afin de déterminer l'influence électronique des substituants du ligand arène sur le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

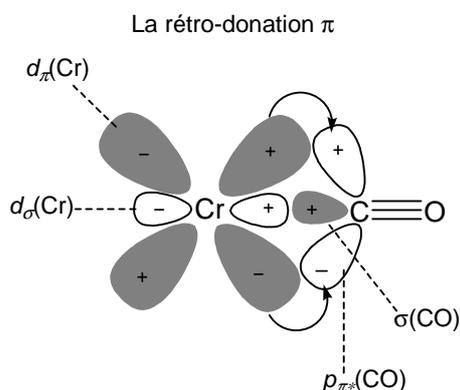
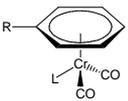


Figure 5

Plusieurs groupes ont montré que les fréquences des bandes d'élongation des ligands carbonyles diminuent quand le pouvoir électro-donneur des substituants augmente. ^[34]

Ce comportement a été expliqué par une augmentation de la rétro-donation- π (Figure 5) entre les orbitales d de Cr et les orbitales *anti*-liantes π^* du ligand CO dans la liaison de coordination Cr-C. En effet, un groupe électro-donneur augmente la densité électronique sur l'ensemble du cycle aromatique, ce qui produit un flux de densité électronique vers le centre métallique. Ceci induit une rétro-donation vers les orbitales *anti*-liantes π^* du ligand CO. En conséquence la fréquence des deux bandes d'élongation des carbonyles, l'ordre de liaison et la constante de force de la liaison CO correspondante diminuent.

Tableau 3. Bandes d'élongation du ligand CO (A_1 et E) et les constantes de force ($k_{(CO)}$) pour $R-(\eta^6-C_6H_5)Cr(CO)_2L$. Avec $L=CO$ ou PPh_3 ^[35] et R = substituant électro-donneur ou électro-accepteur.

			L= CO			L= PPh ₃		
			$R-(\eta^6-C_6H_5)Cr(CO)_3$			$R-(\eta^6-C_6H_5)Cr(CO)_2PPh_3$		
			Entrée	R	σ_p ^[a]	A_1 ^[b]	E ^[b]	$k_{(CO)}$ ^[c]
1	H	0.00	1973	1892	14.88	1892	1833	14.19
2	<i>t</i> -Bu	-0.20	1966	1887	14.79	1883	1824	13.88
3	NMe ₂	-0.83	1955	1867	14.53	1869	1806	13.64
4	Cl	0.23	1981	1981	15.07	1904	1845	14.22
5	CO ₂ Me	0.45	1983	1913	15.15	1908	1854	14.29

[a]: constante de Hammett^[32], [b]: fréquences d'élongation des carbonyles en (cm⁻¹) mesurées dans une solution de dichloro-méthane. [c]: constante de force pour la liaison CO en (mdyn/Å).

D'après le tableau ci-dessus (tableau 3), on constate que la fréquence ν_{CO} et la constante k_{CO} diminuent quand un carbonyle est remplacé par une phosphine σ -donneur.^[33] Les trialkyl ou triaryl phosphines sont connues comme des ligands fortement σ -donneur qui augmentent la densité électronique sur l'atome métallique.

Une corrélation linéaire a été trouvée entre la fréquence d'élongation (ou la constante de force) du carbonyle et la constante de Hammett (σ_p) du substituant pour les composés ACTC : $R-(\eta^6-C_6H_5)Cr(CO)_3$ et $R-(\eta^6-C_6H_5)Cr(CO)_2PPh_3$.^[34-36] Le Tableau 3 montre que

l'augmentation de la constante σ_p augmente simultanément la fréquence d'élongation (ou la constance de force) du carbonyle en comparaison avec le complexe modèle (η^6 -C₆H₅)Cr(CO)₂L (Tableau 3, entrées 1, 4-5).

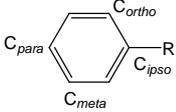
B.I.1.4.2. Résonance magnétique nucléaire

La propriété la plus caractéristique des composés ACTC en spectroscopie RMN ¹³C et ¹H est la grande différence de déplacement chimique observée pour les noyaux des complexes ACTC par rapport au ligand arène libre; pour les protons aromatiques on observe un blindage d'environ 1.5-2.5 ppm par rapport à l'arène libre et pour les carbones aréniques ^[37, 38, 39] celui-ci est de 30-45 ppm.

Ce blindage des signaux a été interprété par une combinaison de plusieurs effets, en citant annulation du courant de cycle, l'effet électro-attracteur de l'entité Cr(CO)₃, l'anisotropie magnétique de la liaison arène-chrome et la ré-hybridisation partielle sp^2 - sp^3 des atomes de carbone du cycle. ^[40-42] Cependant il a été difficile de distinguer ces contributions.

Le blindage observé pour les protons aromatiques a été expliqué en terme d'attraction de la densité des électrons π et d'anisotropie magnétique de Cr(CO)₃ ^[40, 42, 43] diminuant le courant du cycle.

Par ailleurs, l'un des effets les plus notables de la présence de l'entité Cr(CO)₃ est d'augmenter la sensibilité des signaux de RMN ¹³C des carbones *ipso* substitués, les variations de déplacement chimique étant plus amples dans les complexes par comparaison aux arènes libres pour une gamme de substituants (Tableau 4). ^[44]

Tableau 4. déplacement chimiques (ppm) de RMN ^{13}C pour quelques exemples des composés ACTC et leurs analogues de ligands libres. ^[45]


entrée	R	$\sigma_p^{[c]}$	$\text{R}-(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^[a]					arène non complexé ^[b]			
			CO	C_{ipso}	C_{ortho}	C_{meta}	C_{para}	C_{ipso}	C_{ortho}	C_{meta}	C_{para}
1	H	0.00	233.3	92.4	92.4	92.4	92.4	128.5	128.5	128.5	128.5
2	Me	-0.17	233.6	109.4	92.3	94.0	91.2	137.0	128.7	127.9	125.1
3	NH ₂	-0.66	234.6	131.4	77.7	97.0	83.8	146.5	115.2	129.4	118.7
4	Cl	0.23	232.0	113.2	91.7	93.8	88.7	134.7	128.9	129.8	126.6
5	CO ₂ Me	0.45	230.2	95.0	94.3	82.9	96.3	130.2	129.4	127.8	132.2

[a]: mesuré dans le CH_2Cl_2 et CHCl_3 , [b]: mesuré dans le CCl_4 , [c]: constante de Hammett ^[32]

B.I.1.5. Propriétés électroniques

B.I.1.5.1. Moment dipolaire

Les moments dipolaires mettent la lumière sur le déséquilibre de la distribution des charges dans une large variété de molécules, particulièrement dans le cas des complexes π -coordinés.

Le moment dipolaire pour les composés ACTC s'étale de 3.5 et 6.3 De dans le benzène. ^[46, 47]

Ce moment est dirigé suivant l'axe C_3 et orienté du trépied vers l'arène, en cohérence avec l'effet électro-attracteur du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Figure 6-G).

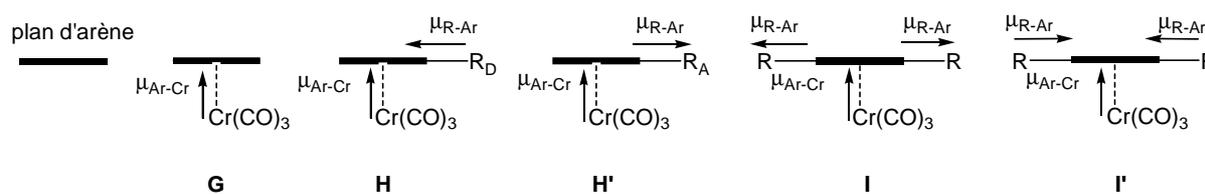


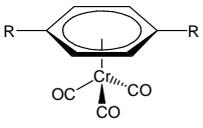
Figure 6

En vertu des relations électroniques existant au sein des complexes ACTC la détermination du moment dipolaire moléculaire ne peut se faire par l'application de l'équation 1, c'est-à-dire par la somme vectorielle de contributions du benzène CTC et du ligand libre substitué. ^[48]

$$D = \mu[(\eta^6\text{-benzène})\text{Cr}(\text{CO})_3] + \mu[(\text{C}_6\text{H}_5\text{-R})] \quad (\text{équation 1})$$

Pour les complexes ACTC *para*-homodisubstitués symétriques, la composante μ_{R-Ar} est nulle (Figure 6-I, I'). Dans ce cas, les valeurs des moments dipolaires (Tableau 5) montrent clairement que les substituants électro-donneurs augmentent le μ_{R-Ar} du composé. Tandis que les substituants électro-attracteurs diminuent le moment dipolaire. En conclusion, le μ_{R-Ar} reflète le transfert des électrons du cycle vers les carbonyles à travers le métal. [48]

Tableau 5. Moments dipolaires pour des complexes ACTC *para*-homodisubstitués

	entrée	R	σ_p [a]	D [b]
	1	H	0.00	4.96
	2	Me	-0.17	5.44
	3	NH ₂	-0.66	5.52
	4	CO ₂ Me	0.45	3.52

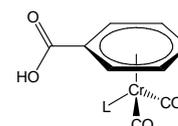
[a]: constante de Hammett [32], [b]: mesuré dans une solution de benzène (valeurs moyennes)

B.I.1.5.2. Acidité

La π -coordination de Cr(CO)₃, augmente l'acidité des protons du cycle aromatique, [4-6, 49] Le pK_a pour le complexe (η^6 arène)Cr(CO)₃ est inférieur de sept unités à celui du ligand libre ($pK_a = 41.2$). L'aniline π -coordinée par le tricarbonylchrome est une base plus faible que l'aniline libre et les complexes de l'acide phénylacétique-Cr(CO)₃ et l'acide benzoïque-Cr(CO)₃ sont des acides plus forts que les acides non π -coordiné (Tableau 6 entrée 1, 2). [50]

Tableau 6. Constantes d'acidité (pK_a) pour l'acide benzoïque et quelques dérivés

entrée	L	pK_a
1	acide benzoïque libre	5.68
2	CO	4.77
3	PPh ₃	6.15



Considérant le complexe modèle acide benzoïque-Cr(CO)₂L (Tableau 6 entrées 1, 3), le remplacement d'un CO (ligand accepteur) par un ligand fortement donneur comme une phosphine augmente le p*K*_a par rapport à l'analogue où L = CO. La présence d'un ligand σ -donneur rend le chrome relativement riche en électrons et la rétro-donation vers les deux CO et l'arène est plus importante. ^[51]

B.I.1.6. Chiralité planaire

B.I.1.6.1. Identification

La π -coordination du groupement Cr(CO)₃ à un arène 1,2 ou 1,3-disubstitué possédant un plan de symétrie conduit à un composé sans éléments de symétrie; son image dans un plan miroir est non superposable (Schéma 7). Les énantiomères présentés dans le schéma 7 possèdent une chiralité dite planaire. Celle-ci est engendrée par la présence de plan chiral dans les molécules qui doivent contenir le maximum d'atomes possible avec au moins un coordinaat hors de ce plan. Les composés à chiralité planaire peuvent être des paracyclophanes, des métallocènes et des annulènes pontés.

Dans le cas des arènes possédant un ou plusieurs substituants chiraux, leur complexation avec le fragment Cr(CO)₃ donne lieu à la formation de diastéréomères. ^[52, 53] Par ailleurs l'arène complexé par le Cr(CO)₃ ayant un substituant capable de faire une liaison de coordination (base de Lewis) ou un chélate avec un métal (acide de Lewis) peut conduire à des composés métallacycliques à chiralité planaire. Ceux-ci sont bien connus pour leurs applications en catalyse asymétrique (Schéma 7). ^[54]

Complexes (η^6 arène) tricarbonyle chrome

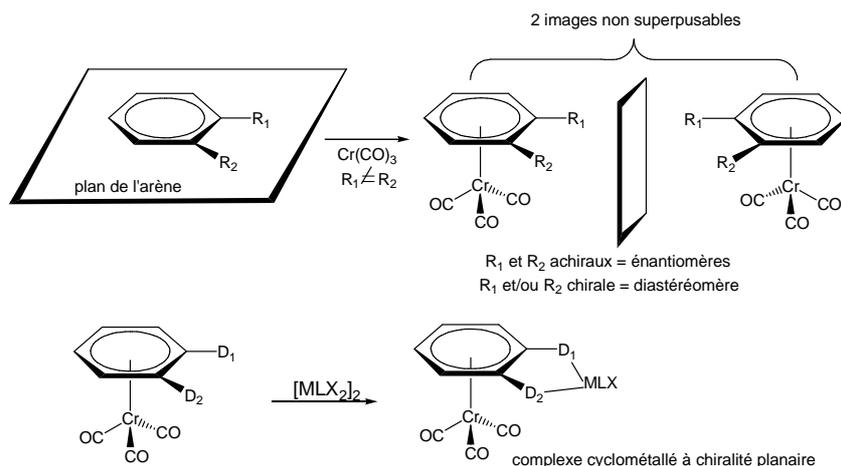
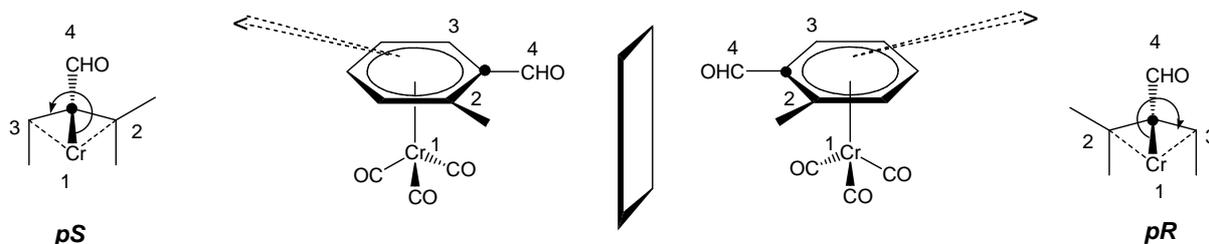


Schéma 7

B.I.1.6.2. La stéréochimie

La configuration absolue de ces énantiomères peut être définie par une adaptation des règles de Cahn-Ingold-Prelog proposée dans les années 70 par J. Besanson. Cette dernière réduit le carbone plan chiral à un stéréocentre, en d'autres termes tous les carbones du cycle aromatique complexé par le $\text{Cr}(\text{CO})_3$ forment un pseudo-tétraèdre dont le chrome occupe le quatrième sommet (Schéma 8).^[52]



La figure 7 explique comment la configuration absolue pour le carbone aromatique *ipso* porteur du groupement aldéhyde est définie et attribuée. Le deuxième carbone aromatique qui a un méthyl comme substituant présente également une chiralité planaire et sa configuration absolue peut être traitée de la même manière. Pour différencier les descripteurs de chiralité planaire et les autres (exemple *Sp* pour une configuration *S* au phosphore), un préfixe *p* est apposé avant le descripteur de chiralité planaire (exemple *pS*).

B.I.1.7. Propriétés chimique

B.I.1.7.1. Addition Nucléophile/Oxydation

Plusieurs groupes ont utilisé les complexes ACTC comme intermédiaire en synthèse organique. L'introduction de l'entité électro-accepteur $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur un cycle aromatique change ses propriétés stériques et électroniques et le rend plus réactif que ses analogues libres non complexés dans les réactions d'addition et de substitution nucléophile. Ces caractéristiques sont complétées par la facilité par laquelle le métal peut être éliminé à la fin d'une séquence synthétique (Schéma 8).^[54-56] La liaison arène-métal dans le complexe (arène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est facilement clivée en présence d'agents oxydants tels que le $\text{Ce}(\text{IV})$ ^[57, 58] et I_2 ^[59] (Tableau 7).

Tableau 7. Conditions réactionnelles de l'oxydation^[55] du $\text{Cr}(\text{CO})_3$

Entrée	oxydant	Equiv.. molaire	conditions ^[a]	Rdt ^[b]
1	$\text{Ce}(\text{IV})$ ^[c]	1.0	0.5 h, 25°C	71%
2	I_2	1.4	3 h, 25°C	94%

[a]: Réactions effectuées dans le THF ou THF-HMPA, [b]: rendement de la réactions, [c]: CAN (Cérium Ammonium Nitrate)

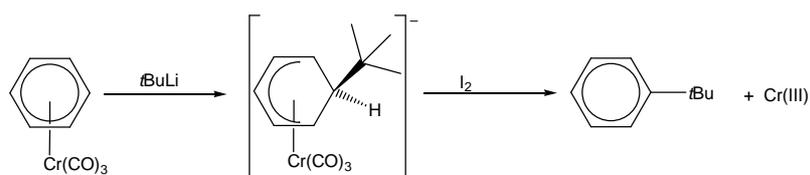
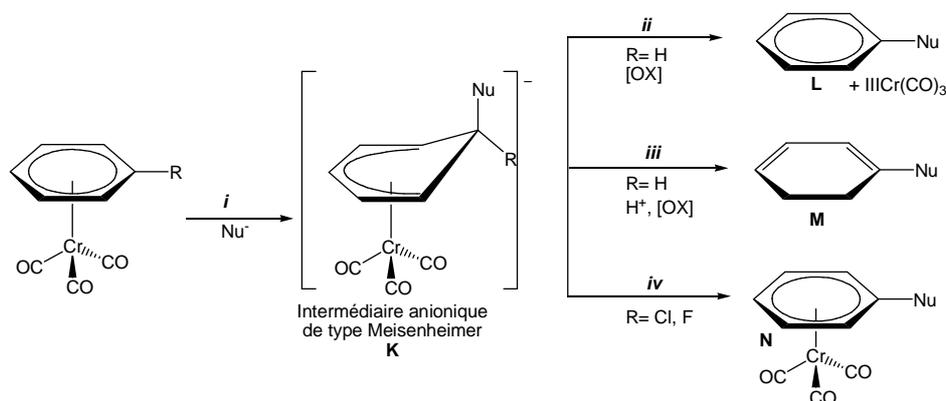


Schéma 8

Une autre voie pour démétaller, consiste en un traitement photochimique.^[60, 61] Trembovler *et al.*^[62] ont étudié l'interaction de certains complexes ACTC avec la lumière en mesurant le spectre d'absorption électronique. Ils ont conclu que les substituants de l'arène n'ont pas un effet notable sur la vitesse de démétallation. Mais le remplacement d'un CO par un ligand donneur comme la triphénylphosphine (PPh_3) augmente la vitesse de la décomposition du $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

B.I.1.7.2. Addition/Substitution nucléophile

L'effet électro-attracteur du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ attire la densité électronique de l'arène, en conséquence les additions nucléophiles seront favorisées. Semmelhack *et al.* [54, 55] ont montré que l'addition de nucléophiles s'effectue en *trans* par rapport au fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Les intermédiaires réactionnels sont des espèces anioniques η^5 -cyclohexadiényle du type Meisenheimer (Schéma 9).

**Schéma 9**

La réactivité de l'intermédiaire anionique formé a été démontrée en exposant ce dernier à des agents oxydants, à des acides et à des électrophiles organiques (Schéma 9)

L'oxydation de l'intermédiaire **K** par des agents oxydants comme $\text{Ce}(\text{IV})$ conduit à la perte d'un proton et du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Schéma 9, voie **ii**, **L**). La protonation de **K** par des acides forts donne des intermédiaires diène-chrome instable pouvant perdre le métal pour former un alkylcyclohexa-1,3-diène (Schéma 9, voie **iii**, **M**).

La substitution d'un halogène (Cl , F) par un nucléophile en préservant la liaison arène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est un processus similaire à la substitution aromatique directe ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) (schéma 9, voie **iv**, **N**).

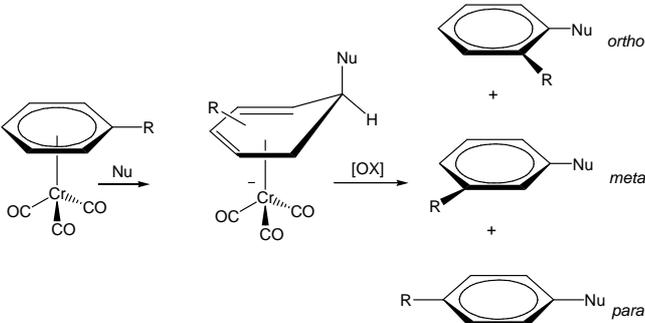
La régiosélectivité des additions nucléophiles sur les complexes ACTC dépend d'une part de la magnitude du coefficient orbitalaire [63, 64] de l'orbitale la plus basse vacante et d'autre part

de la conformation du rotor $\text{Cr}(\text{CO})_3$. En conséquence l'attaque du nucléophile sera orientée préférentiellement sur le carbone qui est éclipsé par un vecteur $\text{Cr}-\text{CO}$.^[65]

En résumé, les substituants donneurs dirigent l'attaque directe en *mé*ta (Tableau 8, entrées 1-2) par rapport aux substituants encombrés et les substituants accepteurs qui dirigent en position *para* (Tableau 8, entrées 3-4).

Les substituants fonctionnalisés qui peuvent interagir avec le nucléophile, dirigent l'attaque en position *ortho*. Il faut noter que si le volume stérique et la réactivité du nucléophile change, la régiosélectivité peut être affectée.^[66]

Tableau 8. Addition nucléophile sur des complexes ACTC substitués



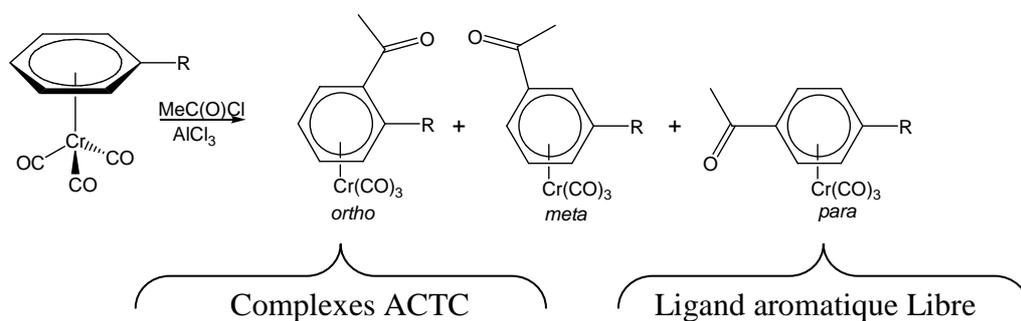
Entrée	R	σ_p [a]	<i>ortho</i> [b]	<i>meta</i> [b]	<i>para</i> [b]
1	Me	-0.17	1	97	2
2	NMe ₂	-0.83	1	99	0
3	<i>t</i> -Bu	-0.20	1	55	45
4	CF ₃	0.54	0	30	70

[a]: constante de Hammett^[32], [b]: représente le rendement des produits formés.
Nu: $[\text{LiC}(\text{Me})_2\text{CN}]$, [OX]: agent oxydant.

B.I.1.7.3. Addition/Substitution électrophile

Les arènes complexés par le $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (groupement électro-attracteur) sont désactivés vis-à-vis des réactions de substitution électrophile. Cette dernière a montré que les ACTC réagissent beaucoup plus lentement que leurs analogues non complexés et que la présence et

l'orientation majoritaire du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ affectait fortement la régiosélectivité ^[67,68] (Tableau 9).



Entrée	R	Complexes ACTC			Ligand aromatique Libre		
		<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>
1	Me	43	17	40	1	2	97
2	<i>t</i> -Bu	0	87	13	0	4	96
3	OMe	77	0	23	0	0	100

Tableau 9. Réaction d'acétylation des complexes ACTC ^[68]

A la lumière de ces résultats (tableau 9), Merlic *et al.* ^[69] ont mené une étude expérimentale sur le mécanisme des additions électrophile sur le complexe π -coordiné par le groupement électro-attracteur $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Ils ont déterminé trois modes possibles d'addition : 1) addition directe sur l'atome métallique (Cr) (Schéma 10, **P**), 2) addition *exo* par rapport au $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Schéma 10, **O**) et 3) et addition *endo* au cycle aromatique (Schéma 10, **Q**).

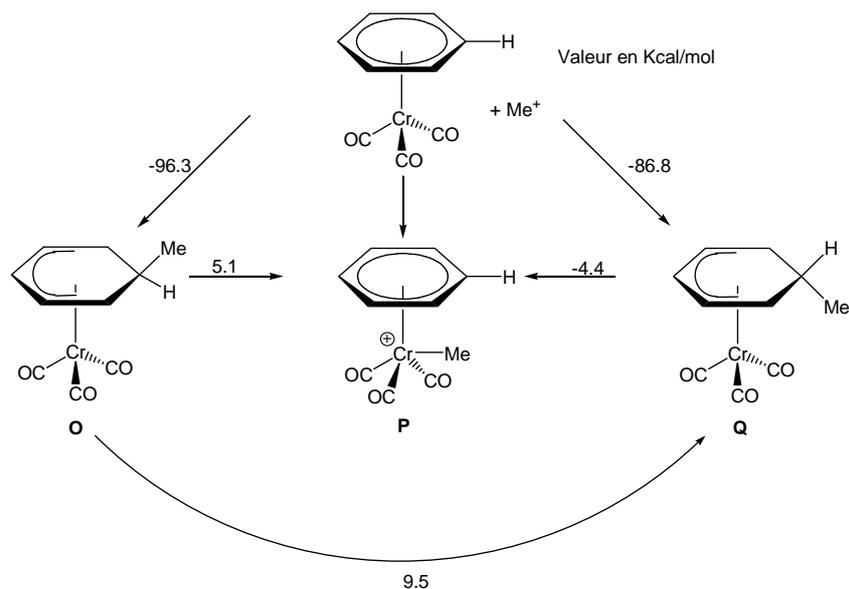


Schéma 10

D'après Merlic, le calcul des enthalpies de réaction par la théorie de la fonctionnelle de la densité montre que l'addition électrophile *endo* par rapport au métal est moins favorable que l'addition *exo* et l'addition électrophile directe au métal.^[69] Ce résultat a été expliqué par la stabilisation de l'espèce **O** en raison d'une interaction agostique entre le proton *endo* et le $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($d_{\text{Cr-H}} = 1.838 \text{ \AA}$). L'addition électrophile aromatique dans les complexes ACTC devrait se produire par une addition *exo* de l'électrophile au cycle aromatique (Schéma 10, **O**) ou par une addition au métal (Schéma 10, **P**) suivi un transfert *endo* au cycle aromatique. A la fin, ils ont conclu que tous les trois modes d'attaque sont possibles, mais la voie déterminante dépend probablement des substituants et /ou de la stéréochimie du complexe.

A propos du Tableau 9, l'inversion de la régiosélectivité observée entre un groupement méthyle et un groupement *t*-Bu suggère que l'attaque sur le cycle aromatique se produit préférentiellement sur le carbone *méta* en raison de l'encombrement stérique du groupement *t*-Bu.^[70, 71]

B.I.1.8. Echange de CO

Le carbonyle peut être remplacé par un autre ligand tel que une phosphine dans des conditions de photolyse pour donner un composé de type $[(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]$. Il faut noter que le traitement sous des conditions de thermolyse conduit au déplacement de l'arène.

Une large variété de ligands a été utilisée dont des ligands σ - et π -donneur tels que les amines, nitriles, phosphines, alcènes, alcyne et etc.

Généralement un seul ligand carbonyle peut être échangé par L dans des réactions photolytiques, lorsque les ligands L sont meilleurs donneurs d'électrons que CO. ^[72]

Les solvants coordinants peuvent remplacer un ligand carbonyle. Par irradiation des complexes ACTC dans le THF on peut produire des espèces $[(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{thf}]$. Cette méthode ouvre la route à la synthèse d'une vaste variété de complexes de formule $[(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]$.

Le remplacement du ligand CO par la triphénylphosphine produit un complexe $[(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ qui se caractérise par le ralentissement significatif de la rotation intramoléculaire du trépied substitué en raison des contraintes stériques imposées par la phosphine.

Hunter *et al.* ^[73] ont constaté que les facteurs dominants sont des facteurs d'ordre stériques et que la rotation intramoléculaire de la dimension des cônes de Tolman de la phosphine et du cône de coordination de l'arène lié au chrome (Schéma 11).

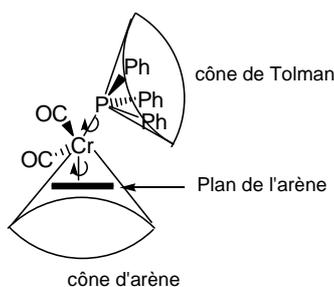


Schéma 11

B.I.1.9. Références

- (1) Hegedus. L. S (1999) *Transition metals in the synthesis of complex organic molecules*, 2nd edn. University Science Books, Sausalito, CA, chap 10
- (2) Schmalz. H. G, Siegel.S (1998) *Chromium-arene complexes*. In: Beller. M, Bolm. C (eds) *Transition metals for organic synthesis*, vol 1. Wiley-VCH, Weinheim, p 550
- (3) Uemura. M (1991) *Tricarbonyl(η^6 -arene)chromium complexes in organic synthesis* In: Liebeskind LS (ed) *Advances in metal organic chemistry*, vol 2. Jai Press, London, p 195.
- (4) R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Eds. Pergamon 1982, 3, 953.
- (5) M. J. Morris, *Comp. Organomet. Chem*, Eds. Pergamon 1994, 5, 471.
- (6) A. Solladié-Cavallo, *Polyhedron.*, 1985, 4, 901.
- (7) E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, 1957, 69, 715.
- (8) E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem., Ber.* 1957, 90, 2532.
- (9) (a) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Frölich, J. P. Mortensen, W. Z. Semmlinger, *Naturforsch.B.*, 1958, 13, 458 (b) E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.*, 1957, 91, 2395 (c) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Frölich, J. P. Mortensen, W. Z. Semmlinger, *Chem. Ber.*, 1958, 91, 2763.
- (10) (a) B. Nicholls, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, 152 (b) B. Nicholls, M. C. Whiting, *C. J. Chem. Soc.*, 1959, 551.
- (11) G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, *Chim. Ind (Milan).*, 1958, 40, 287.
- (12) C. A. L. Mahaffy, PL. Pauson, *Inorg Synth.*, 1990, 28, 136.
- (13) S. B. Nagelberg, C. E. Reinhold, B. R. Willeford, M. P. Bigwood, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, *Organometallics.*, 1982, 1, 851.
- (14) V. S. Kaganovich, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* 1991, 407, 215.
- (15) M. Hudecek, S. Toma, *J. Organomet. Chem.*, 1991, 406, 147.
- (16) P. Hrnčiar, M. Hudecek, G. K. I. Magomedov, S. Toma, *Collect Czech Chem Commun.*, 1991, 56, 1477.
- (17) G. B. M. Kostermans, M. Bobeldijk, P. J. Kwakman, WH de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 1989, 363, 291.
- (18) M. D. Rauch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, Jr. L. Lipman, *J. Organomet. Chem.*, 1970, 23, 185.
- (19) G. R. Knox, D.G. Leppard, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 1972, 34, 347.

- (20) H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7, 427.
- (21) E. P. Kündig, C. Perret, S. J. Spichiger, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 286, 183.
- (22) (a) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 499. (b) A. Low, M. B. Hall, *Int. J. Quant. Chem.*, **2000**, 77, 152.
- (23) (a) M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1298. (b) M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1314. (c) D. J. Iverson, G. Hunter, J. F. Blount, J. R. Damewood, K. J. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5942.
- (24) B. Rees, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B.*, **1973**, 29, 2516.
- (25) R. Hofmann, T. A. Albright, P. Hofmann, *J. Am. Soc.*, **1977**, 99, 7546.
- (26) P. Diehl, A. Kunwar. *Org. Magn. Reson.*, **1978**, 11, 47.
- (27) O. L. Carter, A. T. McPhail, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 822.
- (28) A. Solladié-Cavallo, J. Suffret, *Org. Magn. Reson.*, **1980**, 14, 426.
- (29) (a) A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey, M. Zaworotko, *Organometallics.*, **1992**, 11, 1550. (b) A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai, *organometallics.*, **1992**, 11, 2251.
- (30) J. P. Djukic, J. Vaisserman, F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1295.
- (31) S. R. Gardre, C. H. Suresh, N. Koga, *Organometallics.*, **2000**, 19, 3008.
- (32) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165.
- (33) F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 4432.
- (34) G. Klopman, K. Noach, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 579.
- (35) T. E. Bitterwolf, *Polyhedron.*, **1988**, 7, 1377.
- (36) E. W. Neuse, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 99, 287.
- (37) B. E. Mann, *J. Chem. Soc., J. Chem. Commun.*, **1971**, 976.
- (38) B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 2012.
- (39) L. F. Farnell, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 1078.
- (40) M. M. Maricq, J. S. Waugh, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6902.
- (41) J. T. Price, T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 515.
- (42) V. S. Khandkarova, S. P. Gubin, B. A. Kvasov, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 23, 509.
- (43) (a) A. Mangini, F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta.*, **1968**, 2, 8. (b) A. Wu, E. R. Biehl, P. C. Reeves, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 33, 53. (c) R. V. Emanuel, E. W. Randall, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 3002.

- (44) D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, I. J. King, N. J. Mathewrs, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 104, C9. (b) L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, G. A. Panosyan, A. A. Tsoi, N. K. Baranetskaya, V. N. Setkina, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 182, 499.
- (45) L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, G. A. Panosyan, A. A. Tsoi, N. K. Baranetskaya, V. N. Setkina, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 182, 499.
- (46) E. O. Fischer, S. Schreiner, *Chem. Ber.*, **1959**, 93, 938
- (47) W. Strohmeier, H. Hellman, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 2859.
- (48) H. Lumbroso, C. Segard, B. Roques, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 61, 249.
- (49) (a) J. D. Holmes, D. A. K. Jones, R. J. Pettit, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 4, 324. (b) R.R. Fraser, T.S. Mansour, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 310,C60.
- (50) B. Nicholls, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 152.
- (51) S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry, Application to Organic Synthesis*, Eds, Pergamon **1986**, 1.
- (52) A. Solladié-Cavallo, *A. Advances in Metal-Organic Chemistry*, Eds, JAI PressInc. **1989**, 1, 99.
- (53) V. I. Sokolov, *Chirality and Optical Activity in Organometallic Compounds*, Gordon and Breach Science Publishers, New York. **1990**
- (54) C. Bolm, K. Muñiz, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 51.
- (55) M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr. R. Y. Farina, M. Oshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3535.
- (56) M. F. Semmelhack, G. Clark, J. L. Gracia, J. J. Harrison, Y. Therbtaranonth, W. Wulf, A. Yamashita, *Tetrahedron.*, **1981**, 37, 3957.
- (57) W. S. Trahanovsky, R. J. Card, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2897.
- (58) W. S. Trahanovsky, R. J. Card, *Tetrahedron.*, **1973**, 39, 3823.
- (59) M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr. R. Y. Farina, M. Oshifuji, G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1247.
- (60) G. Jaouen, R. Dabard, *Tetrahedron.*, **1971**, 15, 1015.
- (61) G. Jaouen, A. Meyer, G. Simonneaux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 20, 813.
- (62) V. N. Trembovler, N. K. Baranetskaya, N. V. Fok, G. B. Zaslavskaya, B.M. Yavorskii, V. N. Setkina, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 117, 339.
- (63) M. F. Semmelhack, G. Clark, R. Farina, M.Saeman, , *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 217.

- (64) M. F. Semmelhack, J. L. Gracia, D. Cortes, R. Farina, R. Hong, B. K. Carpenter, *Organometallics.*, **1983**, 2, 467.
- (65) A. Solladié-Cavallo, G. Wipff, *Tetrahedron lett.*, **1980**, 21, 3047.
- (66) E. P. Kündig, A. R. Pape, K. P. Kaliappan, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2917.
- (67) E. O. Fischer, G. E. Herberich, *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 2803.
- (68) W. R. Jackson, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., B.* **1969**, 1221.
- (69) C. A. Merlic, M. M. Miller, B. N. Hietbrink, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4904.
- (70) T. A. Albright, B. K. Carpenter, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3092.
- (71) W. R. Jackson, I. D. Rae, M. G. Wong, M. F. Semmelhack, J. N. Garcia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1359.
- (72) C. Long, J. M. Kelly, C. Hughes, A. G. Ginzburg, M. W. George, B. S. Creaven, I. M. McGrath, M. T. Pyrcce, *Organometallics.*, **1993**, 12, 3127
- (73) G. Hunter, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1545

Complexes (η^6 arène) tricarbonyle chrome

*Complexes (η^6 Arène) RuCp**

Complexes (η^6 -arène)Ru(II)

B.I.2.1. Introduction

Les complexes $[\text{Cp}^R\text{M}(\eta^6\text{-arene})]^{n+}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Ir}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}$; $\text{Cp}^R = \text{Cp}^* \text{ 'C}_5\text{Me}_5\text{'}$ ou $\text{Cp} \text{ 'C}_5\text{H}_5\text{'}$) sont des composés organométalliques à structure sandwich, généralement stable à l'air, à l'eau et à la chaleur. Ces composés ont été largement étudiés par les chimistes de toutes les disciplines. ^[1, 2]

Récemment, une grande attention s'est concentrée sur les complexes $[\text{CpRu}^{\text{II}}(\text{arène})]^+$ et $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\text{arène})]^+$ en raison de leurs (1) grande accessibilité comparable à leur analogue ferrocène, (2) faible coût par rapport à leur analogue Ir/Rh et (3) facilité de récupération l'arène (généralement par irradiation UV). ^[3]

La charge positive et l'effet électro-attracteur du groupement $[\text{Cp}^R\text{Ru}^{\text{II}}]^+$ améliorent l'électrophilie de l'arène et l'activent pour une variété de transformations organiques, notamment les additions/substitutions nucléophiles, la déprotonation benzylique et les couplages pallado-catalysés. ^[2-4]

Les complexes $[\text{Cp}^R\text{Ru}^{\text{II}}(\text{arène})]^+$ ont donné des résultats prometteurs pour la synthèse de produits naturels, ^[5] pour le marquage radio-isotopique de biomolécules, ^[6] en ingénierie du cristal, ^[7] pour la conception de matériaux de transfert de charge ^[8] et comme récepteurs d'anions supramoléculaires. ^[9] De plus les composés $[\text{Cp}^R\text{Ru}^{\text{II}}(\text{arène})]^+$ peuvent servir de précurseurs de catalyseurs qui sont connus pour catalyser une variété de transformations organiques, dont la plupart sont des réactions de formation de liaison C-C. ^[10]

B.I.2.2. Synthèse

La préparation moderne des complexes (η^6 -arène)(η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl)-ruthénium peut être réalisée par plusieurs voies de synthèse dont la plus populaire implique la préparation du dimère de ruthénium $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ ou $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2]_2$. ^[11] Le dimère $([\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2)$ réagit facilement avec Cp^*H sous rayonnement ultraviolet et en présence

d'acétonitrile pour donner le complexe sandwich $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\text{benzène})]^+$ (Schéma 1, **A**). Tandis que le dimère $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ offre une variété de mécanismes supplémentaires de synthèse qui peuvent impliquer des ligands aromatiques et des agents réducteurs. ^[12] La réduction quantitative de $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2]_2$ par l'hydrure LiBEt_3H donne un tétramère du ruthénium(II) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-Cl})]_4$. Celui-ci subit une abstraction facile d'halogénure lorsqu'il est exposé à $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ dans l'acétonitrile en produisant le complexe demi-sandwich $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$. Ce dernier peut encore réagir avec des ligands aromatiques pour produire les complexes $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\text{arène})]^+$ avec un bon rendement ^[13] (Schéma 1, **B**). Une autre méthode de préparation des complexes $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\text{arène})]^+$ par la réduction du dimère de Ru^{III} peut être réalisée par le zinc métallique en présence d'un ligand aromatique (Schéma 1, **C**). La nature "arènophile" du tétramère $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-Cl})]_4$ permet en présence de différents ligands aromatiques sous irradiation micro-onde, dans un solvant aqueux la formation d'une gamme variée de complexes ruthénium sandwich soluble dans l'eau ($[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\text{arène})]\text{Cl}$). ^[14] L'avantage de cette méthode est le rendement quantitatif et l'absence de sous produits. Une voie de synthèse alternative implique deux étapes quantitatives; la première est la formation du complexe alkoxoruthénium(II) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{O-alkyl})]_2$ par la réaction entre $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ et le carbonate de potassium dans des solvants alcooliques différents; la seconde: correspond à la réaction de cet intermédiaire avec un arène en présence d'une source de proton ^[15] (Schéma 1, **D**).

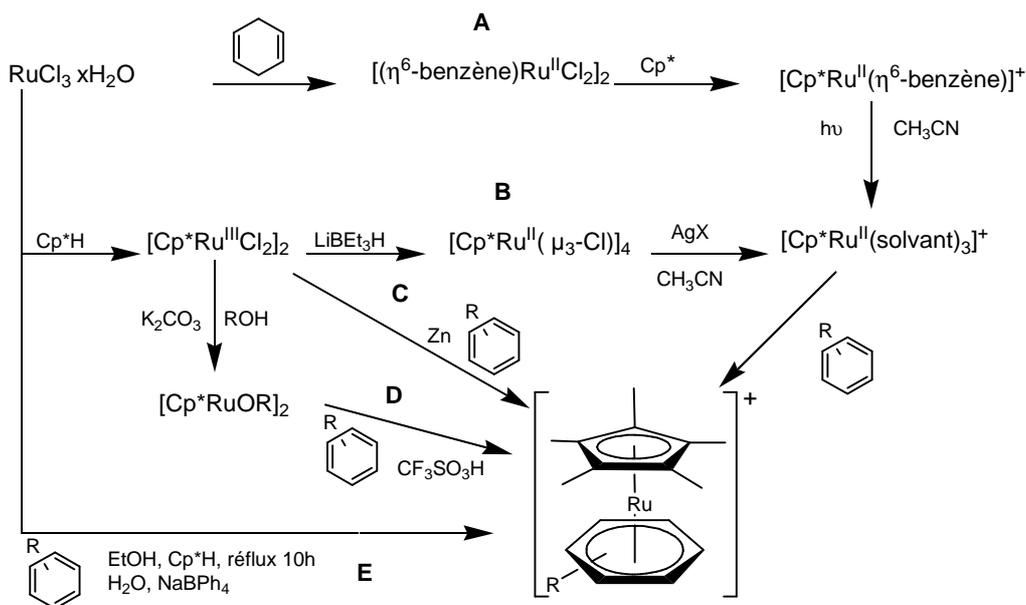


Schéma 1

Kundinov *et al.* ^[16] ont proposé une route (Schéma 1, **E**) de préparation du complexe cationique (η^6 -arène)(η^5 -pentaméthylcyclopentadiényl)ruthénium(II) sans utilisation du dimère $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ ou $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2]_2$. Il s'agit d'une réaction one-pot entre $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Cp^*H et le ligand aromatique dans l'éthanol au reflux pendant 8 à 12 h, le solvant EtOH joue le rôle d'un réducteur de Ru^{III} en Ru^{II} . Cette procédure est capable de préparer une bibliothèque de complexes sandwich $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\text{arène})]^+$ avec des rendements élevés. Les composés (η^6 -arène)(CpRu) et (η^6 -arène)(Cp*Ru) présentent des similarités, leurs synthèses sont quasiment identiques, elles s'appuient sur la méthode **E** (Schéma 1).

B.1.2.3. Propriétés spectroscopiques

Les complexes (η^6 -arène)(η^5 -cyclopentadiényle)ruthénium(II) sont des solides diamagnétiques résistant à la chaleur. Leur stabilité à l'air facilite leur purification par différentes techniques. Ils sont solubles dans le dichlorométhane, l'acétone et l'acétonitrile et peuvent être cristallisés généralement dans un mélange dichlorométhane/éther ou acétone/éther.

Le spectre UV-visible de ces composés a été déterminé dans l'acétonitrile dans la région spectrale dite "du champ de ligand".^[17, 18] Les complexes [Cp^RRu^{II}(arène)]⁺ ont généralement une bande d'absorption unique sur le côté à faible énergie d'une absorption UV (Tableau 1). Cette bande d'absorption est attribuée à la transition d-d, et plus précisément à la transition $^1E_1-^1A_1$.

Tableau 1. Spectre d'absorption électronique pour les complexes arènes Cp*^RRu⁺ et CpRu⁺ hexafluorophosphates^[a]

arène	$\lambda_{\max}(\epsilon_{\max})^{[b]}$	
	Cp	Cp*
benzène	325(144)	321(221)
toluène	323(157)	326(195)
pyrène	355(7470)	360(3150)
anthracène	480(1320)	480(2400)

[a]: spectre déterminé à 25°C dans MeCN

[b]: longueur d'onde (λ) en nm, coefficients d'extinction vis-à-vis en M⁻¹cm⁻¹

Mann *et al.*^[19] ont étudié les spectres d'absorptions pour de nombreuses complexes (η^6 -arène)(Cp*^RRu)⁺ et (CpRu)⁺. Ils ont trouvé que les spectres d'absorption UV-visible sont presque identiques. La situation est différente avec les complexes sandwichs qui comportent un arène polycyclique. Dans ce cas les coefficients d'extinctions moléculaires sont plus importants comparés à ceux de transitions d-d classiques. Par conséquent ces transitions sont attribuées aux transitions de transfert de charge métal-ligand (Tableau 1).

La spectroscopie RMN^[20, 21] a permis de mieux comprendre les effets de coordination d'un métal sur les arènes. Les spectres^[1, 21, 31] RMN ¹H et ¹³C (Tableau 2a, b) des complexes (η^6 -arène)(η^5 -pentaméthylcyclopentadiényle)ruthénium(II) sont caractérisés par un blindage d'environ 1.2 ppm pour les protons du cycle et de 30-40 ppm pour les carbones par rapport au ligand libre (arène non complexé). Cet effet a été interprété par l'effet électro-attracteur de l'entité Cp*^RRu⁺ diminuant le courant de cycle.^[33]

Tableau 2a. Déplacements chimiques (ppm) en spectroscopie, de ^1H RMN (400 MHz) pour quelques exemples de composés $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-R-arène})]\text{BF}_4$ et leurs analogues de ligands libres ^[21]

(arène)-R	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-R-arène})]\text{BF}_4$ ^[a]	arène libre ^[a]	$\Delta\delta$ (ppm) ^[b]
(1)-H	5.87 (s, 6H, C ₆ H ₆)	7.27 (s, 6H, C ₆ H ₆)	1.40
(2)- CH ₂ CH ₃	5.83-5.85 (m, 5H, C ₆ H ₅)	7.08–7.14 (m, 3H, <i>meta</i> , <i>para</i>), 7.20–7.23 (m, 2H, <i>ortho</i>)	1.38 (<i>ortho</i>) 1.27 (<i>meta</i>) 1.27 (<i>para</i>)
(3)- NH ₂	5.20 (d, 2H, C ₆ H ₅ <i>ortho</i>), 5.42-5.44 (m, 1H, C ₆ H ₅ <i>para</i>), 5.56-5.59 (m, 2H, C ₆ H ₅ <i>meta</i>)	6.44-6.49 (m, 1H, C ₆ H ₅ <i>para</i>), 6.52-6.56 (m, 2H, C ₆ H ₅ <i>ortho</i>), 6.96-7.01 (m, 2H, C ₆ H ₅ <i>meta</i>)	1.34 (<i>ortho</i>) 1.41 (<i>meta</i>) 1.04 (<i>para</i>)
(4)- COCH ₂ CH ₃	6.08–6.10 (m, 3H, <i>meta</i> , <i>para</i>), 6.43–6.45 (m, 2H, <i>ortho</i>)	7.43–7.47 (m, 2H, <i>meta</i>), 7.53–7.58 (m, 1H, <i>para</i>), 7.89–7.92 (m, 2H, <i>ortho</i>)	1.47 (<i>ortho</i>) 1.36 (<i>meta</i>) 1.47 (<i>para</i>)

[a]: mesuré dans le [D₆]DMSO, [b]: $\delta_{\text{arène libre}} - \delta_{\text{arène complexé}}$ **Tableau 2b.** Déplacements chimiques (ppm) en spectroscopie, de ^{13}C RMN (75.5 MHz) pour quelques exemples des composés $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-R-arène})]\text{OTf}$ et leurs analogues de ligands libres ^[32]

(arène)-R	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-R-arène})]\text{OTf}$ ^[a]	arène libre ^[b]
(1)-H	88.5	128
(2)-CH ₃	101.8, 89.5, 88.4, 87.7	137.8, 129.1, 128.3, 125.3
(3)-COH	91.7, 90.7, 90, 87.8	136.4, 134.4, 129.7, 128.9

[a]: mesuré dans le [D₆]DMSO, [b]: mesuré dans le CDCl₃

B.I.2.4. Propriétés électroniques

B.I.2.4.1. Acidité

Comme le cas du Cr(CO)₃ dans le chapitre précédant, la π -coordination du CpRu⁺ ou Cp*Ru⁺ à un arène augmente l'acidité du proton aromatique et benzylique en raison de l'effet électro-attracteur de l'entité métallique π -coordinée. ^[22] Le phénol complexé par le CpRu⁺ ($pK_a = 6.2$) dénote une acidité plus élevée que le phénol libre ($pK_a = 12$). En spectroscopie RMN ^1H (dans CD₂Cl₂), le proton hydroxylique du complexe (η^6 -phénol)CpRu⁺ apparaît très déblindé

($\delta = 9.8$ ppm). La spectroscopie IR ne montre pas de bande d'absorption dans la région C-OH ($\nu_{\text{C-OH}} = 1245\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), par contre elle montre l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région C=O ($\nu_{\text{C=O}} = 1515\text{ cm}^{-1}$), ce qui signifie la présence d'un équilibre entre deux espèces **A** et **B** en solution ^[23, 24] (Schéma 2).

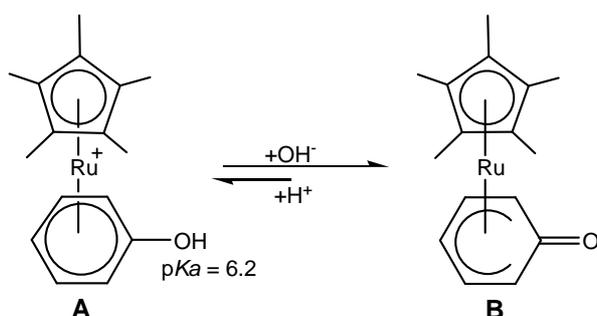


Schéma 2

B.1.2.4.2. Photochimie

La photolyse ^[25] du composé (η^6 -benzène)(η^5 -cyclopentadiényle)ruthénium(II) dans l'acétonitrile produit le complexe trisacétonitrile (η^5 -Cp)ruthénium(II) quantitativement avec un rendement quantique (ϕ) de 0.4 à 315 nm (Schéma 3).

En revanche la photolyse dans les mêmes conditions dans le dichlorométhane ne se produit qu'en présence de P(OMe)₃ ou P(OEt)₃. ^[25]

L'état photo actif dans divers complexes (η^6 -arène)(η^5 -Cp)Ru(II) est signalé comme un état excité déformé relativement à l'état fondamental. ^[17, 19, 25] La substitution du ligand Cp par Cp* dans le complexe (η^6 -arène)(η^5 -Cp)Ru(II) entraîne une diminution du rendement quantique de la photolyse. Ceci est corrélé à l'augmentation de l'effet électro-donneur suggéré par un paramètre de Hammett (+1.38 [Cp], 2.05 [Cp*]) plus fort pour Cp*. C'est la perméthylation du ligand Cp dans Cp* qui diminue sensiblement la labilité du fragment arène et inhibe le remplacement de celui-ci par d'autre ligands. ^[17]

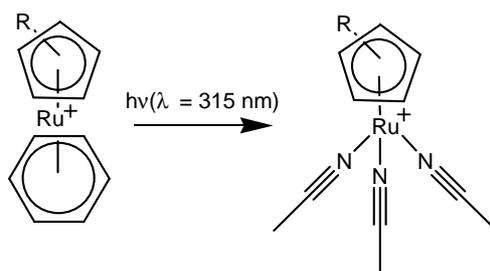


Schéma 3

B.I.2.4.3. Labilité de l'entité Cp^RRu⁺

La substitution d'un ligand arène par un autre est l'une des réactions les plus importantes dans la chimie des complexes métal-arène.^[28] Cette substitution peut être mise en oeuvre dans des conditions de thermolyse ou bien de photolyse. La labilité du fragment métallique Cp^RRu⁺ a été observée dans le cas du complexe $[(\eta^6\text{-naphtalène})(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}]^+$ où l'entité métallique $[\text{CpRu}]^+$ migre vers un ligand aromatique plus riche en électrons. Récemment Kundinov *et al.*^[29] se sont intéressés à étudier cette labilité; ils ont montré que le fragment CpRu⁺ peut remplacer le ligand naphthalène par le benzène au reflux du dichloroéthane et en présence de MeCN. Le rendement de 70% peut être augmenté lorsque le benzène est substitué par un groupement électro-donneur (méthyle, NMe₂, OMe). En revanche, le rendement peut diminuer avec l'encombrement stérique du ligand aromatique même si les substituants sont des groupements électro-donneurs (C₆H₆ > 1,3,5-C₆H₃Me₃ > 1,2,4,5-C₆H₂Me₄ >> C₆Me₆). L'effet du substituant de l'arène sur la labilité du $[\text{CpRu}]^+$ a été étudié par des réactions compétitives. Ces dernières ont montré que l'entité métallique $[\text{CpRu}]^+$ migre vers l'arène qui porte un ou plusieurs substituant électro-donneur^[29] (1,4-C₆H₄(OMe)₂ > 1,4-C₆H₄Me₂ > C₆H₆).

B.I.2.5. Chiralité planaire

La π -coordination du groupement Cp^RRu⁺ à un ligand arène 1,2 ou 1,3 hetero-disubstitué conduit à une molécule sans élément de symétrie c.à.d, un complexe qui ne peut pas être superposé à son image dans un miroir (Schéma 4). Contrairement aux complexes (η^6 -arène)tricarbonylchrome, les complexes arènes [Cp^RRu]⁺ ont été peu étudiés malgré la facilité de leur synthèse et leur stabilité. [30]

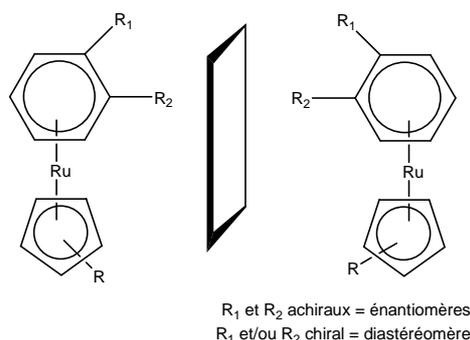


Schéma 4

A la lumière des résultats obtenus dans le cas des complexes ACTCs, Uemura *et al.* [30] ont synthétisé des complexes à chiralité planaire [(η^6 -arènes)(η^5 -CpRu)]⁺. Ils ont examiné la complexation diastéréosélective du fragment [CpRu]⁺ à un arène possédant une fonction alcool benzylique chiral. Lorsque le 1-*ortho*-méthoxyphényléthanol est chauffé au reflux avec [CpRu(CH₃CN)₃]PF₆ dans le dichloroéthane la réaction produit le complexe (*pS*^{*},*S*^{*})-[(η^6 -1-*ortho*-méthoxyphényléthanol)(η^5 -Cp)Ru(II)]PF₆ avec un rendement de 93 % (Schéma 5).

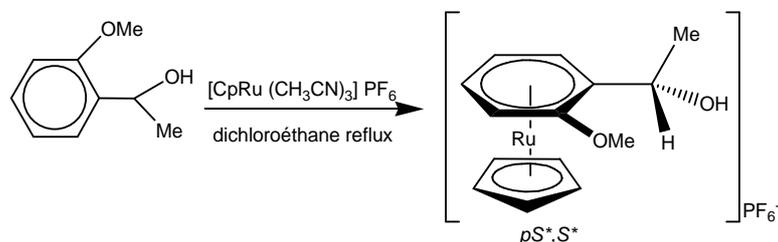


Schéma 5

Cette diastéréosélectivité est attribuée à une coordination du fragment [CpRu]⁺ par l'alcool ancillaire dans un état de transition peu encombré (Schéma 6, **B**).

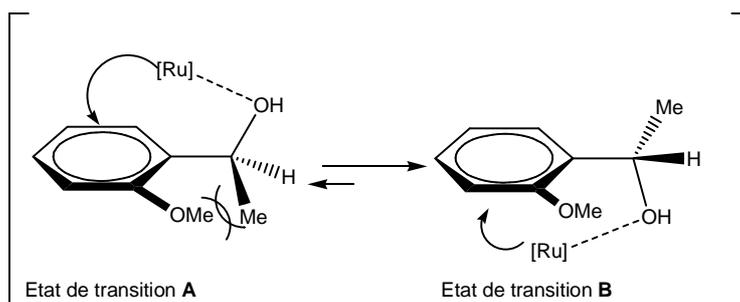


Schéma 6

B.I.2.6. Propriétés chimiques

B.I.2.6.1. Réduction

L'amalgame Hg/Na permet de réduire le complexe (η^6 -benzène)(η^5 -cyclopentadiényle)ruthénium(II) dans le THF à -20°C pour donner un complexe neutre (η^5 -cyclohexadiényle)(η^5 -Cp^R)ruthénium(II).^[26] C'est un intermédiaire (η^6 -benzène)(η^5 -Cp^R)ruthénium(I) qui se forme dans les premiers instants de la réaction, sa réactivité élevée mène à l'abstraction d'un proton qui vient du solvant pour former le complexe (η^5 -cyclohexadiényle)(η^5 -Cp^R)ruthénium(II) (Schéma 7)

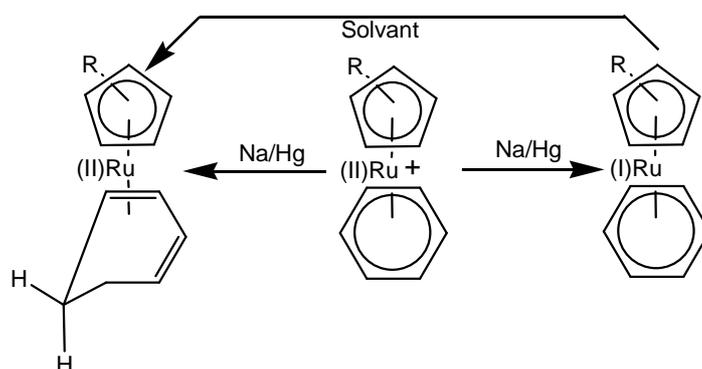


Schéma 7

B.I.2.6.2. Oxydation

Les sels (η^6 -arène)(η^5 -Cp^R)ruthénium(II) sont résistants aux agents oxydants forts.^[26] L'exposition d'un complexe du Ru(II) à des conditions oxydantes donne lieu à une réaction d'oxydation du ligand arène. Par exemple l'oxydation du complexe (η^6 -toluène)(η^5 -

Cp)ruthénium(II) tétrafluoroborate par le KMnO_4 donne le composé correspondant à l'acide benzoïque avec un rendement de 80% (Schéma 8).

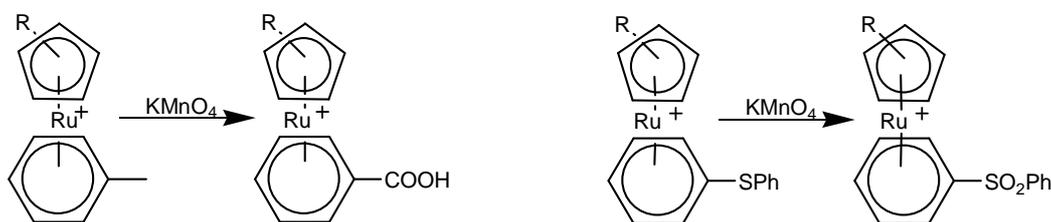
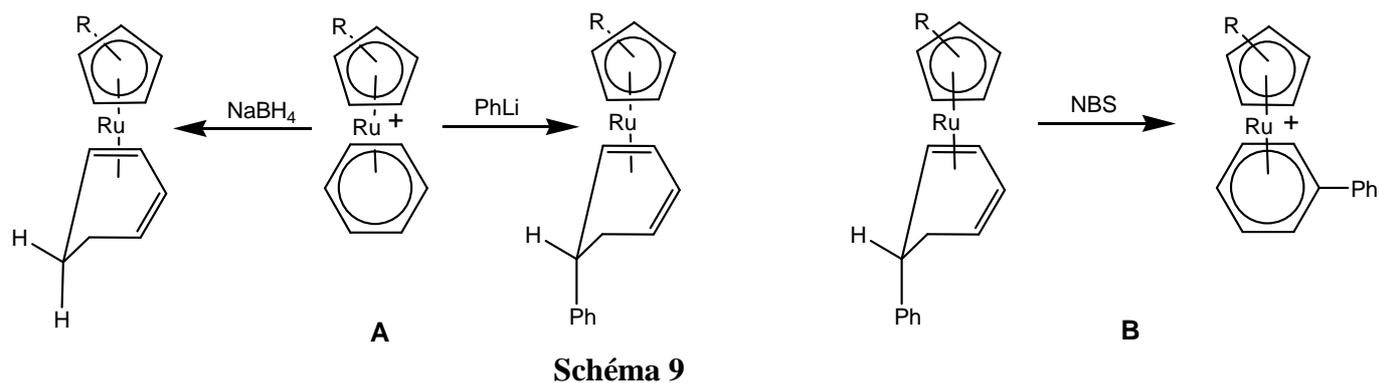


Schéma 8

B.I.2.6.3. Addition nucléophile

La réaction d'un hydrure et d'autres nucléophiles ^[20] avec les complexes arène-métal est souvent considérée comme étant sous contrôle de charge. Davies *et al.* ^[31] ont pu formuler des règles simples permettant de prévoir le site d'attaque préférentiel d'un nucléophile dans une réaction cinétiquement contrôlée. L'addition d'un hydrure tel que le borohydrure de sodium sur le complexe (η^6 -benzène)(η^5 -cyclopentadiényle)ruthénium(II) dans le DME donne naissance à un complexe neutre (η^5 -cyclohexadiényle)(η^5 -Cp^R)ruthénium(II) avec un rendement de 5 % (Schéma 9). Ce dernier rendement peut être porté à 55 % lorsque la réaction est effectuée dans le THF plutôt que dans le DME. ^[27]

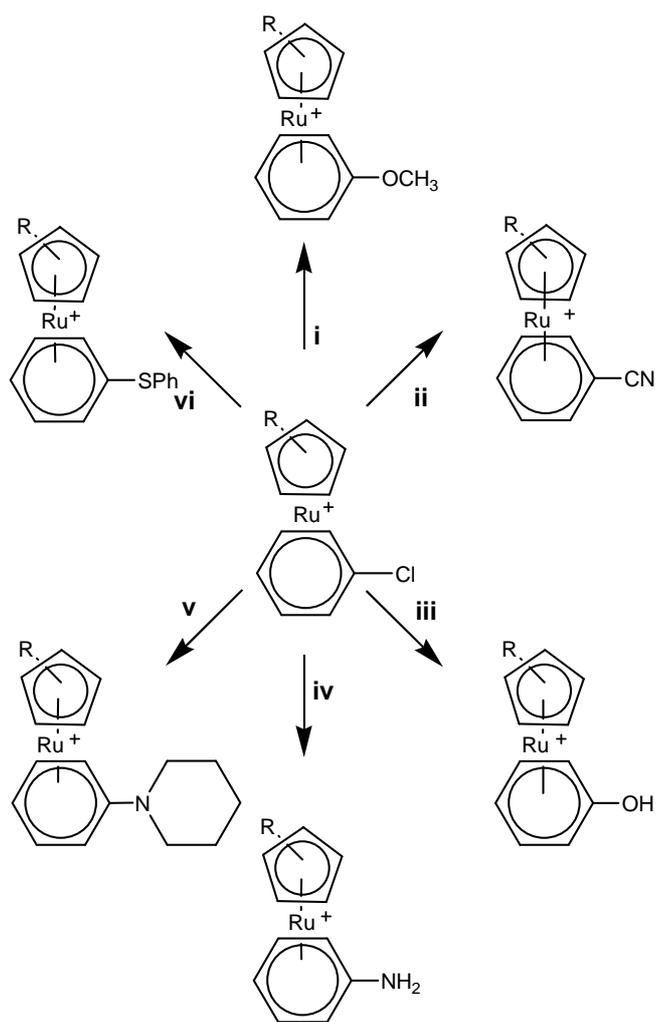
La réaction du phenyllithium avec le complexe (η^6 -benzène)(η^5 -Cp^R)ruthénium(II) produit le complexe neutre (η^5 -*exo*-phenylcyclohexadiényle)(η^5 -Cp^R)ruthénium(II) qui réagit avec le *N*-bromosuccinimide pour former le composé (η^6 -PhC₆H₅)(η^5 -Cp^R)ruthénium(II) (Schéma 9, **B**) par abstraction d'un proton.



B.I.2.6.4. Substitution nucléophile

Les complexes (η^6 -halogénobenzène)(η^5 - Cp^R)ruthénium(II) peuvent donner lieu à des réactions de substitution nucléophile aromatique. Ce type de réaction est courant dans la bibliographie lorsque des complexes chloro et fluoro benzène Cp^R ruthénium(II) sont impliqués. ^[20] La réaction des (η^6 -chlorobenzène)(η^5 - Cp^R)ruthénium(II) avec le carbonate de sodium (dans le MeOH), cyanure de sodium (dans le DMF), l'hydroxyde de sodium (dans l'eau ou l'acétone), l'ammoniaque liquide ou le thiophenoxyde de sodium (dans l'acétone) résulte en la substitution du groupement chloro et la formation des nouveaux complexes (η^6 - C_6H_5X)(η^5 - Cp^R)ruthénium(II) ^[26] (Schéma 10). Des résultats similaires peuvent être obtenus avec le (η^6 -fluorobenzène)(η^5 - Cp^R)ruthénium(II).

Complexes (η^6 Arène) RuCp*



i) Na_2CO_3 (MeOH), ii) NaCN (DMF), iii) KOH (H_2O et acétone), iv) NH_3 , v) $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ (acétone)
vi) NaSPh (acétone)

Schéma 10

B.I.2.7. Références

- (1) K. T. Holman, M. M. Halihan, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkhalter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9567.
- (2) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.*, **1992**, *160*, 47
- (3) J. L. Schrenk, A. M. McNair, F. B. McCormick, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3501
- (4) K. Harre, V. Enkelmann, M. Schulze, U. H. F. Bunz, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 1323
- (5) A. J. Pearson, J.-N. Heo, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2987
- (6) D. Leone-Stumpf, T. Lindel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1853
- (7) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1698
- (8) M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1719
- (9) R. M. Fairchild, K. T. Holman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16364
- (10) B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6630
- (11) (a) J. L. Schrenk, A. M. McNair, F. B. McCormick, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3501; (b) T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics.*, **1984**, *3*, 274.
- (12) a) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1698; b) R. M. Fairchild, K. T. Holman, *Organometallics.*, **2007**, *26*, 3049; c) U. Kçlle, J. Kossakowski, R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *378*, 449; d) U. Koelle, M. H. Wang, *Organometallics.*, **1990**, *9*, 195; e) W. S. Sheldrick, A. J. Gleichmann, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *470*, 183.
- (13) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1698.
- (14) Robert M. Fairchild and K. Travis Holman *Organometallics*, **2007**, *26*, 12.
- (15) X. D. He, B. Chaudret, F. Dahan, Y. S. Huang, *Organometallics.*, **1991**, *10*, 970
- (16) A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *336*, 187.
- (17) A. M. McNair, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2519.
- (18) A. M. McNair, J. L. Schrenk, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2633.
- (19) J. L. Schrenk, A. M. McNair, F. B. McCormick, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3501.
- (20) M. Moriarty, U. S. Gill, Y. Y. Ku, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *350*, 157.
- (21) B. T. Loughrey, B. V. Cunning, P. C. Healy, C. L. Brown, P. G. Parsons, M. L. Williams *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 112.

- (22) R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire, *comprehensive organometallic chemistry*, Eds. Pergamon **1982**, 3, 953.
- (23) B. Chaudret, H. Xiaodong, Y. Huang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1844.
- (24) U. Koelle, M. Hong Wang, G. Raabet, *Organometallics.*, **1991**, 10, 2573.
- (25) T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics.*, **1982**, 1, 485
- (26) N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, L.S. Shulpina, A. N. Kitalgorodskii, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 267, 313.
- (27) J. W. Robertson, T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 228, 171.
- (28) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. Albright, *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 499
- (29) D.S. Perekalin, E. E. Karslyan, P. V. Petrovskii, A. O. Borissova, K. A. Lyssenko, A. R. Kudinov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1485.
- (30) K. Kamikawa, K. Norimura, M. Furusyo, T. Uno, Y. Sato, A. Konoo, G. Bringmann, M. Uemura, *Organometallics.*, **2003**, 22, 1038.
- (31) *Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis*, Editor S. G. Davies, Pergman Press, N. Y, **1981**, Chapter 4, 117.
- (32) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1698.
- (33) T. B. Brill, A. J. Kotlar, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 470.

Complexes (η^6 Arène) RuCp*

Complexes (η^6 Arène) IrCp*

Complexes (η^6 -arène)Ir(III)

B.I.3.1. Introduction

Les complexes dicationiques [$(\eta^6$ - arène)(η^5 -cyclopentadiényle)Ir(III)] sont connus depuis 30 ans, ^[1] mais demeurent moins étudiés que les complexes ACTCs et (η^6 - arène)(η^5 -cyclopentadiényle)ruthénium(II). Comme les autres complexes d'arènes π -coordinés par des métaux de transition, les composés d'iridium ont su attirer une certaine attention, en raison de la réactivité spécifique de l'arène vis-à-vis des nucléophiles.

B.I.3.2. synthèse

La procédure générale (Schéma 1) pour la synthèse de complexes cationiques [$(\eta^6$ -ArH)Cp*Ir]²⁺ implique une réaction entre un arène et le complexe cationique solvaté [Cp*Ir(solvant)₃]²⁺ (solvant étant généralement = l'acétone ou l'acétonitrile). Celui-ci est obtenu par réaction à température ambiante entre le complexe précurseur d'iridium(III), le dimère [Cp*IrCl₂]₂, et des sels d'argent (AgPF₆, AgBF₄, etc). ^[2, 3] Cette méthode a été souvent utilisée dans la synthèse de complexe d'arènes d'iridium comportant un ligand arénique substitué, des acides aminés aromatiques ^[4] ou encore des corannulènes. ^[5] Les complexes cationiques [Cp*Ir(η^6 -ArH)]²⁺ peuvent être aussi préparés sans utilisation de sels d'argent, par une réaction directe entre [Cp*IrCl₂]₂ et l'arène en présence d'un acide de Bronsted tel que le TFA (acide trifluoroacétique). ^[6] Ce dernier augmente l'électrophilicité du métal (iridium) en formant l'espèce cationique [Cp*IrOCOCF₃]⁺ transitoire.

Complexes (η^6 -Arène) IrCp*

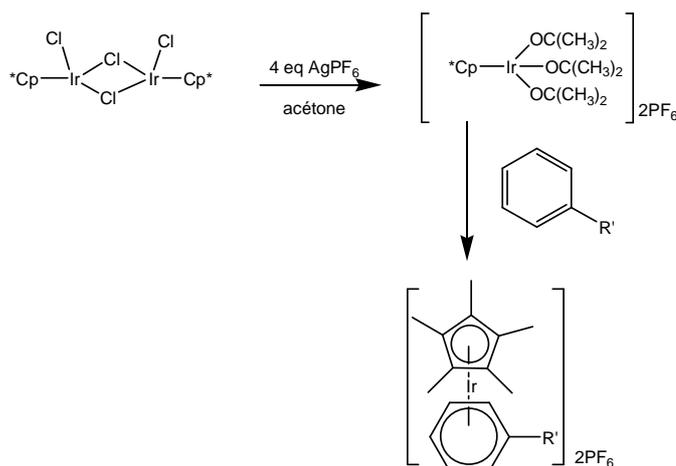


Schéma 1

Les complexes ^[7] $[\text{CpIr}(\eta^6\text{-ArH})]^{2+}$ comme leurs analogues $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^6\text{-ArH})]^{2+}$ sont synthétisés par réaction entre un ligand arène et le complexe cationique solvaté $\text{CpIr}(S)_3^{2+}$ (obtenus par traitement du dimère $[\text{CpIrI}_2]_2$ avec du AgPF_6 [$S = \text{acétone}, \text{MeCN}, \text{Me}_2\text{SO}$]).

B.1.3.3. Propriétés spectroscopiques

Le spectre de RMN ¹H montre que les protons de l'arène π -coordiné par le fragment $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$ sont localisés vers des champs plus faibles ^[2] en comparaison à l'arène libre ($\delta = 7.37$ ppm).

La bibliographie décrit que les signaux associés aux protons de l'arène coordiné seront de manière générale déplacés vers des champs plus fort $\{\delta = 4.43$ ppm $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3\}$ ^[10] relativement à l'arène libre ($\delta = 7.37$ ppm). ^[8] Cependant dans le cas de complexes monocationiques comme $\{[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{C}_6\text{H}_6)]^+\}$ cet effet est moindre, l'arène π -coordiné voit ses signaux localisés aux alentours de 6.49 ppm. ^[9] L'origine du déblindage des signaux des protons du ligand arénique π -coordiné par le fragment $[\text{Cp}^*\text{Ir}]^{2+}$ n'a pas été étudiée à ce jour à notre connaissance. Cependant certains articles observent que ce déblindage pourrait être corrélé à la charge du complexe ^[7, 2] ou au pouvoir électro-attracteur du fragment métallique π -coordiné (Figure 1).

Complexes (η^6 Arène) IrCp*

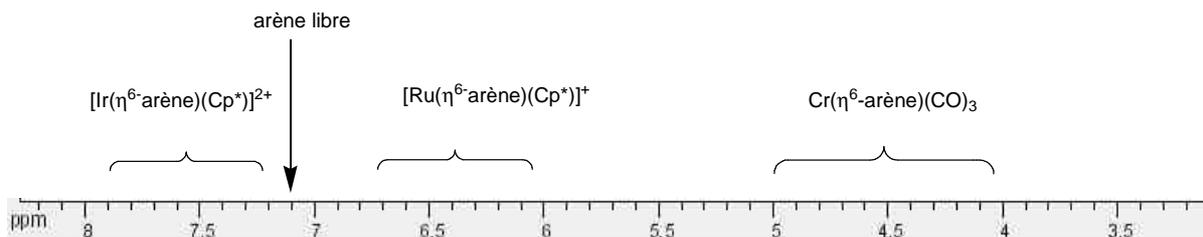


Figure 1

B.I.3.4. Géométrie de l'arène

Maitlis *et al.* ^[11] ont étudié l'influence de la π -coordination des fragments Cp*Ir²⁺ et Cp*Rh²⁺ sur la géométrie d'arènes dérivés de l'aniline par spectroscopie RMN, IR et par diffraction des rayons-X. Ils ont montré par RMN (¹H, ¹³C) que les ligands aniline et *p*-toluidine restent symétriques après la complexation par le Cp*Ir²⁺ ou Cp*Rh²⁺. En revanche les ligands *N*-méthylaniline et diphénylaniline perdent leurs plans de symétrie suite à la complexation par une distortion légère du cycle aromatique. Une preuve supplémentaire, la spectroscopie IR montre une augmentation importante de la fréquence vibrationnelle ν_{C-N} de la liaison C_{ipso}-N (dès 1272 cm⁻¹ à 1572 cm⁻¹) dans le cas de l'aniline complexée. Cette augmentation indique que l'ordre de liaison C-N est plus fort après la π -coordination, en conséquence d'un poids plus fort d'une forme de résonance ayant une double liaison C=N *exo*-cyclique, Cp*Ir étant π -coordinée façon η^5 avec l'arène (Figure 2) selon les auteurs. ^[11]

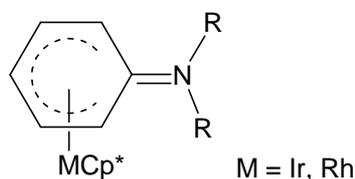


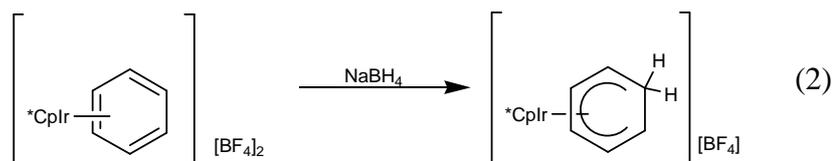
Figure 2

B.I.3.5. Propriétés chimiques

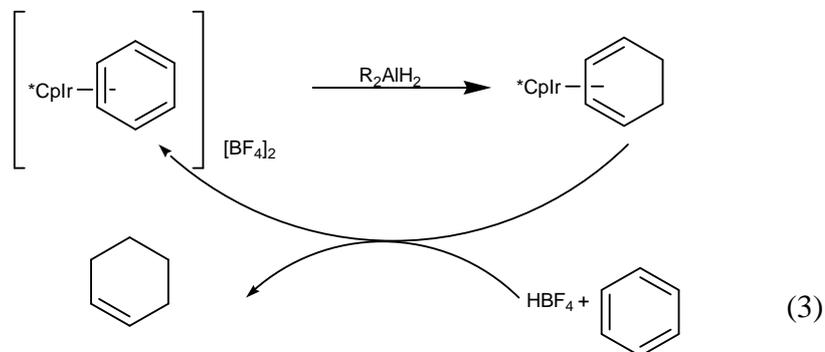
L'introduction de l'entité métallique électro-attracteur Cp*Ir²⁺ sur le cycle aromatique modifie les propriétés stériques et électroniques de l'arène qui est plus réactif que son homologue libre.

B.I.3.5.1. Addition nucléophile

Maitis *et al.* [12] ont étudié la réactivité du benzène complexé par le fragment métallique Cp*Ir²⁺ vis-à-vis de différents nucléophiles. Le complexe dicationique [Ir(η^6 -benzène)(Cp*)][BF₄]₂ réagit avec le tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) pour former le complexe monocationique [Ir(η^5 -cyclohexadiényle)(Cp*)][BF₄] correspondant avec un rendement de 76 % (2).



En revanche la réaction entre le complexe dicationique et un dihydruure d'aluminium tel que le dihydrurobis(2-méthoxyéthoxy)aluminat de sodium conduit à la formation du complexe neutre [Ir(η^4 -cyclohexadiène)(Cp*)] sensible à l'air et à l'humidité avec un rendement de 79 %. Par ailleurs, le traitement de ce complexe neutre avec l'acide tétrafluoroborique dans du benzène permet la formation du cyclohexène libre avec régénération du complexe dicationique (3).



D'après Maitis, [12] l'addition d'un nucléophile autre que l'hydruure permet la formation de cyclohexadiènes substitués. Ainsi, le complexe dicationique [Ir(η^4 -cyclohexadiène)(Cp*)]

réagit avec le méthyl-lithium et avec des nucléophiles plus faibles tels que le méthoxylate (MeO^-) et l'anion nitrométhanide pour donner les complexes représentés dans le Schéma 2.

L'addition nucléophile est effectuée de façon *trans* par rapport au fragment métallique Cp*Ir.

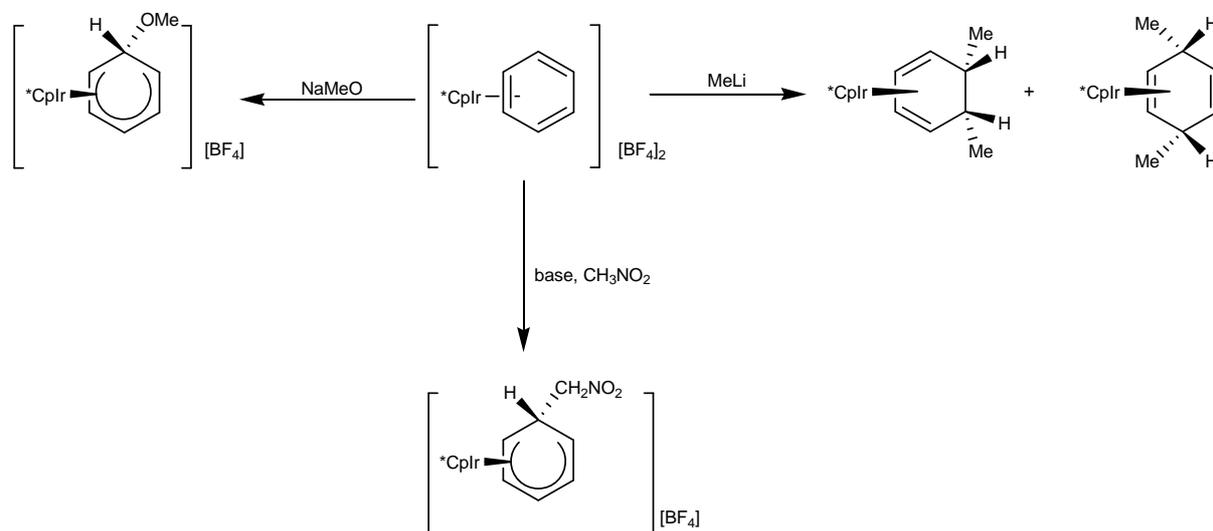


Schéma 2

B.I.3.5.2. Substitution nucléophile

Récemment Amouri *et al.* [13, 14] ont synthétisé les premiers complexes stables η^4 -dithio-*o* et -*p*-benzoquinones par réaction de substitution nucléophile. Il s'agit d'une réaction de substitution du chlorure de la molécule $[\text{Cp}^*\text{Ir}-o-(\eta^6\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)][\text{BF}_4]$ ou $[\text{Cp}^*\text{Ir}-p-(\eta^6\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)][\text{BF}_4]$ par le nucléophile HS^- (Schéma 3). Cette réaction a été rendue possible grâce à l'effet électro-attracteur de l'entité métallique Cp*Ir.

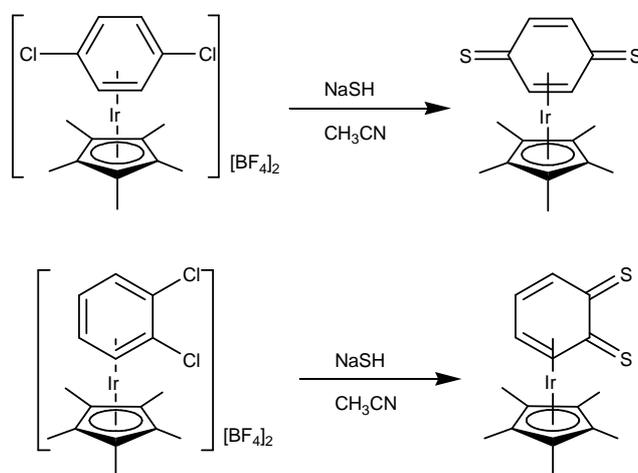


Schéma 3

Complexes (η^6 Arène) IrCp*

Les complexes neutres η^4 -dithiobenzoquinones sont obtenus avec un rendement de 88-95 %. Contrairement aux composés dithiobenzoquinones libres, ces complexes sont stables en solution sous argon du fait de l'effet stabilisateur de la π -coordination par le fragment [Cp*Ir]²⁺.

B.I.3.6. Références

- (1) C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 3322
- (2) C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1654.
- (3) P. Espinet, P. M. Bailey, R. F. Downey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1048
- (4) D. A. Herebian, C. S. Schmidt, W. S. Sheldrick, C. van Wüllen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1991.
- (5) C. M. Alvarez, R. J. Angelici, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Organometallics.*, **2003**, 22, 624.
- (6) M. I. Rybinskaya, A. R. Kudinov, V. S. Kaganovich, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 246, 279.
- (7) D. A. Loginov, M. M. Vinogradov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, and A. R. Kudinov, *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.* **2004**, 53, 1949.
- (8) J. T. Price, T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 515.
- (9) B. Deubzer, E. O. Fischer, H. P. Fritz, C. G. Kreitz, N. Kubitzsch, H. D. Simmons, B. R. Willeford, *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 3084.
- (10) R. A. Zelanka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 44, 383.
- (11) P. Espinet, P. M. Bailey, R. F. Downey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1048.
- (12) S. L. Grundy, A. J. Smith, H. Adams, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1747.
- (13) H. Amouri, J. Moussa, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, M. N. Rager, L-M. Chamoreau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7530.
- (14) J. Moussa, M. N. Rager, K. Boubekeur, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2648

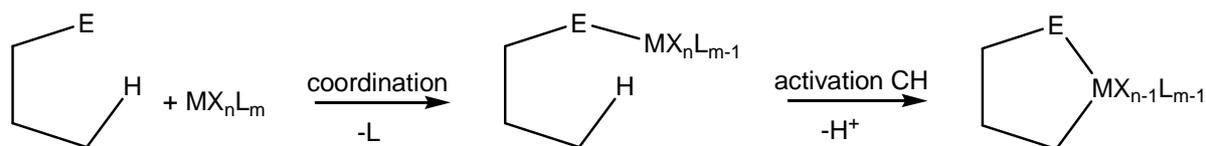
Chapitre BII
Les composés métallacycliques

B.II.1. Introduction

La réaction de cycloméallation a été découverte dans les années 1960. ^[1] Cette réaction de chélation d'un métal par activation d'une liaison C-H offrant une entrée directe vers des composés organométalliques qui comportent une liaison σ métal-carbone. L'avantage des composés cycloméallés est la facilité de leur synthèse et la robustesse relative de la liaison M-C. ^[2, 3] Par conséquent, plusieurs milliers des publications traitant de cette réaction sont parues ces 40 dernières années. Presque tous les métaux de transition ont été utilisés avec succès pour la cycloméallation. Les métaux précieux et en particulier Ru, Pt, Os, Ir et Pd ont reçu beaucoup d'attention, spécialement Pd qui a été étudié en détail. La voie de synthèse la plus répandue pour produire les complexes cycloméallés est l'activation d'une liaison C-H. Cette réaction était et demeure encore un modèle important pour l'activation CH des hydrocarbures par les métaux de transitions.

La cycloméallation s'effectue en deux étapes consécutives ^[3] (Schéma 1):

- la coordination d'un atome donneur au centre métallique d'un complexe précurseur
- l'activation intramoléculaire de la liaison C-H suivant la fermeture du cycle



E= O, N, P, S, etc

Schéma 1

Hors de toute considération 'mécanistique' ou 'fondamentale', la cycloméallation est très intéressante, car elle ouvre la porte à la synthèse de composés organométalliques avec de potentielles applications. De nombreuses applications ^[3] de composés métallacycliques comme auxiliaires chiraux, composés luminescent, catalyseurs, photo-sensibilisateur, agent de gélification et biréfringence dans les matériaux cristallins liquides ainsi que leurs potentiels en

tant qu'agents actifs dans les milieux vivants ont contribué sans aucun doute à la popularité de cette thématique de recherche.

Le palladium est sans hésitation le métal de transition qui a été le plus largement étudié comme le prouve l'immense diversité des ligands qui ont été cyclométallés.^[5] Les composés cyclopalladés sont aujourd'hui reconnus comme des catalyseurs très efficaces pour la formation de liaisons C-C et C-Y (Y= hétéroatome) avec des nombres de cycle catalytique (TON) et fréquences de cycle catalytique (TOF) jamais atteints pour ces types de réactions^[5, 6] Un autre exemple est celui des complexes cycloruthénés.^[29] Ils ont été largement étudiés ces dernières années et ont montré des applications dans plusieurs domaines. Ils ont des propriétés biologiques^[7] antibactériennes et anticancéreuses,^[8] des propriétés redox,^[9] des propriétés catalytiques utiles en synthèse organique^[10] et asymétrique^[11] et des propriétés photochimiques.^[12]

B.II.2. Principaux mécanismes de cycloméallation

La bibliographie réfère trois mécanismes d'activation de la liaison C-H^[4] par un centre métallique: l'addition oxydante, la substitution électrophile et la métathèse de liaison σ . La configuration électronique du centre métallique, avec la nature de la liaison C-H, en particulier l'état d'hybridation du carbone, déterminent de manière décisive le mécanisme préférentiel.^[3]

B.II.2.1. Substitution électrophile

La substitution électrophile consiste en l'activation de la liaison C_{aryl}-H observée avec les métaux pauvres en électrons. Le palladium (II) est un métal de transition très connu pour activer ce type de liaison grâce à son caractère électrophile. Le ruthénium (II) quant à lui a également montré une capacité d'activation de la liaison C-H. Pfeffer *et al.*^[28, 29] ont proposé

une cycloruthénation qui se déroule *via* ce mécanisme pour les dérivés benzylamines et les phénylpyridines par le $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ et le $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ en présence de NaOH et KPF_6 dans l'acétonitrile à 45 °C.

L'activation d'une liaison C-H est accélérée en présence d'un substituant électro-donneur sur le cycle aromatique qui augmente sa densité électronique. Cette réaction peut être à juste titre comparée à la réaction de substitution électrophile de composés aromatiques. ^[13, 3] La présence d'une base (acétate, carbonate, hydroxyde de sodium...) est indispensable, dans la mesure où les anions respectifs remplissent diverses fonctions en tant que ligand du centre métallique et en tant qu'accepteur du proton formé après activation C-H. Signalons que l'atome métallique central ne change pas de degré d'oxydation au cours de cette réaction.

La première étape de ce mécanisme ^[14, 15] est la formation du complexe σ qui se produit par la coordination de l'atome donneur **E** au centre métallique du complexe précurseur (Schéma 2, **A**). La deuxième étape est l'activation de la liaison $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$ qui peut être réalisée par deux voies:

- la voie 1: elle consiste de passer par l'intermédiaire arénium **B** suite à une liaison directe M-C (Schéma 2) qui est le cas typique d'une substitution électrophile d'aromatique. La base peut être un ligand coordonné au métal ou bien une base exogène qui sert à réaromatiser le cycle par déprotonation.

- la voie 2: c'est un mécanisme concerté passant par un intermédiaire à six chaînons **C** (Schéma 2) caractérisé par des interactions M-C et M-H (agostique). La base dans ce cas est un ligand coordonné au centre métallique. Récemment Davies *et al.* ^[15, 16] ont montré par le biais de calculs théoriques que la cycloméallation du *N,N*-diméthylbenzylamine (DMBA-H) par le $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ se déroule *via* l'intermédiaire **C** (Schéma 2) à interaction agostique. Le ligand acétate joue le rôle d'une base intramoléculaire promouvant la déprotonation de l'arène. L'acétate joue aussi un rôle dans la stabilisation de l'intermédiaire agostique clé **C**.

Cycloméallation

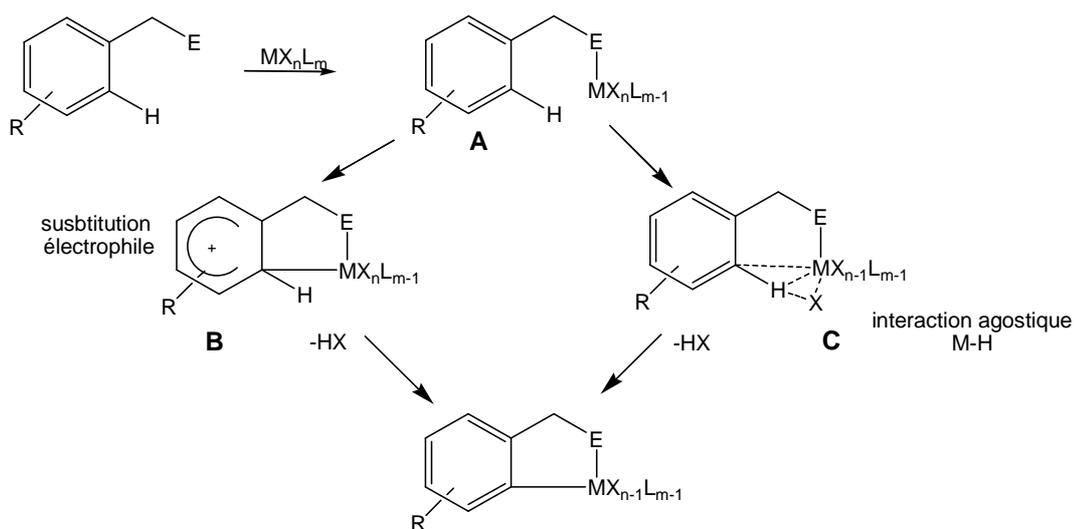


Schéma 2

B.II.2.2. Addition oxydante

L'activation de la liaison C-H par addition oxydante nécessite un métal riche en électron. L'addition oxydante est le mécanisme commun pour la cycloméallation impliquant l'iridium (I) et le rhodium (I) ^[17] ainsi que l'osmium (III) dans certains cas.

L'atome central métallique doit posséder une orbitale moléculaire vacante de type σ et une orbitale moléculaire de haute énergie contenant la paire d'électrons qui sera transférée à l'orbitale σ^* de la liaison C-H durant la réaction de cycloméallation par addition oxydante. ^[14, 18] La liaison C-H gagne deux électrons provenant du centre métallique, ce qui se traduit par une augmentation formelle du degré d'oxydation du métal de deux unités (Schéma 3). L'addition oxydante donne un premier intermédiaire **D** (Schéma 3) qui peut subir spontanément une élimination réductrice. Cette dernière dépend de plusieurs facteurs, dont la rigidité du ligand, la stabilité des hauts degrés d'oxydation du métal et les conditions réactionnelles comme la température.

Cycloméallation

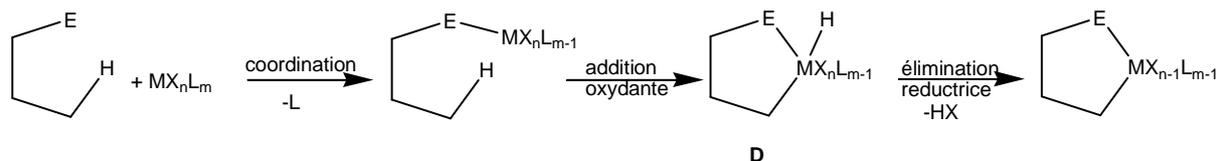


Schéma 3

B.II.2.3. Métathèse d'une liaison σ

La réaction de cycloméallation impliquant une métathèse au niveau de la liaison σ ^[19] a été considérée comme une voie prédominante lorsque l'activation de liaison C-H est réalisée par un centre métallique de haute valence, situé au début du bloc *d* dans le tableau périodique. Il faut noter que ce type de cycloméallation peut être effectué par des métaux carbonyles.

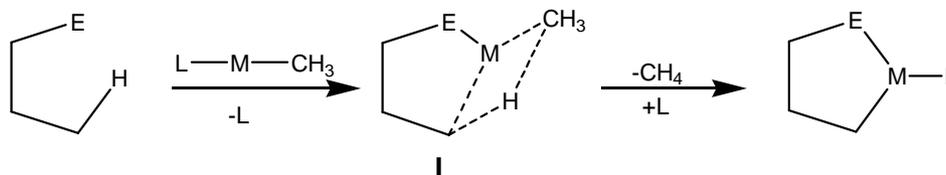


Schéma 4

Le mécanisme est représenté dans le Schéma 4 ci-dessus. La coordination de l'atome donneur **E** au métal précurseur contenant un ligand CH_3 permet le passage à un intermédiaire **I** cyclique à quatre chaînons qui réagit pour donner le produit cycloméallé en libérant CH_4 .

B.II.3. Cycloiridation

L'intérêt pour les complexes cycloiridés a été motivé par la découverte d'activités exceptionnelles en catalyse ^[14] et photophysique. ^[20] Les complexes cycloiridés contenant de ligand tridentate $P^{\wedge}C^{\wedge}P$ ont montré une activité catalytique importante en déshydrogénation d'alcane, ainsi que pour la déshydrogénation d'amino-borane et la déshalogénéation d'halogénure d'alkyle. ^[22, 23] Ces composés cycloiridés ont conduit les chercheurs à synthétiser des nouveaux iridacycles avec de nouveaux ligands.

Récemment Davies *et al.* [24, 25] ont élaboré une nouvelle série de iridacycles préparés par cycloiridation du ligand (C^N) contenant un atome d'azote donneur.

Ils ont réalisé les cycloméallations d'amines benzyliques, de dérivés phénylpyridines et d'oxazolines par un recours au précurseur $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ via l'activation d'une liaison C-H en présence d'acétate comme base, dans le dichlorométhane à température ambiante (Schéma 5).

On note que les exemples de cycloiridations de ligands contenant un atome d'azote donneur par un précurseur Cp^*Ir sont relativement rares dans la littérature.

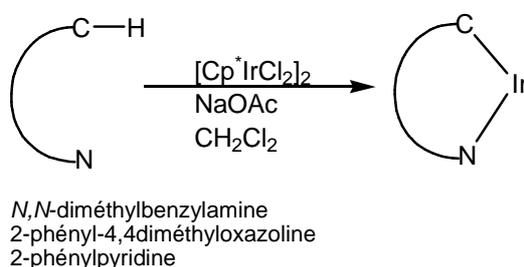


Schéma 5

Djukic *et al.* [26] ont montré que les dérivés 2-phénylpyridines complexés par le fragment tricarbonylchrome (Schéma 6, **A**) peuvent être cycloméallés en utilisant les conditions de Davies. Tandis que les dérivés phényloxazolines et les dérivés benzylamines complexés par le fragment tricarbonylchrome ne subissent pas la cycloméallation (Schéma 6, **B**).

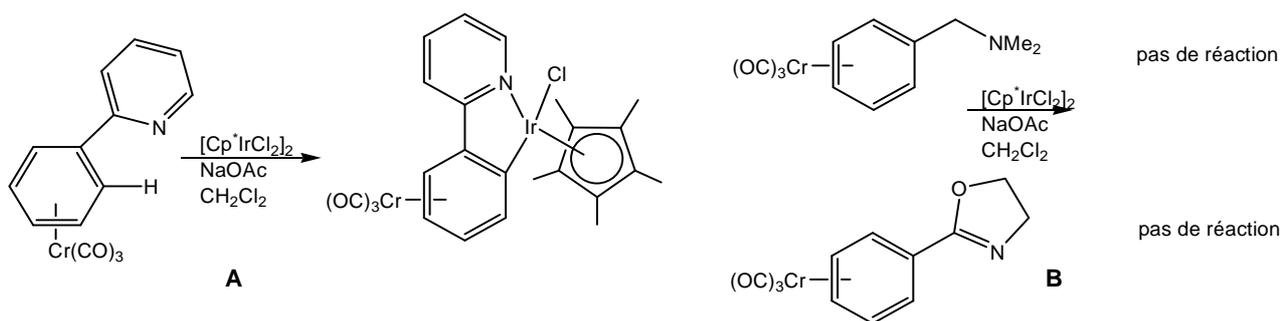


Schéma 6

Davies [27, 25, 24] *et al.* ont proposé un mécanisme (Schéma 7) pour rationaliser cette réaction de cycloiridation, en démontrant notamment le rôle central de l'acétate dans cette réaction.

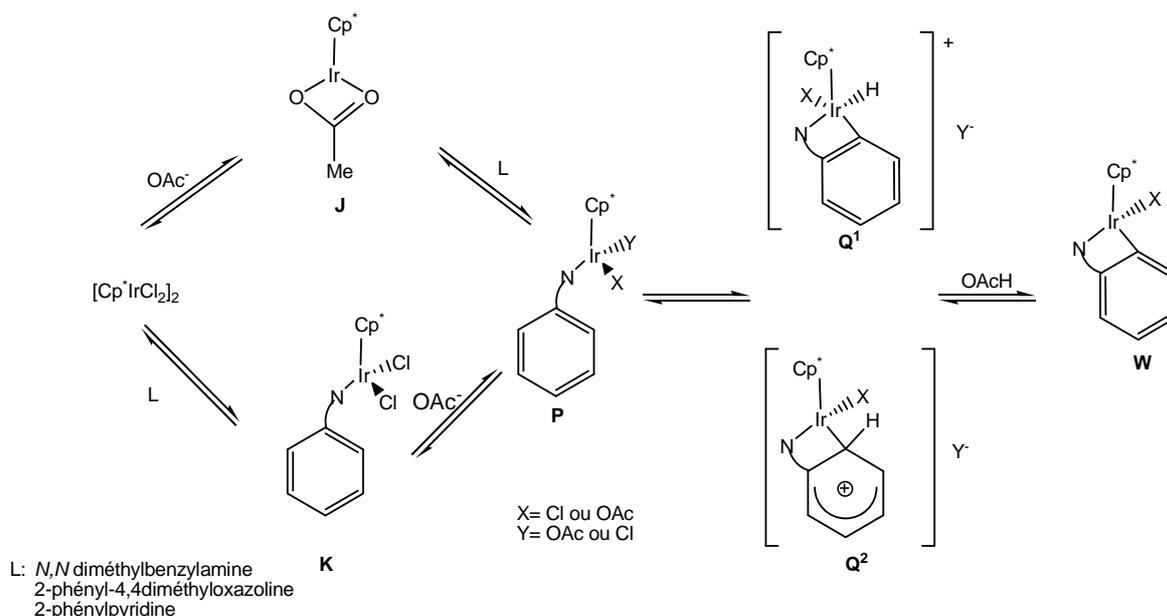


Schéma 7

La cycloiridation ne fonctionne pas lorsque l'acétate est remplacé par la triéthylamine (Et_3N). Le traitement du dimère $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ par la Et_3N ne permet pas la formation du nouveau produit. En revanche, ce dimère $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ quant à lui réagit avec l'acétate pour donner le complexe **J** (Schéma 7). Une autre caractéristique spécifique de l'acétate est sa capacité à agir aussi comme base intramoléculaire comme cela a été proposé dans les réactions de cycloméallation du palladium.^[14] Le complexe **P** se forme par la coordination du ligand **L** au centre métallique du complexe **J**. L'activation de la liaison C-H nécessite un site vacant sur le métal, pouvant être généré par la perte d'un anion ($Y = \text{OAc}^-$ ou Cl^-) à partir de **P**. Les deux mécanismes les plus probables pour l'étape d'activation C-H sont: l'addition oxydante, **Q²** (Schéma 7) donnant un complexe d'iridium(V) suivi une élimination réductrice de HX et la substitution électrophile formant un intermédiaire arénium **Q¹** (Schéma 7). Ces deux mécanismes alternatifs ont des exigences différentes vis-à-vis de la densité électronique du métal. La substitution électrophile est favorisée par les centres métalliques pauvres en électrons, tandis que l'addition oxydante est préférée par les centres riches en électrons.

Le calcul ^[27] théorique réalisé sur la dissociation d'anion dans le complexe [Ir(DMBA-H)(OAc)Cl] (DMBA-H: *N,N*-diméthylbenzylamine) montre que l'intermédiaire [Ir(DMBA-H)(OAc)]Cl est plus stable de 36 kcal/mol que l'intermédiaire [Ir(DMBA-H)Cl]OAc. De ce fait, l'hypothèse d'un acétate agissant comme une base intermoléculaire peut être exclue. De plus il a été démontré que dans le cas de la cycloiridation du DMBA-H un mécanisme d'activation C-H semblable au cas de la cycloméallation du DMBA-H par le Pd(OAc)₂ a été observé. Ce mécanisme consiste à passer par l'intermédiaire le plus stable à six chaînons, caractérisé par une interaction agostique M-H (Schéma 8).

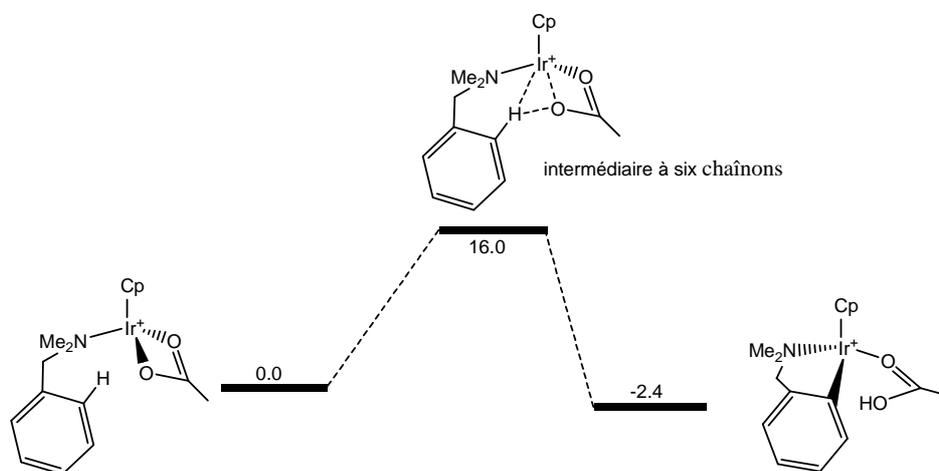


Schéma 8. Profil réactionnel calculé (Energies en kcal/mol) pour la réaction d'activation C-H dans le complexe [Ir(DMBA-H)(OAc)Cp]⁺

B.II.4. Références

- (1) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1215.
- (2) The definition as applied here excludes reactions leading to complexes with chelating π -bound carbon ligands, as in (heteroatom-)functionalized Cp or arene complexes.
- (3) M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 576.
- (4) (a) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobely, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 154. (b) G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1698.
- (5) (a) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2527. (b) A. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403.
- (6) W. A. Herrmann, V. P. W. Bohm, C. P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *576*, 23.
- (7) G. S. Smith, B. Therrien, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10793.
- (8) L. Leyva, C. Sirlin, L. Rubio, C. Franco, R. Le Lagadec, J. Spencer, P. Bischoff, C. Gaiddon, J-P. Loeffler, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *19*, 3055.
- (9) R. Le Lagadec, L. Rubio, L. Alexandrova, A. Ruben Toscano, V. Ivanova. Ekaterina, R. Meskys, V. Laurinavicius, M. Pfeffer, A. D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4820.
- (10) A. D. Ryabov, *Synthesis.*, **1985**, 233.
- (11) V. I. Sokolov, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 1837.
- (12) E.C. Constable, J. M. Holmes, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *301*, 203.
- (13) J. March, *Advanced Organic Chemistry*; Wiley-Interscience: NewYork, **1992**.
- (14) A. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403
- (15) D. L.Davies, S. M. A. Donald, S. A.Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13754
- (16) D. L. Davies, S. M. A. Donald, O. A. Duaji, S. A. Macgregor, M. Pölleth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4210
- (17) T. G. P.Harper, P. J.Desrosiers, T. C. Flood, *Organometallics.*, **1990**, *9*, 2523.
- (18) H. Rabaa, J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4327.
- (19) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578.
- (20) A. S. Ionkin, Y. Wang, W. J. Marschll, P. A. Viacheslav, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 4809.
- (21) Jerphagnon *et al.*, *Top Catal.*, **2010**, *53*, 1002.
- (22) C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443.
- (23) J. Yang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12656.
- (24) D. L. Davies , O. A-Duajij , J. Fawcett , M. Giardiello , S. T. Hilton, D. R. Russell, *Dalton trans.*, **2003**, 4132.

- (25) Y. Boutadla, O. Duaij, D. L. Davies, G. A. Griffith, K. Singh, *Organometallics.*, **2009**, *28*, 433.
- (26) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J-P. Djukic, M. Pfeffer, *Organometallics.*, **2007**, *26*, 3336.
- (27) D. L.Davies, S. M. A. Donald, O. Al-Duaij, S. A. Macgregor, M. Polleth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4210.
- (28) S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin, *Organometallics.*, **1999**, *18*, 2390.
- (29) J-P. Djukic, J-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *7*, 817.

Chapitre BIII
Chiralité planaire

B.III.1. Introduction

La « chiralité planaire » ^[1] est une forme de chiralité ne mettant pas en jeu de centre stéréogène ; elle existe particulièrement dans des composés comportant des cycles aromatiques dont la symétrie du plan est rompue par la présence d'un « objet », atome ou groupe d'atomes, sur l'une des deux faces du plan considéré. En chimie organique et en chimie organométallique la chiralité planaire est une propriété géométrique intrinsèque de certains cyclophanes, des complexes métallocéniques et des complexes π arène-métal au moins hétérodisubstitués (Figure 1).

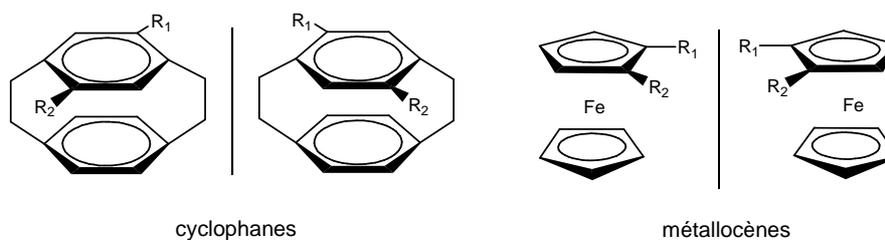


Figure 1

Les complexes cyclométallés à chiralité planaire non racémique (scalémique) sont hautement modulaires en termes de propriétés stériques et/ou électroniques. Du point de vue fondamental, ces composés sont intensément étudiés en raison de la facilité de leur synthèse, qui peut être assistée par l'orthoméallation ^[2] d'un ligand aromatique pro-chiral, et de la réactivité de la liaison M-C. Ces études ont été couronnées de succès par des applications innovantes dans divers domaines de la chimie, en synthèse organique, ^[3] catalyse homogène, ^[4] photophysique, ^[5] dans le domaine émergent de la détection moléculaire ^[6] et dans celui de la conception de médicament bioorganométallique. ^[7]

Les complexes métallacycliques à chiralité planaire constituent un précieux réservoir de catalyseurs chiraux en particulier pour leurs capacités à induire des énantiosélectivités élevées du fait du rôle de la chiralité planaire. ^[8] L'introduction de cette chiralité provoque un

changement de l'environnement chimique des ligands liés au centre métallique, elle crée une asymétrie faciale au niveau du cycle aromatique, par exemple dans le cas du complexe aromatique cyclométallé à géométrie octaédrique, les ligands axiaux sont chimiquement discriminés (Figure 2).

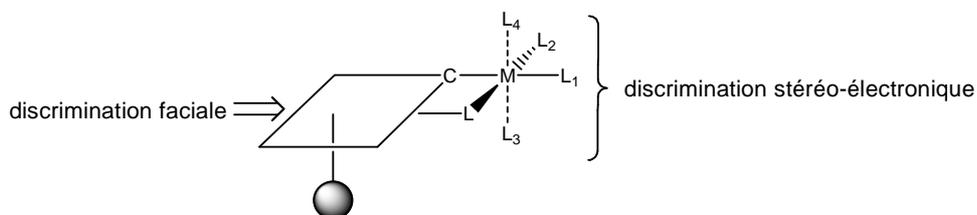


Figure 2

Ces effets stéréoélectroniques peuvent exercer, dans une certaine mesure, un contrôle stéréochimique sur les processus qui se déroulent dans la sphère de coordination du centre métallique chélaté. Ces considérations constituent la base pour la plupart des applications récentes de cette catégorie de composés organométalliques dans la synthèse organique.

V. I. Sokolov^[9] a montré qu'il est possible d'introduire la chiralité planaire à un métallacycle à 5 chaînons par trois méthodes distinctes: (1) sur la partie carbanionique du chélate [C, L] (Figure 3, **A**), (2) sur la position pontant qui relie le chélate [L,C] (Figure 3, **B**), (3) au ligand L si celui-ci fait partie d'un hétérocycle aromatique (Figure 3, **C**).

Les composés de type **A** sont les plus répandus dans la bibliographie; leurs voies de synthèse ont été étudiées par V. I. Sokolov qui a synthétisé le complexe palladacyclique à chiralité planaire énantioenrichi par une méthode énantiosélective.

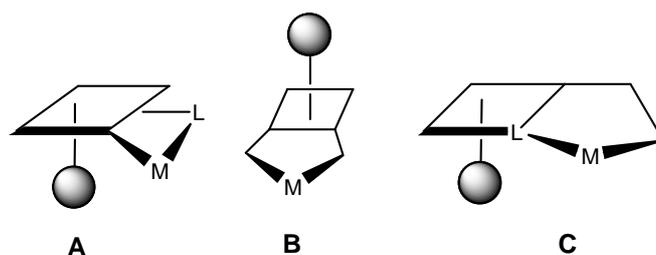
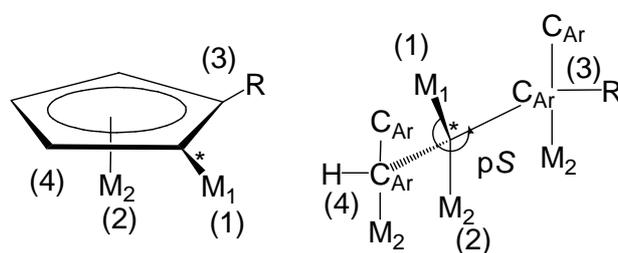


Figure 3

Concernant la terminologie ^[10] associée à la chiralité planaire, le terme scalémique est utilisé pour désigner un mélange binaire d'énantiomères en proportion autre que le racémate et il est appliqué spécialement dans le cas d'un mélange d'énantiomères énantiomériquement enrichi. Le terme énantiopur signifie que l'excès énantiomérique (*ee*) dépasse 98%. La distribution diastéréoisomère est utilisée pour qualifier le degré de diastéréosélectivité dans les réactions qui conduisent à plus de deux produits. En stéréochimie, la configuration absolue des composés à chiralité planaire tels que les métallocènes et les autres complexes métallacycliques π -coordinés, est définie par les règles de CIP, ^[11, 12] en effet, le carbone sp^2 lié au métal π -coordiné et substitué par deux groupements différents (R_1 et R_2) a une chiralité planaire avec configuration absolue notée *pS* ou *pR* (Figure 4) et non *Sp* ou *Rp* afin d'éviter toute les confusions possibles qui pourraient survenir avec les descripteurs de la chiralité du phosphore. Il faut noter que la lettre *p* signifie la présence de la chiralité planaire.



à condition que $M_1 > M_2 > C_{Ar}-R > C_{Ar}-H$

Figure 4

B.III.2. Voies de synthèse de complexes métallacycliques scalémiques à chiralité planaire

B.III.2.1. Classification dans la littérature

Quatre voies de synthèse ont été identifiées dans la littérature pour les complexes cyclométallés plans chiraux scalémiques (non racémique) en abréviation (SPCMC).^[13]

Ces voies seront détaillées dans ce chapitre, elles consistent en:

- (1) l'*ortho*-métallation énantiosélective ou diastéréosélective des ligands aromatiques planaires pro-chiral par activation de la liaison C-H
- (2) la génération de SPCMC par l'addition oxydante
- (3) la génération de SPCMC par la transmétallation des ligands cyclométallés ou *ortho*-métallés racémiques ou non racémiques
- (4) l'isolement de SPCMC par la résolution optique d'un mélange de diastéréomères.

D'un point de vue expérimental la première voie est la plus répandue dans la bibliographie parce qu'elle ne nécessite pas de grands efforts expérimentaux. La voie II est réservée aux métaux de transition riches en électrons qui peuvent réaliser une addition oxydante de liaisons C-H ou C-X (X= halogènes). La voie III dépend directement de la facilité à remplacer un métal introduit dans une étape préliminaire. La dernière voie consiste à utiliser des auxiliaires chiraux énantio-purs et labiles afin de produire des diastéréoisomères qui sont séparables par différentes techniques (recristallisation sélective, chromatographie).

B.III.2.2 Voie I activation de la liaison C-H

B.III.2.2.1 *Ortho*-métallation énantiosélective de ligand planaire pro-chiral

La genèse de la cyclométallation énantiosélective commence en 1970 grâce à V. I. Sokolov qui a réalisé la première *ortho*-palladation énantiosélective du métallocène prochiral (Schéma 1). Il a montré que l'utilisation d'un acide amine chiral énantio-pur peut induire une induction asymétrique au cours la réaction de cyclométallation. A la lumière de ces résultats, ce travail a été complété avec des extensions et des applications différentes qui suivent le principe de l'induction asymétrique par un acide carboxylique énantio-pur tel que l'acide lactique, l'acide mandélique et les acides aminés.^[14] La cyclopalladation (Schéma 1) du ligand prochiral *N,N*-diméthylaminométhylferrocène^[15] en présence du (+)-(*S*)-*N*-acétyl-valine produit un nouveau

composé scalémique cyclopalladé à chiralité planaire ($ee = 79\%$). Dans cette réaction la basicité joue un rôle primordial et conduit à une induction asymétrique optimale ($ee = 79\%$).

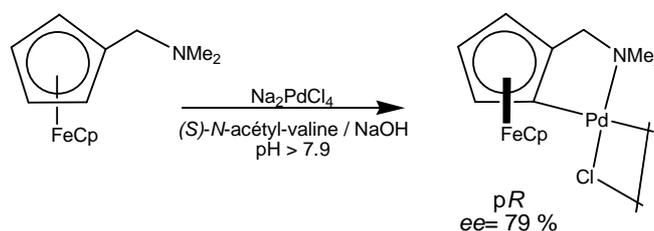


Schéma 1

Des études ont été réalisées pour identifier le rôle de l'entité carboxylate qui est impliquée dans l'énantiosélectivité de la cyclopalladation. Ryabov ^[2] a montré que l'*ortho*-palladation passe par un état de transition où le Pd(II) est coordonné partiellement à la fois par le ferrocène-amine et le groupement carboxylate de l'acide aminé énantiopur. L'intermédiaire palladium carboxylate permet l'activation électrophile de la liaison $C_{aryl}-H$, le carboxylate agissant comme une base intramoléculaire pour la déprotonation.

Récemment Ryabov *et al.* ^[15, 17] ont décrit une réaction de cyclopalladation énantiosélective du ligand prochiral *N,N*-diméthylaminométhylferrocène par le Na_2PdCl_4 en présence des sels de sodium de la (*R*)-*N*-acétyl-leucine ou de la (*S*)-*N*-acétyl-leucine. L'énantiomère *pR* a été isolé avec un excès énantiomérique ee de 80 %. Il faut noter que les ligands prochiraux ruthénocènes peuvent être cyclometallés de la même manière que les ferrocènes ^[18] (Schéma 2).

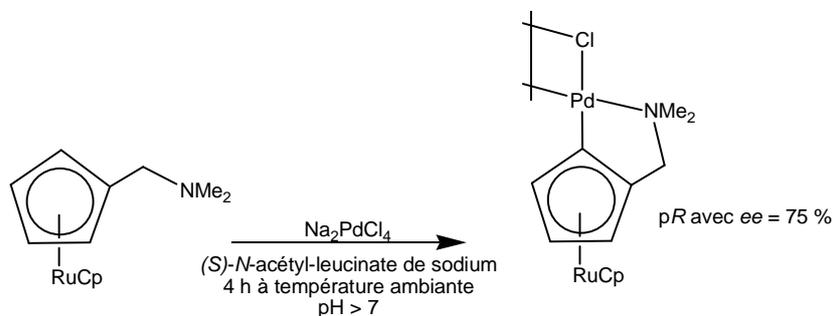


Schéma 2

Récemment Richards *et al.* ^[19] ont synthétisé des SPCMC par une application élégante de la réaction de Ryabov, c'est à dire la transcyclopalladation ^[20] catalysée par un acide fort (Schéma 3). Dans ce cas, le Pd(II) est déplacé à partir d'un chélate plan chiral à cinq chaînons vers un métallacycle à six chaînons *via* l'intermédiaire **I** (Schéma 3).

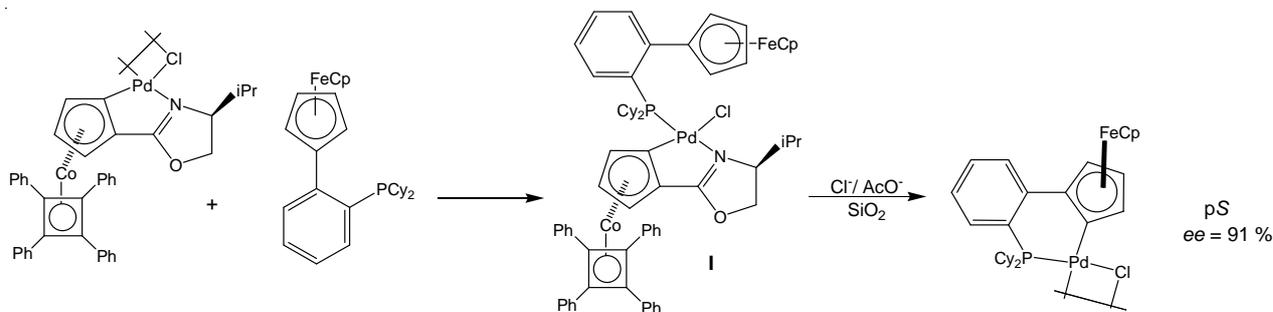


Schéma 3

Ryabov *et al.* ^[21] ont étudié l'*ortho*-platination du *N,N*-diméthylaminométhylferrocène par un complexe énantiopur de Pt(II) de (*S_S*)-méthyl-*p*-tolyl sulfoxyde. Cette réaction conduit à la formation d'un mélange équimolaire de deux diastéréoisomères avec une conversion globale de 37 %. Le traitement de ce mélange par le triphénylphosphine (PPh₃) permet de séparer les deux diastéréoisomères de façon quantitative pour le *pR* et en 54 % pour le *pS*.

B.III.2.2.2. *Ortho*-métallation d'un ligand scalémique (non racémique) à chiralité planaire

Les exemples d'*ortho*-métallation de ligand scalémiques à chiralité planaire sont rares dans la bibliographie. ^[13] Sokolov a décrit cyclopalladation énantiosélective d'un ligand à chiralité planaire scalémique 2-bromo-1-(1'-*N,N*-diméthylamino-6' carboéthoxyhexyl)ferrocène.

Overman *et al.* ^[22] ont synthétisé en trois étape un complexe scalémique 1,2,3-trisubstitué palladacyclique ferrocénique par une simple cyclométallation du ligand plan chiral énantiopur (Schéma 4). Les composés cyclopalladés formés ont montré une activité catalytique intéressante pour des réactions de réarrangement allylique d'imidates. ^[22]

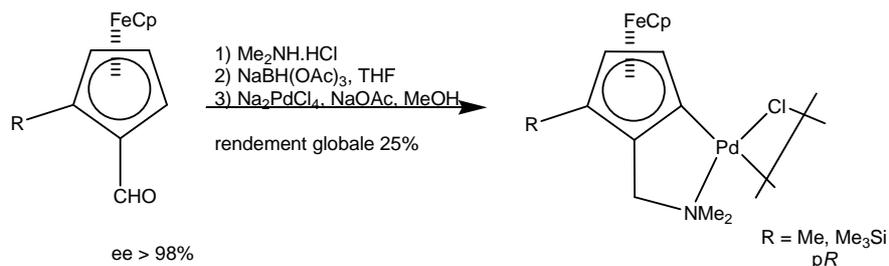


Schéma 4

Récemment Djukic *et al.* [23] ont isolé un ligand chiral terpénique qui présente deux sortes de chiralité: une chiralité planaire et une chiralité centrale sur le fragment terpénique (Schéma 5). Ces ligands ont été cyclométallés par (η^1 -PhCH₂)Mn(CO)₅ pour donner des chélates Mn(CO)₄ scalémiques à chiralité planaire avec de bon rendements.

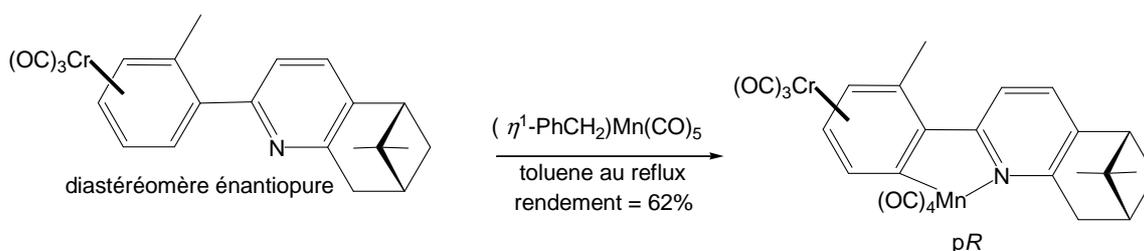


Schéma 5

B.III.2.2.3. Cyclométabolisation diastéréosélective du ligand scalémique ou racémique

Cette voie de synthèse est l'un des moyens les plus pratiques pour faire la synthèse de SPCMC. Suivant cette route il est possible de réaliser une cyclométabolisation diastéréosélective d'un ligand aromatique à prochiralité planaire possédant un substituant chiral.

La cyclopalladation du complexe scalémique du ferrocène monosubstitué par des alkylamines tertiaires suit également cette route. Sokolov [24] et Overman [25] ont observé l'*ortho*-métabolisation de la (*R*)-*N,N*-diméthyl-1-ferrocényléthylamine par l'activation de la liaison C-H_{ortho} et par la transmétabolisation (Schéma 6, A) dans le premier cas la diastéréosélectivité était modérée alors que dans le second elle était bien supérieure. Lopez *et al.* [26] ont observé la

cyclopalladation par activation de la liaison C-H de la (*S*)-*N,N*-diméthyl-1-ferrocényléthylamine avec une diastéréosélectivité totale (Schéma 6, **B**).

L'importance d'un centre asymétrique fortement substitué pour obtenir une cycloméallation diastéréosélective a été particulièrement bien illustrée par la cyclopalladation de la (+)-(*S*)-*N,N*-diméthyl-1-deutério-1-ferrocénylméthylamine qui a donné lieu à la production d'un nouveau composé cyclopalladé avec seulement 1 % d'induction asymétrique. [27]

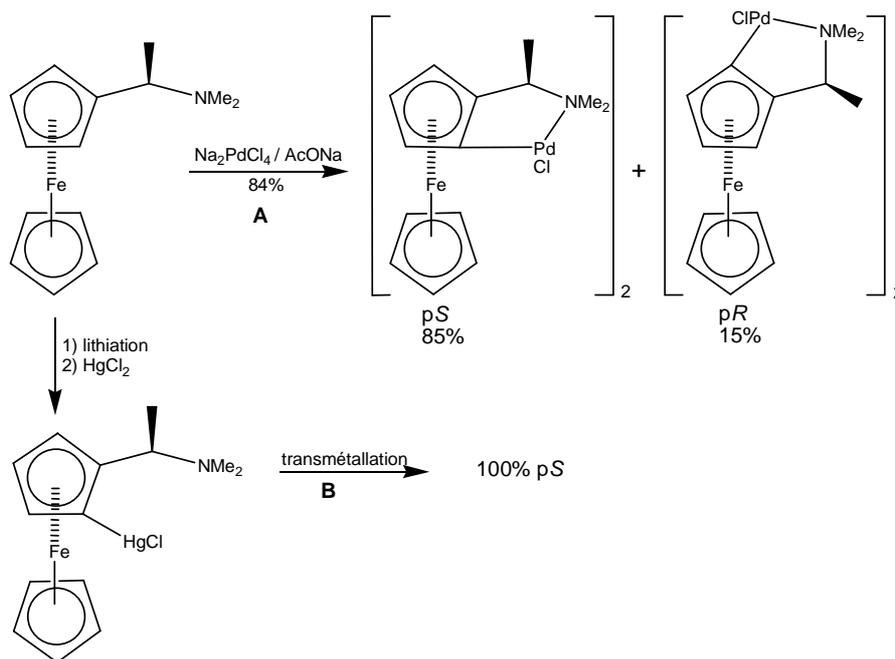


Schéma 6

L'idée de la cycloméallation énantiosélective a été développée par les travaux de Sokolov et Gautheron qui ont effectué une cyclopalladation du racémique *rac*-1-diméthylamino [3]ferrocénophane [28] en présence de (*S*)-*N*-acétyl-leucinate de sodium. Les produits formés ne sont pas un mélange racémique, l'énantiomère (*pS*) est majoritaire par rapport au diastéromère (*pR*) (Schéma 7), en raison de l'induction asymétrique créée par la (*S*)-*N*-acétyl-leucine.

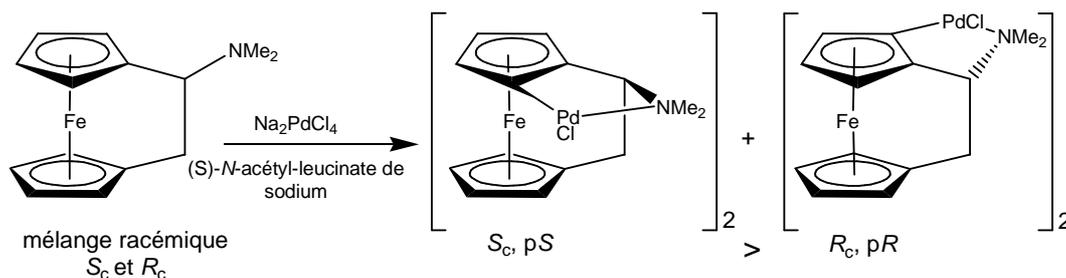


Schéma 7

B.III.2.3. Voie II addition oxydante

La synthèse des composés cyclométallés à chiralité planaire non racémiques par addition oxydante d'un métal riche en électrons à un ligand plan chiral halogène-arène a été tentée dans quelques cas surtout pour la préparation de palladacycles.

Zipp et Overman ^[13] ont décrit la préparation (Schéma 8) d'un complexe cyclopalladé à chiralité planaire énantiopur **F** qui a été obtenu par le traitement de $\text{Pd}(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ avec le ligand **E** scalémique *ortho*-iodé préparé selon une méthode basée sur les travaux de Chung *et al.* ^[29] La plupart des produits de Pd(II) formés par cette voie ont tendance à avoir une configuration absolue *pR*. Le rendement de la réaction d'addition oxydante est généralement bon. Overman et son groupe ^[30] ont utilisé la même méthode de métallation: addition oxydante de Pd(0) sur un ligand scalémique *ortho*-iodo ferrocényl-oxazoline. Les produits formés sont chiraux et ont une activité catalytique intéressante pour le réarrangement de Claisen. ^[31] La voie II peut être considérée comme une méthode alternative à la métallation par l'activation de la liaison C-H, même si quelques autres étapes de synthèse sont nécessaires.

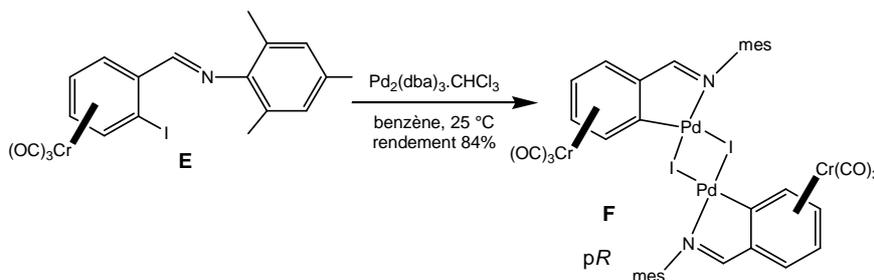


Schéma 8

B.III.2.4. Voie III transmétallation

La réaction de transmétallation est une réaction d'échange intermétallique de ligand qui est souvent employée dans la synthèse de complexes métallacycliques à chiralité planaire à partir de ligands *ortho*-métallés.

Djukic *et al.* ^[32, 33] ont réalisé la synthèse d'un complexe palladacyclique à chiralité planaire hautement énanti-enrichi d'un dérivé ACTC de la 2-phénylpyridine, préparé par transmétallation de substrats racémiques *ortho*-chloro-mercurés. Les étapes de cette synthèse sont représentées dans le Schéma 9 ci-dessous.

La première étape est la transmétallation qui implique la réaction du substrat racémique **1** avec un complexe cyclopalladé énantiopur dérivé de *N,N*-diméthyl-1-phényl-éthylamine en présence d'une grande quantité de [Me₄N]Cl. Ce dernier joue un rôle important dans la neutralisation du HgCl₂ généré *in situ*. Les produits de la transmétallation sont deux diastéréomères, **2** et **3**, qui forment un mélange 1 : 1. Ceux-ci ont été séparés par chromatographie. Les diastéréomères (+) et (-) **3** ont été traités par HgCl₂ pour libérer l'auxiliaire chiral et par la pyridine pour délivrer les complexes cyclopalladés à chiralité planaire énanti-enrichis (+) et (-) **4** avec un excès énantiomérique qui dépasse 96 %.

Les énantiopuretés des énantiomères (+) et (-) **4** ont été évaluées par RMN ¹H en utilisant les sels de TRISPHAT de Lacour ^[36] en tant qu'agent de shift chiral pour la RMN ¹H. Ce dernier interagit avec les espèces organométalliques pour produire des associations dipôle-charge qui peuvent exercer un changement significatif au niveau des déplacements chimiques en RMN ¹H de certains protons. Les structures et la configuration absolue des complexes **3** (+) et (-) ont été confirmées par la diffraction de rayon-X.

Chiralité planaire

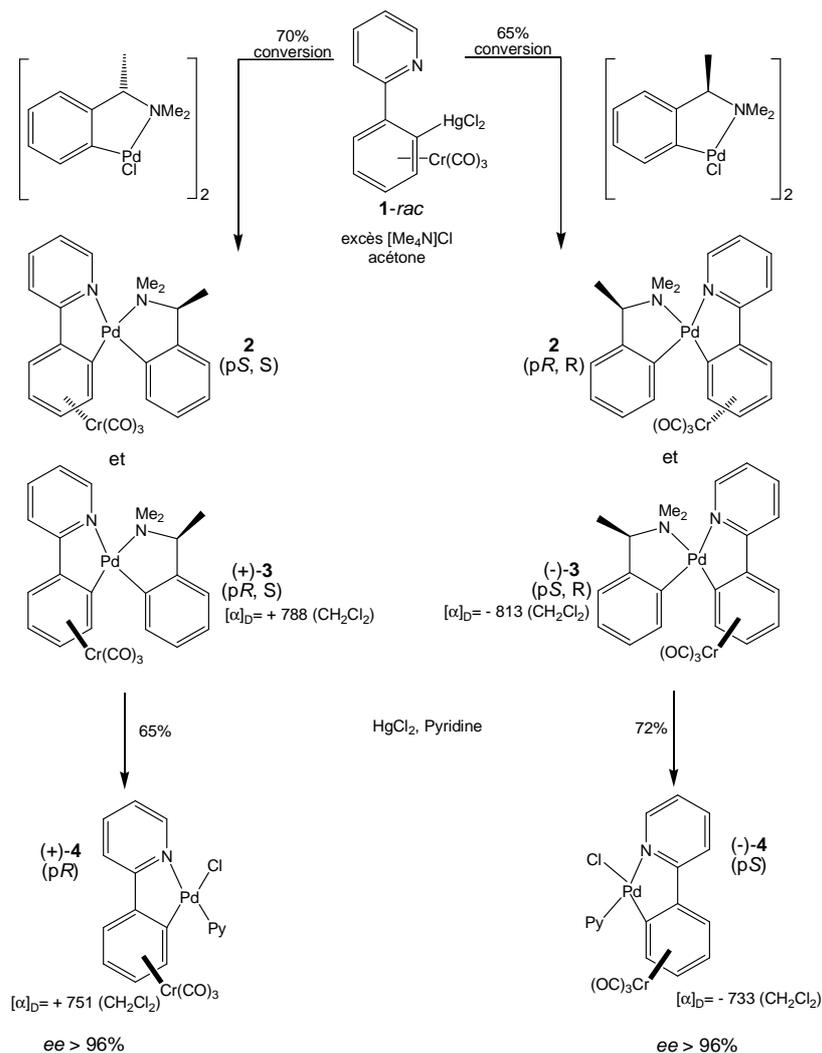


Schéma 9

Djukic et son groupe ^[34] ont obtenu des complexes bis-chélatés scalémiques à chiralité planaire par le traitement de complexes énantio-enrichis (+) et (-) **3** avec le complexe racémique *ortho*-chloro-mercure **1** 2-[(η^6 -phényl)tricarboxylchrome]pyridine (Schéma 9). Cette réaction (Schéma 10) résulte en la formation des complexes bis-chélatés (+) et (-) **5** énantio-enrichis avec un complexe bis-chélate **6** sous forme méso. La différence de polarité qui existe entre le composé méso *syn*-facial **6** et le scalémique *anti*-facial (+) et (-) **5** permet leur séparation par une colonne chromatographique.

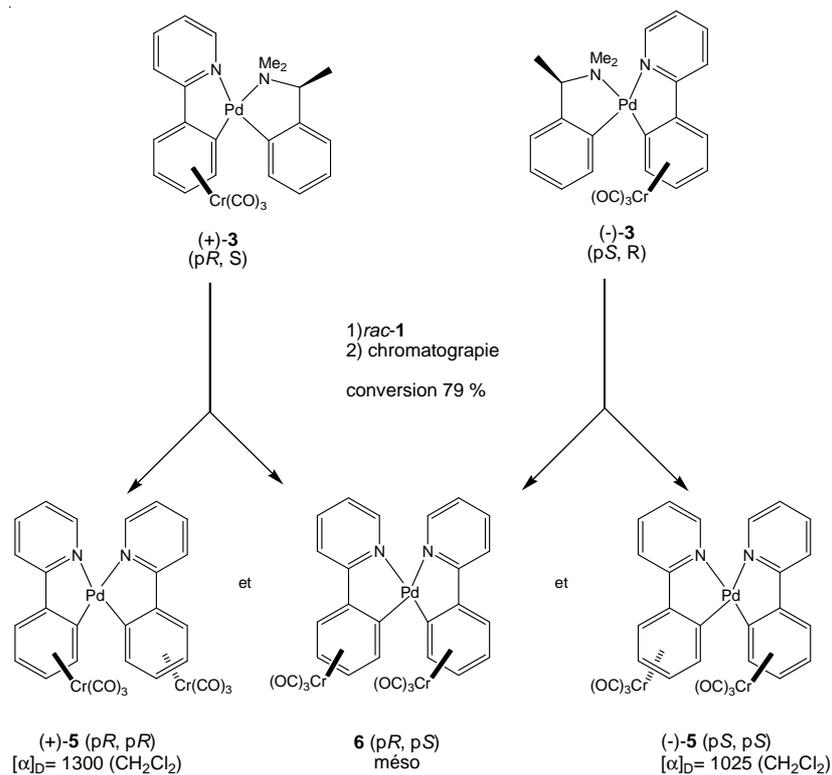


Schéma 10

B.III.2.5. Voie IV résolution d'un mélange racémique ou diastéréomérique

La séparation des énantiomères à partir d'un mélange racémique de métallacycles à chiralité planaire a été observée dans le cas de complexes *SP*-4 plans carrés du Pd(II). Cette méthode consiste à passer de la forme énantiomérique non séparable physiquement à une forme diastéréomérique séparable, ce qui nécessite que le substrat (complexe à chiralité planaire) puisse établir une liaison avec un auxiliaire chiral assez labile pour être retiré après résolution des diastéréomères. ^[13] Les composés racémiques cyclopalladés μ -halogéno-pontés sont particulièrement adaptés à cette méthode car ils peuvent former des mélanges de diastéréomères lorsqu'ils sont traités avec des quantités stœchiométriques d'acides aminés énantiopurs. Historiquement cette méthodologie a été utilisée la première fois en 1980 par Nonoyama. ^[35] Ce dernier a résolu un mélange racémique du complexe Pd(II) μ -chloro-ponté dérivé de *N,N*-diméthylaminométhylferrocène en présence de (*S*)-prolinate de sodium comme

un auxiliaire chiral (Schéma 11). La résolution est basée sur la réversibilité de la chélation du Pd(II) par le (*S*)-proline.

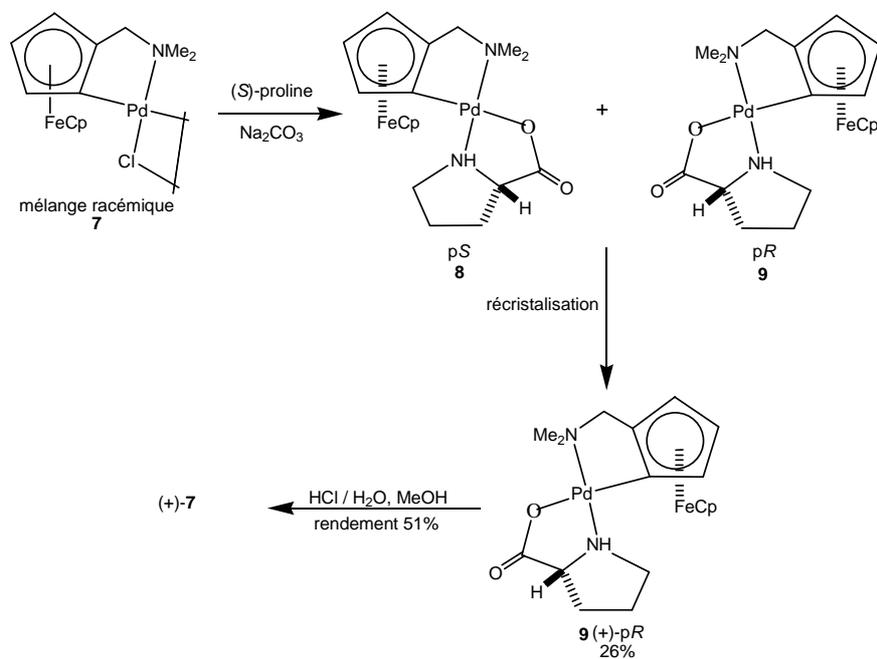


Schéma 11

La paire de diastéréoisomères bischélates **8** et **9** a été séparée par recristallisation fractionnée pour donner le diastéréomère (+)-**9** avec un rendement de 26 %. Le (+)-**7** a été récupéré par le traitement de (+)-**9** avec HCl aqueux dilué dans le MeOH.

B.III.3. Références

- (1) R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1966**, *5*, 385.
- (2) A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2629, A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403, M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1759.
- (3) M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1990**, *109*, 567.
- (4) J.-B. Sortais, V. Ritleng, A. Voelklin, A. Holuigue, H. Smail, L. Barloy, C. Sirlin, G. K. M. Verzijl, J. A. F. Boogers, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, M. Pfeffer, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 1247, J.-B. Sortais, L. Barloy, C. Sirlin, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, M. Pfeffer, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, *78*, 457, P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 743
- (5) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7502; C. Schaffner-Hamann, A. von Zelewsky, A. Barbieri, F. Barrigelleti, G. Muller, J. P. Riehl, A. Neels, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9339.
- (6) M. D. Meijer, A. W. Kleij, B. S. Williams, D. Ellis, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics*, **2002**, *21*, 264.
- (7) C. Gaiddon, P. Jeannequin, P. Bishoff, M. Pfeffer, C. Sirlin and J. P. Loeffler, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **2005**, *315*, 1403.
- (8) C. Bolm, K. Muniz, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 51; R. G. Arrayas, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7674.
- (9) V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 299.
- (10) For IUPAC's basic terminology of stereochemistry see: G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 2193.
- (11) T. E. Sloan, *Top. Stereochem.*, **1981**, *12*, 1.
- (12) K. Schlögl, *Top. Stereochem.*, **1967**, *1*, 39.
- (13) J.-P. Djukic, A. Hijazi, H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 406.
- (14) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, *Chimia*, **1978**, *32*, 122.
- (15) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya and O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *182*, 537.
- (16) D. L. Davies, S. M. A. Donald and S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13754.
- (17) A. Ryabov, Y. N. Firsova, V. N. Goral, E. S. Ryabova, A. N. Shevelkova, L. L. Troitskaya, T. V. Demeschik, V. I. Sokolov, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 806

- (18) I. A. Mamedyarova, M. N. Nefedova, V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 524, 181.
- (19) F. X. Roca, M. Motevalli, C. J. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2388.
- (20) A. D. Ryabov, A. K. Yatsimirsky, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 789.
- (21) A. D. Ryabov, I. M. Panyashkina, V. A. Polyakov, J. A. K. Howard, L. G. Kuz'mina, M. S. Datt and C. Sacht, *Organometallics*, **1998**, 17, 3615.
- (22) F. Cohen and L. E. Overman, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, 9, 3213.
- (23) J. P. Djukic, C. Michon, A. Maise-Francois, R. Allagapen, M. Pfeffer, K. H. Doetz, A. de Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1064
- (24) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya and O. A. Reutov, *J. Organomet.Chem.*, **1977**, 133, 28; L. L. Troitskaya, V. I. Sokolov, O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1977**, 236, 371.
- (25) T. K. Hollis and L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 8837.
- (26) C. Lopez, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia, *Tetrahedron. Asymmetry*, **1996**, 7, 2527.
- (27) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1977**, 237, 1376
- (28) V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, B. Gautheron, G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 235, 369
- (29) J. W. Han, S. U. Son, Y. K. Chung, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8264
- (30) L. E. Overman, T. P. Remarchuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12
- (31) C. E. Anderson, Y. Donde, C. J. Douglas L. E. Overman, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 648.
- (32) A. Berger, J. P. Djukic, M. Pfeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas- Gruber, J. Lacour, L. Vial, *Chem. Commun.*, **2003**, 658.
- (33) A. Berger, J. P. Djukic, M. Pfeffer, J. Lacour, L. Vial, A. de Cian and N. Kyritsakas-Gruber, *Organometallics.*, **2003**, 22, 5243.
- (34) J. P. Djukic, A. Berger, M. Duquenne, M. Pfeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas-Gruber, J. Vachon, J. Lacour, *Organometallics.*, **2004**, 23, 5757.
- (35) T. Komatsu, M. Nonoyama, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 186
- (36) J. Lacour, C. Ginglinger, F. Favarger, S. Torche-Haldimann, *Chem. Commun.*, **1997**, 2285–2286

Chapitre C
Résultats et discussions

Chapitre CI

**Etude de cas: la cycloméallation- π coordination "one pot"
d'une 2-phénylpyridine riche en électron**

C.I.1. Introduction

Les composés cycloruthénés affichent plusieurs applications intéressantes dans divers domaines de la chimie.^[1] L'activité catalytique de ces molécules ou leurs propriétés physico-chimiques sont parmi les propriétés les plus étudiées. Depuis peu on s'intéresse à l'utilisation des composés cycloruthénés en tant que médiateurs de transport d'électrons dans certains processus redox,^[2-5] et en tant qu'agents anti-tumoraux potentiels.^[6-9] Des études ont été menées dans le but de comprendre le rôle de la structure électronique dans l'activité chimique de ces molécules.

La première étude de cette thèse consistait à reprendre un résultat partiel et préliminaire de la thèse de Ludivine Fetzer qui relatait une réaction inattendue de cycloméallation- π coordination tandem "one pot" d'une 2-phénylpyridine substituée par un complexe (η^6 -benzène)ruthénium(II). Cette réaction "one pot" présentait la particularité de donner lieu à un rare exemple de complexe cycloruthéné à chiralité planaire triscationique dont il s'avérait que la faisabilité dépendait de la présence d'un groupe donneur. L'étude qui suit fut donc menée de manière à éclaircir le rôle du groupe donneur. Elle constitue une entrée vers la synthèse d'autres complexes métallacycliques à chiralité planaire cationiques.

C.I.2. Résultats et discussions

Le traitement du ligand **1a** avec 0.5 équivalent de $[(\eta^6\text{-benzène})\text{RuCl}_2]_2$ en présence de 1 équivalent de NaOH et 1 équivalent de KPF_6 ^[10] conduit à la formation de complexe **[2a]** PF_6 avec un rendement de 63 % ainsi qu'un produit secondaire (6 %) **[3a]** $(\text{PF}_6)_3$ (Schéma 1) (référence thèse de L. Fetzer). Le complexe **[2a]** PF_6 est sensible à l'air. Lorsqu'il est exposé à l'air dans l'acétonitrile, la couleur de la solution orange vire au vert. En revanche, le composé **[3a]** $(\text{PF}_6)_3$ est très stable, parce qu'aucune de ses propriétés physico-chimiques ne changent à l'état solide ou en solution dans des conditions aérobies.

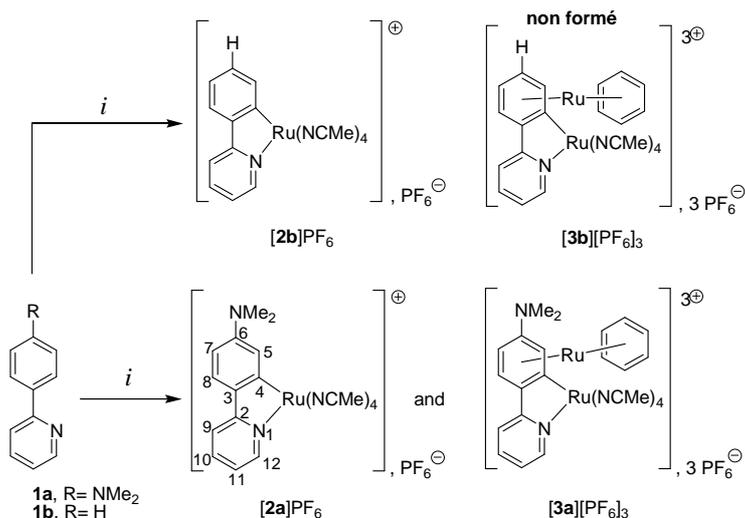


Schéma 1. *i*: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, NaOH, KPF_6 , acétonitrile, 45 °C

Il est intéressant de noter que le doublement de la quantité de $[(\eta^6\text{-benzène})\text{RuCl}_2]_2$ dans les mêmes conditions expérimentales augmente le rendement de $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$ à 44 %, le composé $[\mathbf{2a}]\text{PF}_6$ étant récupéré avec un rendement de 12 %. L'utilisation d'un large excès de composé $[(\eta^6\text{-benzène})\text{RuCl}_2]_2$ (2.5 équivalents de Ru par rapport au ligand **1a**) mène à un rendement de 72 % pour $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$ et 12 % pour le $[\mathbf{2a}]\text{PF}_6$.

La synthèse du complexe triscationique homobimétallique $[\mathbf{3b}](\text{PF}_6)_3$ est impossible, même en présence d'une large quantité de complexe de ruthénium.

Les structures de $[\mathbf{2a}]\text{PF}_6$ et de $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$ sont confirmées par leurs spectres RMN ^1H . Cependant, la structure du complexe racémique homobimétallique $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$ a été confirmée par une analyse de diffraction des rayons-X sur monocristal (Figure 1, Tableau 1).

Le tableau 1 liste les paramètres d'affinement et d'acquisition associés à la résolution de la structure de $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$. L'atome de ruthénium chélaté est situé au centre d'un octaèdre légèrement déformé, tandis que le second atome du ruthénium est pris en sandwich entre le fragment aryle du métallacycle et le ligand benzène (Figure 1). La partie aryle du ruthénacycle est légèrement déformée et dévie de la planéité au niveau de la position occupée par le groupe NMe₂. Le plus grand écart à la planéité peut être noté pour le groupement *N,N*-diméthylamino (NMe₂) qui est incliné au-dessus du plan de l'arène.

Tableau1. Tableau des données d'acquisitions et d'affinements pour le composé **[3a](PF₆)₃**

mol formula ^[a]	C ₂₇ H ₃₁ N ₆ Ru ₂ · 3(F6P) · 2(C ₂ H ₃ N)
mol wt	1158.74
cryst habit	plate, orange
cryst dimens (mm)	0.25 x 0.20 x 0.10
cryst syst	triclinic
space group	P1
a (Å)	12.3248(5)
b (Å)	13.3224(4)
c (Å)	14.0713(6)
α (deg)	84.529(2)
β (deg)	78.884(2)
γ (deg)	84.606(2)
V (Å ³)	2250.00(15)
Z	2
d (g cm ⁻³)	1.710
μ (mm ⁻¹)	0.89
T (K)	173(2)
max. θ	27.5
hkl/ ranges	-15/15, -17/17, -18/17
reflns measd	23 544
unique data	10 294
reflns used [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6482
params refined	567
wR ₂ ^[b]	0.167
R ₁	0.061
GoF	1.03

[a]: une molécule acétonitrile très désordonnée qui ne peut pas être résolue,

En le comptabilisant par l'utilisation de la fonction SQUEEZE Platon

[b] : $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0876P)^2]$, où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

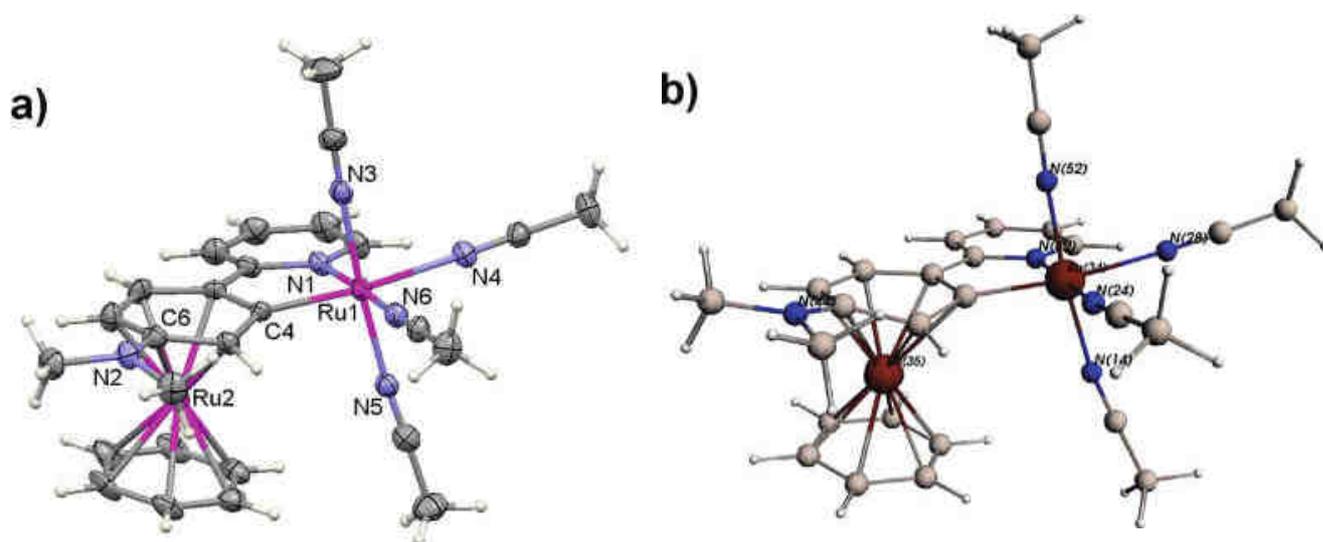
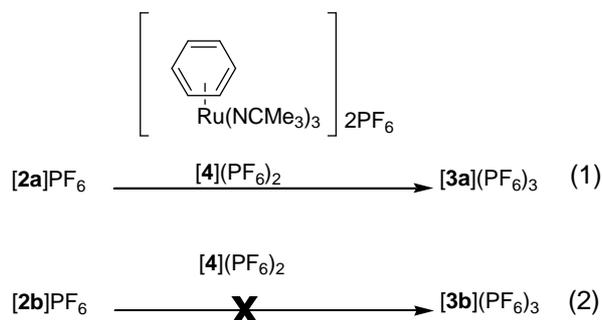


Figure 1. (a): CSD-Mercury, diagramme d'ellipsoïde pour le triscation **[3a]³⁺**, le contre-anion et les molécules de CH₃CN ont été occultés pour des raisons de clarté.

(b): géométrie calculée du tris-cation **[3a]³⁺** Becke-Perdew/all-electron TZP (ZORA) (couleur: rouge, Ru ; le bleu, N; gris clair, C ;blanc, H)

Résultats et discussions

Des exemples de π -coordination du fragment CpRu^+ sur un cycle aromatique d'un composé cyclométallé sont peu courants dans la littérature, ^[11, 12] nous n'étions pas conscients qu'un tel mode de coordination du fragment $(\eta^6\text{-benzène})\text{Ru}^{2+}$ pouvait être envisageable. La formation du complexe $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$ peut être facilement rationalisée en admettant que certaines espèces $(\eta^6\text{-benzène})\text{Ru}^{2+}$ sont produites au cours de la réaction de cyclométtallation ayant la capacité de π -coordonner le noyau aryle du composé cyclométallé $[\mathbf{2a}]\text{PF}_6$ conduisant ainsi à la formation du complexe homobinucléaire désiré. Cette hypothèse a été vérifiée par le traitement (1) de $[\mathbf{2a}]\text{PF}_6$ avec $[\mathbf{4}](\text{PF}_6)_2$ ^[13] qui a abouti au complexe $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$ avec un faible rendement en raison de la sensibilité de $[\mathbf{2a}]\text{PF}_6$ à l'oxydation. Parallèlement le traitement (2) de $[\mathbf{2b}]\text{PF}_6$ avec $[\mathbf{4}](\text{PF}_6)_2$ n'a pas permis la formation du complexe $[\mathbf{3b}](\text{PF}_6)_3$. La synthèse du complexe triscationique homobimétallique à chiralité planaire est particulière parce qu'on forme ce complexe uniquement lorsqu'un groupement donneur NMe_2 est présent sur le ligand de départ. La réaction s'effectue en plusieurs étapes (1) la cyclométtallation, (2) la π -coordination, fait dans un même récipient, nécessitant une densité de charge élevée sur l'arène du composé cyclométallé. Le groupement donneur dans cette réaction joue un rôle primordial. Il enrichit la densité électronique d'arène en favorisant la réaction de π -coordination de l'entité métallique positive qui a un caractère électro-attracteur.



Une étude théorique de complexe $[\mathbf{3a}](\text{PF}_6)_3$ a été menée dans le but de rationaliser sa synthèse et sa stabilité et aussi de comprendre pourquoi la synthèse du complexe similaire $[\mathbf{3b}](\text{PF}_6)_3$ a été échouée. Cette étude nous aide à comprendre la situation paradoxale qui

pourrait être représentée par l'interaction attractive efficace entre le composé cycloruthéné monocationique **[2a]**PF₆ et l'espèce dicationique ruthénium benzène **[4a]**(PF₆)₂ formant ainsi le complexe triscationique homobinucléaire du ruthénium(II) **[3b]**(PF₆)₃. La mise au point a été placée sur la compréhension de la liaison du fragment Ru(C₆H₆) aux métallacycles **2a** et **2b** dans les complexes dinucléaires correspondants.

Les calculs théoriques^[14-17] ont été effectués par Jean-Pierre Djukic. La géométrie optimisée par DFT (Figure 1, **b**) montre une ressemblance à la structure réelle (expérimentale) (Figure 1, **a**) avec une légère déviation par rapport aux données expérimentales obtenues par l'analyse de diffraction des rayons-X (Tableau 2). Ainsi la distance moyenne d_1 est plus longue d'environ 0.04 Å. Les écarts les plus importants sont observés pour d_2 et d_3 qui sont décalés de la valeur expérimentale d'environ 0.09 Å (Tableau 2, Figure 2).

Les angles de valence dans les deux géométries (expérimentale et calculée) sont généralement bien reproduits et l'encombrement stérique du fragment (η^6 -benzène)Ru²⁺ qui induit une inclinaison de l'entité [Ru(MeCN)₄] vers le côté opposé du centre métallique π -coordoné est également bien reproduit.

La distorsion du plan du ligand arène, est représentée par les angles ψ_2 et ψ_3 (Figure 2) dans le modèle calculé **[3a]**³⁺. La déviation pour ψ_2 est montée à 7 degrés, ce type de distorsion induite par le groupement amino (NMe₂) est très fréquent dans le cas de complexes π d'anilines^[18, 19] et a été bien étudié, en particulier, dans le cas des complexes^[20-22] (η^6 -arène)Cr(CO)₃. L'origine de cette distorsion de la géométrie d'arène est électronique,^[21-23] c'est une conséquence de la donation opérée par le groupement NMe₂ au cycle aromatique π -coordoné.

Tableau 2. Données géométriques pour les structures expérimentale et calculée [Becke-Perdew/TZP (ZORA)] des cations $[2a]^+$, $[2b]^+$, $[3a]^{3+}$ et $[3b]^{3+}$ avec les énergies électroniques corrigées au point zéro vibrationnel (en kcal/mol)

	$[2a]^+$		$[2b]^+$		$[3a]^{3+}$		$[3b]^{3+}$
	DFT [a]	XRD [b]	DFT [a]	XRD	DFT [a]	XRD	DFT [a]
Distances (Å)							
$\langle d_1 \rangle$					2.226		2.278
d_2					2.354		2.542
d_3					2.384		
$C_{Ar}-N$	1.381				1.343		
$Ru-C_{ipso}$	2.059	2.014	2.051	1.992	2.010		1.983
$Ru-N_{py}$	2.094	2.051	2.092	2.061	2.090		2.088
Angles (degrés)							
$N_{py}-Ru-C_{Ar}$	79.70	79.68	79.60	80.77	80.10		80.10
ψ_2	1.24			9.21	16.20		
ψ_3	3.69			10.54	13.214		
$WBI(C_{Ar}-N)^{[d]}$	1.186				1.360		
$E(0)$	256.5		212.6		320.7		276.5

[a]: Becke-Perdew/TZP (ZORA) avec tous les électrons, [b]: ref 4.

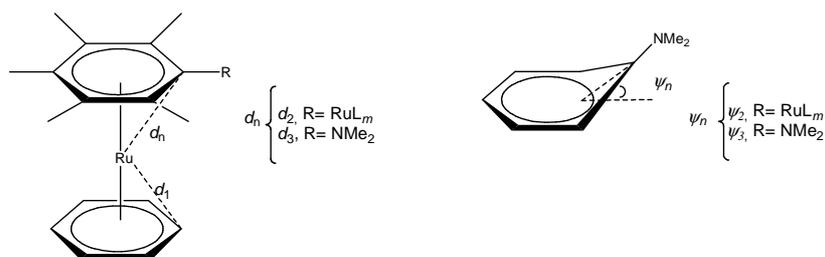


Figure 2

L'analyse de la variation d'indice de liaison $C_{ipso}-N$ (Wiberg) ^[24, 25] en allant de $[2a]^+$ à $[3a]^{3+}$ indique une augmentation du caractère de double liaison, logiquement concomitante avec le raccourcissement appréciable de la distance $C_{ipso}-N$ (obtenue par la diffraction des rayons-X). L'analyse NBO (orbitale naturelle de liaison) ^[26, 27] décrit la structure électronique de la molécule dans un schéma de liaison de valence de Lewis. Cette analyse de la liaison $C_{ipso}-N$ dans les complexes $[3a]^{3+}$ et $[2a]^+$ indique quelques différences qui se traduisent par une légère augmentation du caractère π de cette liaison. Les orbitales naturelles pour la liaison $C_{ipso}-N$ sont : dans le cas de $[3a]^{3+}$ σ (1.983 e) = 0.6288(sp^{2.13})_C + 0.7776(sp^{1.84})_N, dans le cas de $[2a]^+$ σ (1.984 e) = 0.6333(sp^{2.09})_C + 0.7739(sp^{1.83})_N. Il est intéressant de noter que la charge naturelle portée sur l'atome d'azote du groupement NMe₂ est légèrement différente dans le

composé $[2a]^+$ ($q_N = -0.286$) et dans $[3a]^{3+}$ ($q_N = -0.228$), cette différence peut être considéré comme une illustration de l'effet attracteur du groupement $(\eta^6\text{-benzène})Ru^{2+}$. Cette tendance a été vérifiée expérimentalement et théoriquement par le décalage hypsochromique d'environ 20 cm^{-1} (en théorie le décalage moyen est d'environ 10 cm^{-1}) dans le spectre infra-rouge de la bande large CN du ligand acétonitrile survenant lors de la coordination de $[2a]PF_6$ par l'entité $(\eta^6\text{-benzène})Ru^{2+}$.

L'ensemble des analyses montre l'importance du substituant électro-donneur NMe_2 qui compense l'effet électro-attracteur du fragment métallique π -coordiné $(\eta^6\text{-benzène})Ru^{2+}$. La différence de réactivité existant entre $[2a]^+$ et $[2b]^+$ vis-à-vis du complexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)Ru(CH_3CN)_3]^{2+}$ peut être rationalisée en terme énergétique par l'analyse de partition de l'énergie^[28-32] avec les modèles $[3a]^{3+}$ et $[3b]^{3+}$ en phase gazeuse. Cette analyse a été réalisée aussi avec les dérivés de *N,N*-diméthylaniline et de benzène correspondant aux complexes bis(benzène)ruthénium(II) $[6]^{2+}$ et (*N,N*-diméthylaniline)(benzène)ruthénium(II)^[33, 34] $[7]^{2+}$ (Figure 3).

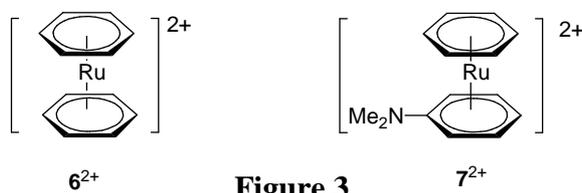


Figure 3

Cette analyse est un calcul théorique qui permet de décomposer l'énergie de formation en deux termes de déformation (ou préparation) et d'interaction (Figure 4). L'énergie de préparation est l'énergie fournie pour préparer chaque fragment à adopter la géométrie qu'il aura dans le complexe final. L'énergie d'interaction est l'énergie libérée lors de l'interaction des deux fragments préparés; elle est la somme de contributions énergétiques répulsives (Pauli), attractives (orbitale) et coulombiennes. Toutes les énergies calculées sont indiquées dans le tableau 3. En effet, les énergies de préparations des complexes triscationiques **3a** et **3b** sont plus élevées que pour les complexes dicationiques **6** et **7**.

Dans les deux systèmes l'énergie d'interaction ΔE_{int} est plus élevée en valeur absolue pour les ligand arènes substitués par le *N,N*-diméthylamino. La différence d'énergie en valeur absolue entre les complexes substitués par NMe_2 et non substitués est égale respectivement 20 (pour $[\mathbf{3a}]^{3+}$ et $[\mathbf{3b}]^{3+}$) et 50 kcal/mol (pour $[\mathbf{6}]^{2+}$ et $[\mathbf{7}]^{2+}$). Cependant l'énergie d'interaction répulsive de Pauli est presque identique dans tous les complexes. En revanche, l'énergie d'interaction d'orbitale est nettement plus forte en valeur absolue de 30 et 40 kcal/mol pour $[\mathbf{3a}]^{3+}$ et $[\mathbf{7}]^{2+}$ par rapport à $[\mathbf{3b}]^{3+}$ et $[\mathbf{6}]^{2+}$.

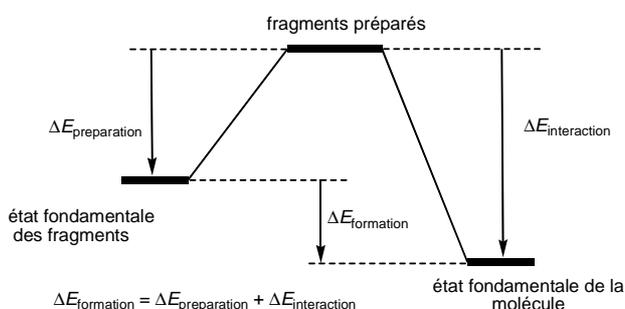


Figure 3. Schéma général décrivant l'analyse de partition d'énergie

Tableau 3. l'analyse par partition d'énergie pour les complexes cationiques sandwichs et décomposition de l'énergie d'interaction en électrostatique, Pauli et contribution orbitale (toutes les énergies sont exprimée en kcal/mol)

énergies	$[\mathbf{3a}]^{3+}$	$[\mathbf{3b}]^{3+}$	$[\mathbf{6}]^{2+}$	$[\mathbf{7}]^{2+}$
$\Delta E_{\text{prép}}$	+ 19.5	+13.6	+7.2	18.6
ΔE_{int}	-110.3	-88.0	-132.3	-172.2
ΔE_{Pauli}	+674.9	+670.2	+685.1	+677.5
$\Delta E_{\text{électrostatique}}$	-301.5	-304.2	-316.5	-308.9
$\Delta E_{\text{orbitale}}$	-90.8	-74.5	-125.1	-153.6
ΔE_{form}	-90.8	-74.5	-125.1	-153.6

C.I.3. conclusion

En conclusion la réaction se déroule en deux étapes dont la première est la cycloruthénation du ligand **1a** suivit d'une deuxième étape la π -coordination du fragment $(\eta^6\text{-benzène})\text{Ru}^{2+}$ sur la partie phénylène du composé cycloruthéné formé. La deuxième étape n'est pas inhibée par répulsion électrostatique entre les cations (monocation $[\mathbf{2a}]^+$ et dication $(\eta^6\text{-benzène})\text{Ru}^{2+}$). D'après l'étude théorique, cette étape est favorisée par l'effet électro-donneur du groupement NMe_2 . La liaison entre l'entité métallique du fragment $(\eta^6\text{-benzène})\text{ruthénium(II)}$ et le

métallacycle $[2a]^+$ est engendrée grâce à l'interaction orbitalaire qui l'emporte sur la répulsion du Pauli. Cette interaction est la conséquence de la π -coordination sélective du fragment (η^6 -benzène)ruthénium qui se produit sélectivement sur le métallacycle le moins chargé positivement, c'est à dire $[2a]^+$. Si on considère que l'ensemble du processus est sous contrôle thermodynamique, le sort de ce processus séquentiel repose sur la stabilité intrinsèque des produits. La réaction entre $[2b]^+$ et $[4]^{2+}$ n'est pas possible parce que le transfert d'électrons du métallacycle au fragment (η^6 -benzène)ruthénium est insuffisant. On peut déduire d'après le tableau 3 que la π -coordination d'un métallacycle cationique par un fragment (η^6 -benzène)ruthénium peut être réalisée lorsque l'énergie d'interaction a une valeur inférieure à -90 kcal/mol. Les résultats présentés dans cette étude ont dressé les fondations du développement d'une nouvelle voie de synthèse des complexes métallacycliques cationiques à chiralité planaire.

C.I.5. Références

- (1) Djukic, J. P.; Sortais, J. B.; Barloy, L.; Pfeffer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 817.
- (2) Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Lagadec, R. L.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001.**, *40*, 6529.
- (3) Lagadec, R. L.; Rubio, L.; Alexandrova, L.; Toscano, R. A.; Ivanova, E. V.; Meskys, R.; Laurinavicius, V.; Pfeffer, M.; Ryabov, A. D. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4820.
- (4) Ryabov, A. D.; Lagadec, R. L.; Estevez, H.; Toscano, R. A.; Hernandez, S.; Alexandrova, L.; Kurova, V. S.; Fischer, A.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1626.
- (5) Lagadec, R. L.; Alexandrova, L.; Estevez, H.; Pfeffer, M.; Laurinavicius, V.; Razumiene; Ryabov, A. D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2735.
- (6) Gaidon, C.; Jeannequin, P.; Bischoff, P.; Pfeffer, M.; Sirlin, C.; Loeffler, J. P. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **2005**, *315*, 1403.
- (7) Leyva, L.; Sirlin, C.; Rubio, L.; Franco, C.; Lagadec, R. L.; Spencer, J.; Bischoff, P.; Gaidon, C.; Loeffler, J. P.; Pfeffer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3055.
- (8) Leyva, L.; Malek, F.; Benzina, S.; Denis, J. M.; Gueulette, J.; Dufour, P.; Gaidon, C.; Loeffler, J. P.; Sirlin, C.; Pfeffer, M.; Bischoff, P. *Lett. Drug Des. Discov.*, **2008**, *5*, 1.
- (9) Meng, X.; Leyva, M. L.; Jenny, M.; Gross, I.; Benosman, S.; Fricker, B.; Harlepp, S.; Hebraud, P.; Boos, A.; Wlosik, P.; Bischoff, P.; Sirlin, C.; Pfeffer, M.; Loeffler, J. P.; Gaidon, C. *Cancer Res.*, **2009**, *69*, 5458.
- (11) Zhang, Q. F.; Cheung, K. M.; Williams, I. D.; Leung, W. H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4780.
- (12) Bonnet, S.; van Lenthe, J. H.; Siegler, M. A.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. K. *Organometallics.*, **2009**, *28*, 2325.
- (13) Bennett, M. A.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 233.
- (14) *ADF2003.01* ed.; SCM, Ed.; Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam: The Netherlands, 2003.
- (15) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (16) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- (17) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- (18) Becker, E.; Kirchner, K.; Mereiter, K. *Acta Crystallogr.*, **2009**, *E65*, m631.
- (19) Kundig, E. P.; Monnier, F. R. *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 901.
- (20) Djukic, J.-P.; Rose-Munch, F.; Rose, E.; Vaissermann, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1295.

- (21) Hunter, A. D.; Shilliday, L.; Furey, W. S.; Zaworotko, M. J. *Organometallics.*, **1992**, *11*, 1550.
- (22) Hunter, A. D.; Mozol, V.; Tsai, S. D. *Organometallics.*, **1992**, *11*, 2251.
- (23) Suresh, C. H.; Koga, N.; Gadre, S. R. *Organometallics.*, **2000**, *19*, 3008.
- (24) Wiberg, K. A. *Tetrahedron.*, **1968**, *24*, 1083.
- (25) Mayer, I. *Theor. Chim. Acta (Berlin).*, **1985**, *67*, 315.
- (26) Weinhold, F.; Landis, C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press, **2005**.
- (27) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7211.
- (28) Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9352.
- (29) Frenking, G.; Frohlich, N. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 717.
- (30) Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta.*, **1977**, *46*, 1.
- (31) Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 294.
- (32) Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.*, **1976**, *10*, 325.
- (33) Braga, D.; Cojazzi, G.; Abati, A.; Maini, L.; Polito, M.; Scaccianoce, L.; Grepioni, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3969.
- (34) Beck, U.; Hummel, W.; Burgi, H.-B.; Ludi, A. *Organometallics.*, **1987**, *6*, 20.

Résultats et discussions

Chapitre CII

**Synthèse de complexes cationiques iridacycliques à chiralité planaire par π -
coordination facio-sélective de fragments métalliques cationiques**

C.II.1. Introduction

La chiralité planaire est souvent introduite dans de nombreux ligands pour l'élaboration de catalyseurs dont on espère un meilleur degré d'induction asymétrique en particulier si le « plan chiral » est situé à proximité du site de l'évènement catalytique.^[1] Cette hypothèse repose sur le déséquilibre stéréoelectronique causé par le plan chiral qui doit pouvoir induire des cours stéréochimiques spécifiques pour les réactions élémentaires se déroulant sur le site de l'évènement catalytique, le plus souvent un métal. Parce que les métallacycles^[2] sont connus pour une multitude de fonctionnalités,^[3] leurs analogues à chiralité planaire ont stimulé une large gamme d'études visant à la préparation de complexes énantiopurs. La bibliographie^[4] recèle une grande variété de complexes métallacycliques à chiralité planaire dont 80 % sont des palladacycles carré plan (*SP-4*)^[5] et une minorité de métallacycles à chiralité planaire où le métal chélaté est un site stéréogène ou prochiral octaédrique (*OC-6*)^[6] ou pseudo-tétraédrique (*pseudo-T-4*).^[7]

Le défi pour les métallacycles *OC-6* et *pseudo-T-4*, est de mettre en place une nouvelle approche de la synthèse de complexes analogues à chiralité planaire cationiques par une voie stéréocontrôlée afin de fournir des composés qui pourraient ouvrir de nouveaux horizons en terme d'applications à la catalyse de réactions organiques. L'enrichissement énantiomérique de ces composés plans chiraux est le problème concurrent qui peut être réglé par la résolution asymétrique en utilisant divers anions chiraux comme le TRISPHAT.^[8]

Cependant la question qui se pose est: comment les métallacycles cationiques racémiques à chiralité planaire peuvent être réalisés stéréospécifiquement par une réaction de π -coordination d'un précurseur métallacyclique prochiral planaire (jouant le rôle d'une base de Lewis) avec un acide Lewis pauvre en électrons (Schéma 1) ? La réponse à cette question réside dans l'ajustement des interactions électroniques covalentes ou non covalente.^[9]

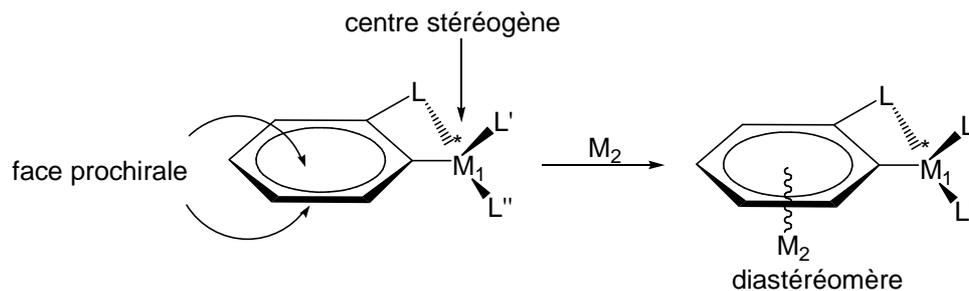


Schéma 1. La discrimination faciale peut naître l'asymétrie des propriétés électroniques des ligands autour de M_1

Dans ce chapitre nous présentons nos études sur la π -coordination de prototypes d'iridacycles à géométrie pseudo- T_4 contenant un centre stéréogène formel sur l'atome d'iridium par $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{acetone})_3]^{2+}$ et $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$. La charge est engendrée par le fragment métallique entrant; elle influence, comme nous le montrons plus loin, la stéréospécificité faciale du processus π -coordination. Celle-ci est favorisée par les effets électro-donneurs de substituants du ligand chélatant comme NMe_2 . Ce dernier subit des restrictions inhabituelles à la rotation après la π -coordination du fragment métallique cationique, ce qui génère une nouvelle classe de chiralité constitutionnelle planaire et, de plus, déportée à un atome d'azote d'amine tertiaire.

C.II.2. résultats et discussions

C.II.2.1. Synthèse de complexes dicationique et monocationique d'iridacycles à chiralité planaire

Il est bien connu que l'efficacité de la synthèse des complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{tricarboxylchrome}$ par le traitement thermolytique de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ avec les différents ligands arènes dépend directement de la nature de substituant sur l'arène.^[10] Les substituants électro-donneurs inductif ou mésomère promeuvent la π -coordination du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$, tandis que les groupes électro-attracteurs défavorisent la π -coordination. Ces règles peuvent être appliquées

à toutes les réactions de type π -coordination dans lesquelles un fragment métallique présentant une déficience en électrons peut être lié à un arène riche en électrons à travers de son système- π .^[11] Nous avons montré dans le chapitre précédant que ces conditions électroniques sont cruciales pour la synthèse d'un complexe triscationique ruthénacycle à chiralité planaire^[12] elles ont une influence sur la π -coordination du fragment $[(\eta^6\text{-benzène})\text{Ru}]^{2+}$ au ruthénacycle. A la lumière de ce résultat, nous avons engagé une étude systématique de la synthèse de nouveaux composés iridacycliques à chiralité planaire. Nous sommes partis de l'hypothèse que d'autres fragments métalliques cationiques ($\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$, Cp^*Ru^+) pourraient coordiner un fragment aryle riche en électrons d'un composé cyclométallé.

Les composés iridacycliques prototypes **8a-8d** ont été obtenus par la cycloiridation de 2-arylpyridines (Schéma 2) avec le dimère d'iridium(III) $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$ ^[13] selon la méthode de Davies *et al.*^[14] Il s'agit d'une cycloméallation par activation de liaison C-H en présence d'une base faible, l'acétate de sodium, dans le dichlorométhane à température ambiante pendant une nuit (Schéma 3).

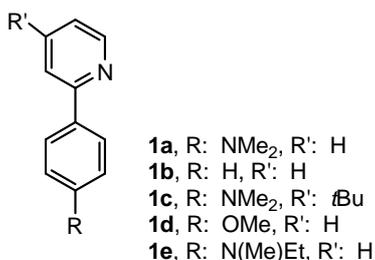


Schéma 2. Ligands 2-aryle-pyridines

Ces iridacycles (Schéma 3) sont des composés chiraux possédant un centre stéréogène sur l'atome d'iridium chélaté localisé au centre d'un quasi-tétraèdre, en considérant le ligand pentaméthylecyclopentadiényle (Cp^*) en tant que ligand monodente coordonné à l'atome métallique central. Dans ces complexes, le ligand halogénure et le ligand encombrant Cp^* font partie de la sphère de coordination d'un centre métallique d'iridium(III) pseudo-*T*₄ ainsi que les groupements aryle et la pyridyle du chélate [C, N].

Résultats et discussions

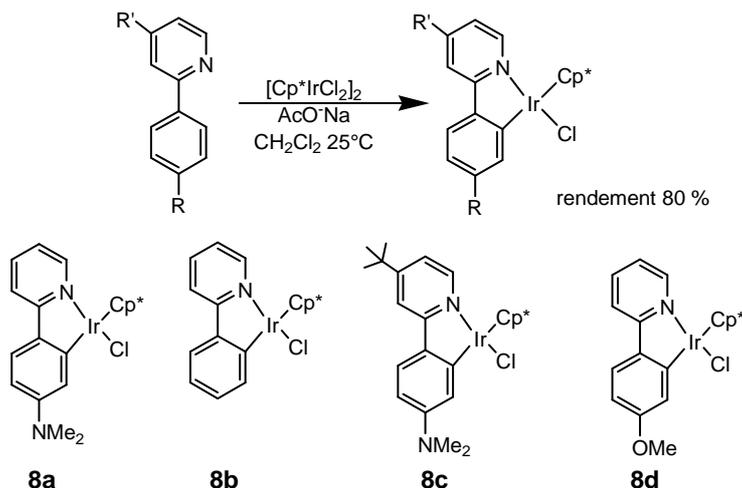


Schéma 3. Structure des iridacycles

La stratégie de synthèse stéréospécifique de complexes cationiques iridacycliques à chiralité planaire consiste à utiliser les iridacycles (considérés comme des ligands prochiraux plans) chiraux pseudo-*T*-4. Les ligands autour du métal chélaté sont ainsi différenciés électroniquement (+ δ , - δ) ce qui permet d'obtenir la π -coordination de $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$ et Cp^*Ru^+ stéréospécifiquement sur la partie aryle riche en électrons du métallacycle. Les cations $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$ et Cp^*Ru^+ sont préparés selon la bibliographie, le premier a été obtenu sous forme $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{acétone})_3]^{2+}$ par le traitement du dimère d'iridium (III) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ avec l'hexafluorophosphate d'argent (AgPF_6) dans l'acétone.^[15]

Le fragment cationique du ruthénium a été obtenu sous forme $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{acétonitrile})_3]^+$ par le traitement du dimère de ruthénium(III) $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2]_2$ avec l'hexafluorophosphate de potassium (KPF_6) en présence de zinc métallique dans l'acétonitrile.^[16]

Les réactions des iridacycles **8a**, **8b**, et **8d** avec la solution de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{acétone})_3](\text{PF}_6)_2$ nouvellement préparée ont été exécutées dans l'acétone à température ambiante pendant 24 h. Dans ces conditions, le composé **8b** est resté intacte en raison peut être de l'absence d'un groupement électro-donneur permettant d'enrichir la densité électronique de la partie aryle du composé cyclométallé où la π -coordination aurait du avoir lieu. En revanche, les composés **8a** et **8d** ont été convertis en produits uniques, les composés **9a** et **9d** avec des rendements

Résultats et discussions

respectifs de 78 % et 20 %. (Schéma 4). Le temps requis pour une conversion complète peut être réduit à 15 minutes pour la réaction du composé **8a** avec $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{acétone})_3](\text{PF}_6)_2$ si elle est effectuée en concentration faible de réactifs dans l'acétone.

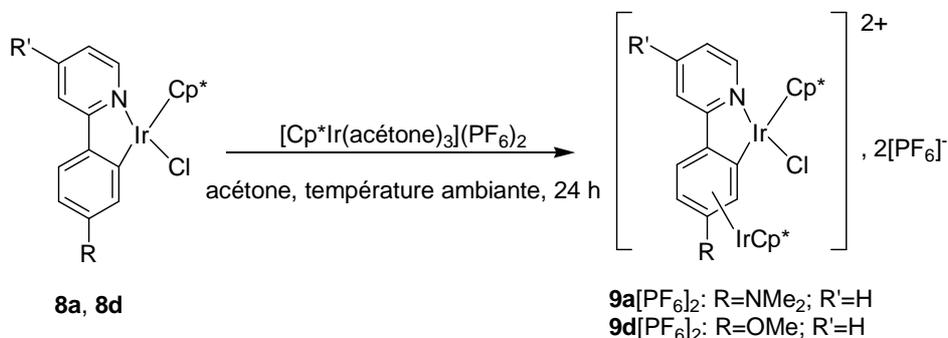


Schéma 4

La réaction des iridacycles **8a-8c** avec le complexe $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{acétonitrile})_3](\text{PF}_6)$ a été réalisée dans le tétrahydrofurane (THF) à température ambiante pendant 24 h. Elle a conduit également à des composés uniques **10a-10c** $[\text{PF}_6]$ avec des rendements respectifs de 75, 75 et 30 % (Schéma 5). Cependant, nous avons observé qu'une conversion d'environ 80 % lors de la préparation du complexe **10a** pouvait être obtenue approximativement en 7 h.

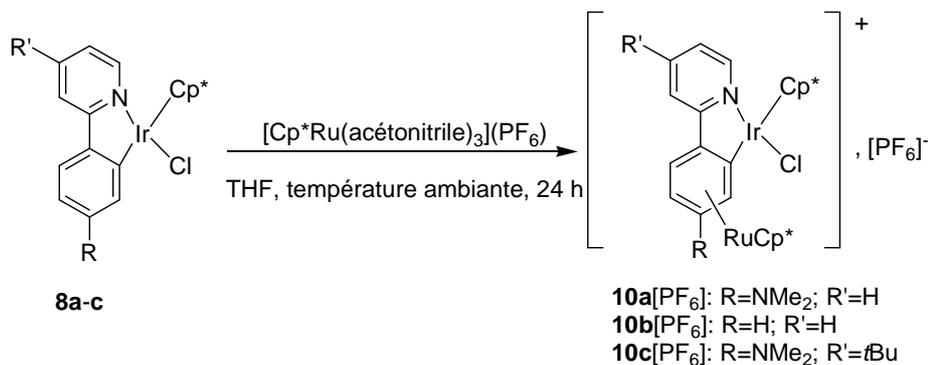


Schéma 5

Dans un but de comparaison, nous avons également engagé la synthèse des complexes neutres iridacycliques à chiralité planaire **11a** et **11b** contenant l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$, par la cycloiridation de ligands **1f** et **1g** (Schéma 6a). Ces réactions ont fourni les composés **11a** et **11b** avec 75 % et 70 % de rendement respectif. Les deux ligands **1f** et **1g** ont été obtenus par la thermolyse de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ avec les ligands respectifs **1a** et **1c** dans un mélange *n*-dibutylether/tétrahydrofurane

(90/10) pendant trois jours. Ces ligands ont été isolés avec un rendement d'environ 75 % après purification sur une colonne chromatographique de silice.

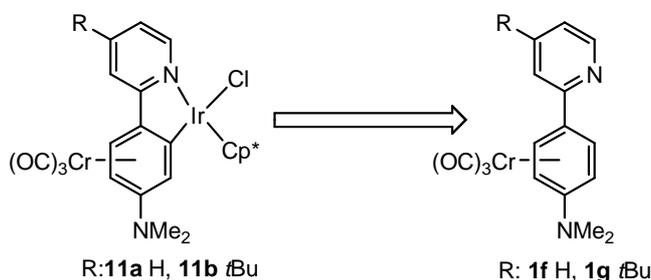


Schéma 6a

Les réactions de π -coordination d'entités cationiques et neutres telles que $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$, Cp^*Ru^+ et $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se sont révélées faciles, efficaces ainsi que stéréosélectives. Les produits cationiques de cette réaction apparaissent sous forme d'isomère *endo* exclusivement (le chlore et le MCp^* sont du même côté), alors que la formation des produits neutres contenant $\text{Cr}(\text{CO})_3$ quant à eux ont révélé une stéréochimie de type *exo* le fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ étant localisé du côté opposé au ligand chlorure fixé à l'iridium. La stéréochimie *endo*, le ligand chlorure lié à l'iridium chélaté et le fragment π -coordonné sont en relation *syn* par rapport au plan moyen du chélate. Pour l'*exo*, le ligand chlorure est en position *anti* par rapport à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ainsi que le vecteur Ir-Cl est quasiment perpendiculaire au plan principal du chélate. (Schéma 6b).

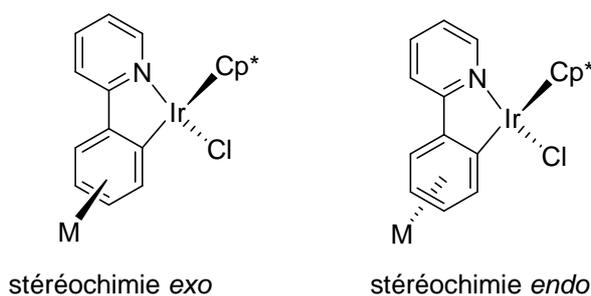


Schéma 6b

Alternativement à la cycloiridation, le complexe **11a** a été synthétisé par la réaction quantitative d'échange de ligand entre le complexe (η^6 -naphthalène)tricarbonylchrome^[17] et l'iridacycle **8a**. Le (η^6 -naphthalène)tricarbonylchrome^[17b] est bien connu pour sa capacité à

promouvoir des réarrangements haptotropiques et pour sa labilité, il est utilisé dans la préparation de nombreux complexes (η^6 -arène)tricarbonylchrome ^[17c] qui ne sont pas accessibles par la méthode conventionnelle de thermolyse de Cr(CO)₆. Le transfert de l'entité tricarbonylchrome peut se faire à température ambiante en présence de THF, en formant des espèces solvatées de type (thf)_n(η^{6-2n} -naphtalène)Cr(CO)₃ (avec 1 ≤ n ≤ 3) qui peuvent ensuite réagir avec **8a**. ^[17d] La sélectivité faciale de cette réaction qui est toujours en faveur de l'isomère *exo*, en constitue l'une des caractéristiques principales. ^[17e] Le problème de cette réaction est la sensibilité du réactif naphtalène tricarbonylchrome qui s'oxyde rapidement en présence d'oxygène et d'humidité, qui impose une atmosphère rigoureusement anaérobie. La stéréochimie relative de chacun de certains de ces complexes cationiques et neutres a été établie par l'analyse de diffraction des rayons-X.

C.II.2.2. Analyse structurale et propriétés spectroscopiques

La figure 1 montre les diagrammes ORTEP des structures associées aux composés **1g**, **8a**, **9a**[PF₆]₂, **10a**[PF₆], **10c**[PF₆] et **11b** ; l'acquisition et l'affinement des données pour ces structures sont indiqués dans le tableau 2. Les stéréochimies *endo* et *exo* pour les complexes cationiques et neutres sont confirmées selon l'analyse de diffraction des rayons-X. Les structures des composés **1g**, **8a**, **9a**[PF₆]₂, **10a**[PF₆], **10c**[PF₆] et **11b** ont confirmé que la liaison C_{Ar}-NMe₂ est très sensible à la nature de l'atome métallique π -coordonné. Cette distance interatomique est raccourcie légèrement (de 0.01 Å) lors de la π -coordination des fragments Cr(CO)₃ et [Cp**Ru*]⁺ à l'iridacycle (en supposant que le groupement *t*Bu a une faible influence sur le fragment pyridyle), alors que la π -coordination du fragment [Cp**Ir*]²⁺ provoque une "contraction" d'environ 0.05 Å. Dans les composés **10a**, **10c** et **11b**, le groupement NMe₂ n'est pas parfaitement planaire mais légèrement pyramidal avec l'atome d'azote se situant à environ 0.11 Å au dessus du plan moyen défini par l'atome C_{ipso}, l'atome

d'azote et les deux atomes de carbone de groupes méthyle. La distance interatomique Ir-Cl (d_{Cl} , Tableau 1, Schéma 7) est également sensible aux changements électroniques qui ont lieu lors la π -coordination du fragment métallique. La distance interatomique Ir-Cl du complexe **8a** (2.4122(6) Å) est raccourcie significativement dans les complexes **11b**, **10a**[PF₆], **10c**[PF₆] et **9a**[PF₆]₂ (tableau 1). Des effets similaires sont observés pour la liaison C_{Ar}-Ir qui est considérablement raccourcie en allant du composé **8a** aux composés **11b**, **10c**[PF₆] et **9a**[PF₆]₂ (tableau 1). L'ensemble de ces changements structuraux sont liés au caractère électro-accepteur du fragment métallique π -coordonné

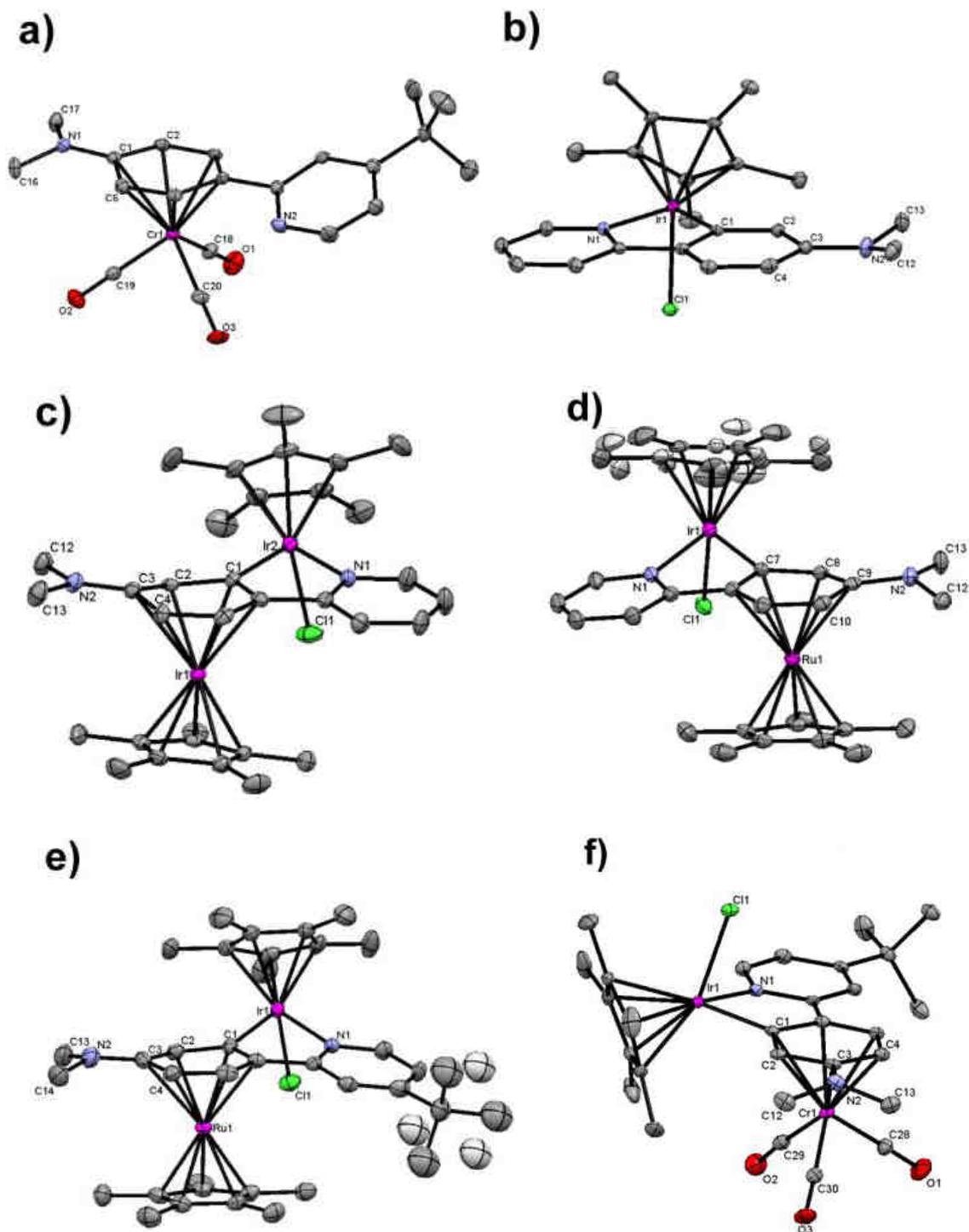


Figure 1. Diagrammes ORTEP des composés **1g** (a), **8a** (b), **9a**[PF₆]₂ (c) ; **10a**[PF₆] (d), les ellipsoïdes gris-clair indiquent les positions possibles pour les atomes de carbone du ligand Cp* à la suite de désordre positionnel d'environ 50 % ; **10c**[PF₆](e), les ellipsoïdes gris-clair indiquent les positions possibles pour les atomes de carbone du groupement *t*Bu à la suite de désordre positionnel d'environ 50 % ; **11b** (f) ; les atomes d'hydrogènes les contre anions et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté.

Résultats et discussions

Tableau 1. Certains paramètres géométriques, ^[a] distances interatomiques [Å] et angles [°] pour les composés **1g**, **8a**, **9a**[PF₆]₂, **10a**[PF₆], **10c**[PF₆] et **11b**.

composé	d_{Cl}	d_N	d_{ipso}	d_M	α	β
1g	-	1.355(5)	-	2.365(4)	116.2(4)	-
8a	2.4122(6)	1.379(5)	2.037(3)	-	118.0(3)	77.94(12)
9a [PF ₆] ₂	2.373(2)	1.326(7)	2.021(6)	2.444(5)	114.6(5)	78.7(2)
10a [PF ₆]	2.387(5)	1.378(4)	2.058(3)	2.325(3)	117.5(3)	77.7(1)
10c [PF ₆]	2.392(2)	1.35(1)	2.087(5)	2.338(7)	115.1(6)	77.9(2)
11b	2.402(1)	1.366(6)	2.046(4)	2.359(5)	117.2(4)	78.1(2)

[a] : Les paramètres géométriques sont définis dans le schéma 7

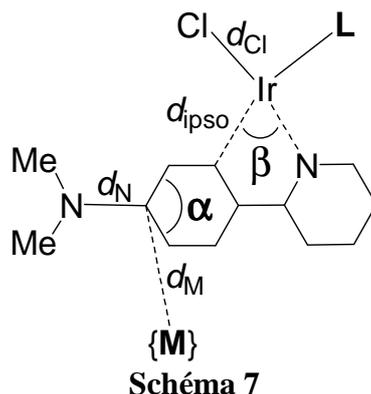


Tableau 2. Les paramètres d'acquisition et de raffinement de la diffraction des rayons-X des composés **1g**, **8a**, **9a**[PF₆]₂, **9e**[PF₆]₂, **10a**[PF₆], **10c**[PF₆], **11b** et **[12a•OH₂][PF₆]₃**

compound	1g	8a	9a [PF ₆] ₂	9e [PF ₆] ₂
formula	C ₂₀ H ₂₂ CrN ₂ O ₃ .CH ₂ Cl ₂	C ₂₃ H ₂₈ ClIrN ₂	C ₃₃ H ₄₃ ClIr ₂ N ₂ .C ₃ H ₆ O.2(F ₆ P)	C ₃₄ H ₄₅ ClIr ₂ N ₂ .C ₃ H ₆ O.2(F ₆ P)
formula weight	475.32	560.12	1235.56	1249.59
cryst. habit, color	Orange plate	Yellow block	Orange needle	Yellow plate
cryst. dim. (mm)	0.22×0.06×0.03	0.38×0.30×0.20	0.28×0.12×0.10	0.40×0.08×0.01
cryst. syst.	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.822(1)	16.5371 (6)	13.019(1)	13.079(1)
<i>b</i> (Å)	7.533(1)	7.5131 (3)	20.090(1)	20.186(1)
<i>c</i> (Å)	14.900(1)	20.9885 (6)	17.132(1)	17.124(1)
α (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (deg)	90.094(1)	128.903 (2)	108.824(1)	109.316(1)
γ (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1102.4(2)	2029.35 (12)	4241.2(5)	4266.5(5)
<i>Z</i>	2	4	4	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.432	1.833	1.935	1.945
<i>F</i> (000)	492	1096	2384	2416
<i>T</i> (K)	150.0(1)	173.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
θ_{max} (deg)	27.48	32.06	30.02	27.48
<i>h, k, l</i> range	-12 12 ; -9 9 ; -16 19	-24 20 ; -10 11 ; -30 31	-15 18 ; -24 28 ; -24 22	-14 16 ; -25 26 ; -22 21
measd refns	9982	20707	30593	30821
indpt refns, refns with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9982, 4348	7014, 6324	12327, 8865	9657, 8232
params	267	251	519	528
<i>R</i> _{int}	0.0449	0.017	0.0464	0.0458
<i>R</i> ₁	0.0589	0.023	0.0440	0.0484
w <i>R</i> ₂	0.1166	0.052	0.1312	0.1224
χ (Flack)	0.06(3)			
GoF	1.094	1.136	0.990	1.056

Suite Tableau 2

compound	10a [PF ₆]	10c [PF ₆]	11b	[12a•OH₂] [PF ₆] ₃
formula	C ₃₃ H ₄₃ ClIrN ₂ Ru, F ₆ P	2(C ₃₇ H ₅₁ ClIrN ₂ Ru), F ₆ P	C ₃₀ H ₃₆ ClCrIrN ₂ O ₃ , C ₃ H ₆ O	C ₃₃ H ₄₃ Ir ₂ N ₂ O ₂ , 2(C ₃ H ₆ O), 3(F ₆ P)
formula weight	941.38	2152.91	810.34	1508.29
cryst. habit, color	Orange plate	Yellow block	Orange needle	Yellow block
cryst. dim. (mm)	0.24×0.18×0.12	0.18×0.14×0.12	0.34×0.04×0.02	0.30×0.16×0.16
cryst. syst.	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /c	Pba2	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a (Å)	8.671(1)	18.995(1)	10.649(1)	10.805(1)
b (Å)	13.989(1)	19.887(1)	15.812(1)	23.863(1)
c (Å)	28.862(1)	12.638(1)	21.131(1)	21.248(1)
α (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (deg)	105.194(2)	90.00	107.397(3)	93.916(1)
γ (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	3378.5(5)	4774.0(5)	3395.3(4)	5465.8(6)
Z	4	2	4	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.851	1.498	1.585	1.833
F (000)	1848	2150	1616	2952
T (K)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
θ _{max} (deg)	30.02	30.03	29.95	27.48
h, k, l range	-12 12 ; -19 18 ; -31 40	-24 26 ; -28 20 ; -16 17	-12 14 ; -22 20 ; -24 29	-14 13 ; -30 30 ; -27 20
measd refns	29565	41776	26792	38423
indpt refns, refns with I > 2σ(I)	9531, 7714	13510, 12138	9667, 6935	11868, 10972
params	454	428	391	694
R _{int}	0.0298	0.0358	0.0494	0.0391
R ₁	0.0314	0.0442	0.0495	0.0510
wR ₂	0.0704	0.1241	0.0624	0.1157
χ (Flack)		0.034(6)		
GoF	1.023	1.062	1.127	1.126

Une autre caractéristique intéressante des structures des composés **1g**, **9a**[PF₆]₂, **10a**[PF₆], **10c**[PF₆] et **11b** est la distorsion du mode de liaison hexahapto des fragments métalliques π-coordinés: induisant une plus longue distance interatomique entre le métal (Ir, Ru, Cr) et les atomes de carbones d'arène plus précisément le carbone contenant le groupement NMe₂ (*d*_M; Schéma 7, Tableau 1). Ce phénomène est déjà connu pour les complexes (η⁶-arène)tricarbonylchrome. Hunter *et al.* [18] ont interprété ce phénomène comme la conséquence des interactions électroniques répulsives entre le métal et les électrons du doublet libre localisé sur l'atome d'azote du substituant NMe₂.

Ces interactions induisent un repliement significatif du cycle aromatique dans certains cas extrêmes. Gardre *et al.* [19] ont établi plus tard une corrélation linéaire entre les distorsions structurelles et les propriétés électroniques du substituant sur l'arène. Des études théoriques supplémentaires en utilisant les calculs DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) ont appuyé cette affirmation.

La spectroscopie RMN ¹H nous fourni des informations complémentaires intéressantes à celles obtenues par l'analyse de diffraction des rayons-X. Les groupes méthyles du substituant NMe₂ dans le composé **9a**[PF₆]₂ sont diastéréotopiques, leur signaux n'apparaissent pas sous

forme d'un singulet unique mais plutôt sous forme deux singulets distincts. Ces groupes méthyles résonnent sous la forme d'un singulet unique dans les composés **10a-c**[PF₆] et **11a-b** et le refroidissement de ces derniers à -70 °C n'entraîne qu'un léger élargissement de ce singulet. L'origine la plus probable de cette observation RMN ¹H peut être attribuée au caractère électro-attracteur fort du fragment [Cp*Ir]²⁺ attirant la densité électronique de l'arène lié au groupe NMe₂ provoquant ainsi une rotation ralentie de ce groupe dans l'échelle de temps des spectromètres utilisés (300 à 500 MHz). Le caractère électro-attracteur des fragments [Cp*Ru]⁺ et Cr(CO)₃ n'est pas assez fort pour induire un empêchement à la rotation du groupe NMe₂ de la même ampleur. D'après la bibliographie, les complexes de (η^6 -*N,N*-diméthylaniline)tricarbonylchrome ^[20] à chiralité planaire affichant une diastéréotopie pour les groupes méthyle sont rares. ^[21]

Le spectre RMN ¹H (CD₂Cl₂) du composé **9a**[PF₆]₂ dénote deux singulets distincts à $\delta = 3.59$ et 3.46 ppm ($\Delta\delta = 0.15$ ppm) qui peuvent être affectés aux groupes méthyles du substituant NMe₂. La séparation $\Delta\delta$ (Figure 2) de ces deux singulets ainsi que de certains signaux aromatiques dépend de la nature des contre-anions en solution, en effet le complexe **9a**[ClO₄]₂ (qui a été synthétisé par la même méthode de **9a**[PF₆]₂) dénote deux singulets avec $\Delta\delta$ (CD₂Cl₂) = 0.21 ppm. L'addition d'un excès de NaBPh₄ à la solution comprenant le composé **9a**[PF₆]₂ dans CD₂Cl₂ entraîne une diminution de la valeur de séparation ($\Delta\delta$) à 0.06 ppm. Le changement de $\Delta\delta$ est lié à l'intimité de la paire d'ion formée entre le cation (**9a**²⁺) et l'anion (X⁻).

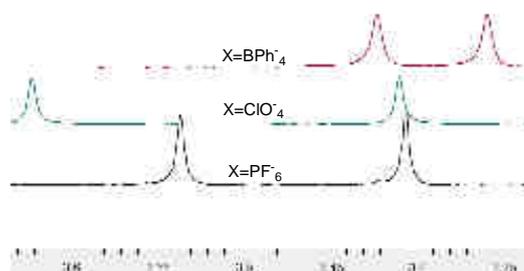


Figure 2. Spectre RMN ¹H (CD₂Cl₂) de la partie NMe₂ du composé **9a**[X]₂

Les données RMN ^1H pour les composés **11a-b** présentent les signaux typiques de complexes $(\eta^6\text{-arène})\text{tricarboxylchrome}$ entre 5 et 6 ppm. Les signaux des protons aréniques de composés **10a-c** sont blindés et apparaissent entre 5.5 et 7.5 ppm. Et enfin les protons d'arènes dans les composés **9a**[PF₆]₂ et **9d**[PF₆]₂ se déplacent vers des champs plus bas par rapport aux ligands libres. Les signaux de la partie pyridyle dans tous les composés apparaissent entre 7 et 9 ppm. Les spectres IR à l'état solide des composés **11a-b** montrent deux bandes de vibration A1 et E larges pour les carbonyles à 1917 et 1829 cm⁻¹. Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées dans le cas de **1f-g** (A1 1936 cm⁻¹, E 1840 cm⁻¹ à l'état solide). Cette diminution peut s'expliquer par l'effet électro-donneur remarquable du chélate Cp*IrCl. [32]

C.II.2.3. Analyse de la liaison et de la structure par le calcul théorique (DFT)

Les méthodes DFT ont été utilisées pour effectuer une étude énergétique de la π -coordination du fragment métallique [Cp*Ir]²⁺. Le but de cette étude était de comprendre le rôle d'un groupement donneur dans la réaction de π -coordination d'un fragment métallique positif ou neutre à un arène. Cette étude a été réalisée avec des modèles placés en phase gazeuse, par l'utilisation des modèles optimisés des structures fictives **9a**²⁺, *endo-IXa*_{Cp*²⁺}; **9b**²⁺, *endo-IXb*_{Cp*²⁺}; **9d**²⁺, *endo-IXd*_{Cp*²⁺} (Figure 3a).

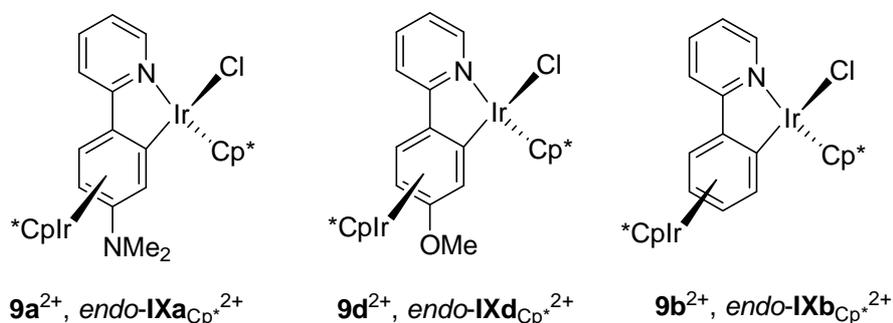


Figure 3a

Résultats et discussions

Le tableau 3 ci-dessous présente les principales caractéristiques géométriques des modèles discutés dans ce chapitre.

Tableau 3. Sélection de paramètres géométriques: les distances interatomiques (Å) et angles (°) (étant défini dans le schéma 7) sélectionnés pour les géométries calculées de modèles:

Model	Method	d_{Cl}	d_N	d_{psO}	d_M	α	β
VIIIa _{Cp}	[a]	2.401	1.387	2.025	-	118.4	78.6
VIIIa _{Cp}	[b]	2.395	1.385	2.019	-	118.4	78.7
VIIIa _{Cp*}	[c]	2.404	1.382	2.018	-	118.4	78.3
endo- IXb _{Cp*} ²⁺	[c]	2.401	-	1.962	2.238	119.8*	78.5
endo- IXa _{Cp*} ²⁺	[c]	2.404	1.343	1.975	2.472	114.1	78.5
endo- IXa _{Cp*} ²⁺	[d]	2.420	1.337	1.989	2.476	114.1	78.3
endo- IXa _{Cp} ²⁺	[a]	2.388	1.335	1.985	2.524	112.2	79.0
endo- IXa _{Cp} ²⁺	[e]	2.383	1.330	1.981	2.534	112.3	79.0
exo- IXa _{Cp} ²⁺	[a]	2.399	1.327	1.998	2.586	110.6	78.9
endo- IXd _{Cp*} ²⁺	[c]	2.420	-	1.989	2.476	114.1*	78.3
endo- Xa _{Cp} ⁺	[a]	2.398	1.371	2.018	2.387	116.1	78.7
endo- Xa _{Cp} ⁺	[e]	2.390	1.366	2.013	2.392	116.3	78.6
exo- Xa _{Cp} ⁺	[a]	2.396	1.362	2.021	2.422	115.6	78.8
exo- XIb	[a]	2.407	1.375	2.025	2.391	117.3	78.7
exo- XIb	[e]	2.398	1.370	2.021	2.381	117.5	78.8
DMA ^[f]	[a]	-	1.398	-	-	117.4	-
DMA	[g]	-	1.401	-	-	117.5	-

[a] (ZORA) B-P/AE-TZP. [b] PBE-D3/ TZP(Ir.4d) DZP(C.1s, N.1s, Cl.2p, O.1s). [c] (ZORA) PBE/AE-TZP(Ir) AE-DZP(H,C,Cl,Cl,N,O). [d] COSMO (acetone) (ZORA) PBE/AE-TZP(Ir) AE-DZP(H,C,Cl,Cl,N,O). [e] (ZORA) B-P/AE-TZP (metal) AE-DZP(H,C,Cl,Cl,N,O). [f] *N,N*-dimethylaniline. [g] TPSS / AE-TZP

L'application de l'analyse par décomposition d'énergie (EDA) de Morokuma,^[22] Ziegler *et al.*^[23] nous a permis d'extraire la composante énergétique qui est l'énergie d'interaction (ΔE_{int}) correspondante à l'énergie libérée lors de l'interaction de deux fragments préparés géométriquement c'est à dire l'iridacycle et l'entité $[Cp^*Ir]^{2+}$. La figure 3b montre

les énergies minimales de géométries à l'état singlet fondamental pour les trois modèles *endo-IXa*_{Cp*}²⁺, *endo-IXb*_{Cp*}²⁺ et *endo-IXd*_{Cp*}²⁺ et leurs valeurs associées ΔE_{int} .

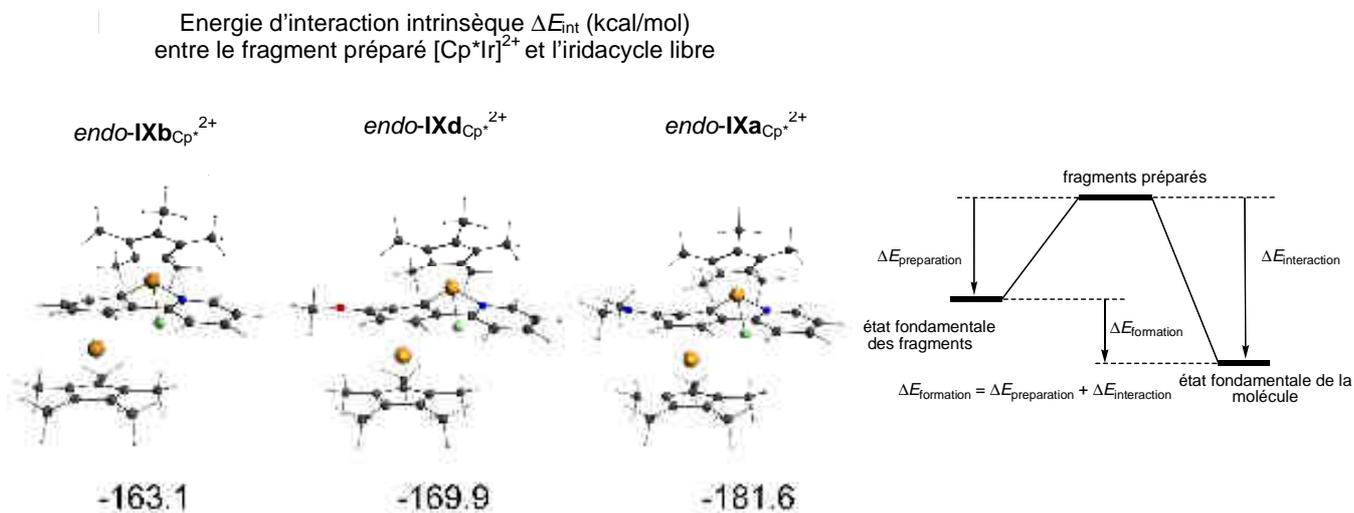


Figure 3b. A gauche, les géométries à l'état fondamental singlet de *endo-IXa*_{Cp*}²⁺, *endo-IXb*_{Cp*}²⁺ et *endo-IXd*_{Cp*}²⁺ calculées en phase gazeuse au niveau théorique (ZORA) PBE/TZP(Ir), DZP. Les atomes sont colorés comme suit: jaune Ir ; gris foncé C ; bleu foncé N ; gris clair H ; vert Cl. Les liaisons aux Cp* et les composés aryles ont été omis pour soucis de clarté. A droite, schéma générale décrivant l'analyse de partition de l'énergie

La comparaison des énergies d'interactions (ΔE_{int} qui est la somme des énergies d'interaction orbitalaire, électrostatique et répulsive de Pauli) nous montre une différence d'environ 18 kcal/mol entre les valeurs calculées pour *endo-IXa*_{Cp*}²⁺ et *endo-IXb*_{Cp*}²⁺. Ce résultat est en accord avec les données du complexe triscationique bisruthénium à chiralité planaire (voir chapitre CI) pour lequel la différence d'énergie d'interaction a été de 22 kcal/mol en faveur du métallacycle ^[12] substitué par NMe₂. La différence d'énergie entre les modèles *endo-IXb*_{Cp*}²⁺ et *endo-IXd*_{Cp*}²⁺ est de 6 kcal/mol, ce qui peut expliquer en partie le faible rendement obtenu pour le complexe *endo-9d*²⁺ substitué par un groupe méthoxy. Cette étude énergétique nous permet de comprendre que la π -coordination du fragment $[\text{Cp}^*\text{Ir}]^{2+}$ à un arène peut être possible lorsque l'arène est riche en électrons (cas du complexe *9a*²⁺) mais si la densité électronique de l'arène n'est pas suffisante cette π -coordination n'aura pas lieu (cas complexe *9b*²⁺).

Nous avons étudié le rôle central du substituant NMe₂ dans l'interaction- π entre le fragment [Cp*Ir] et la partie arénique dans le modèle **IXa**_{Cp*²⁺} par le biais de la méthode Mitoraj–Michalak–Ziegler ^[24] ETS-NOCV. En principe ce schéma d'analyse est capable de fournir une décomposition fine ^[24b] des différentes composantes (σ , π , orbitales de type δ) d'une interaction liante entre deux fragments considérés par le biais de l'étude des densités de déformations associées ($\Delta\rho_{\text{orb}}$) à l'établissement des interactions liantes. La figure 4 nous montre les densités de déformation principales correspondant aux plus fortes énergies d'interaction orbitalaire ayant un certain caractère σ (NOCV1-3, donation d'électrons vers le métal π -coordoné) et π (NOCV 4, rétro-donation d'électrons à partir du métal π -coordoné)

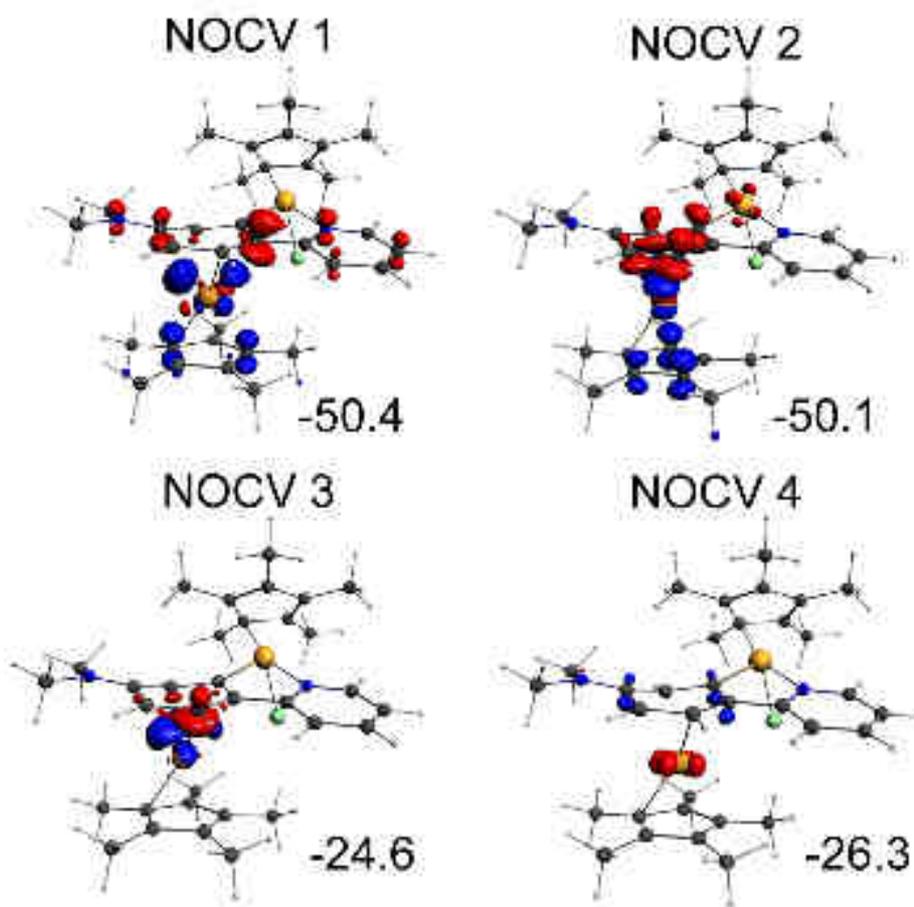


Figure 4. Les tracés densités de déformations NOCV ($\Delta\rho_{\text{orb}}$) et les énergies de stabilisation orbitalaire associées (ΔE_{orb} , en kcal/mol) pour *endo*-**IXa**_{Cp*²⁺}; les autres NOCV ont été omises par soucis de clarté. Les couleurs rouge et bleu indiquent respectivement les régions riches et pauvres en électrons, en d'autres termes, le transfert de la densité électronique lors de la formation d'une liaison s'opère de la zone rouge vers la zone bleue

Les NOCV 1 et NOCV 2 montrent que le groupe NMe₂, le centre d'iridium chélaté et le fragment pyridyle contribuent au transfert de densité électronique dans l'interaction liante entre l'arène et l'entité [Cp*Ir]²⁺ de l' *endo*-IXa_{Cp*}²⁺. Une analyse comparative a été appliquée aux modèles des composés **9a**²⁺, **10a**⁺, **10c**⁺ et **11b** dans lesquels le groupe Cp* est remplacé par Cp et le groupe *t*Bu par H pour réduire le temps de calcul. Les modèles correspondants: *endo*-IXa_{Cp}²⁺, *endo*-Xa_{Cp}⁺ et *exo*-XIa_{Cp} (Figure 5) ont été optimisés au niveau (ZORA) B-P/all-electron (AE) TZP et analysés par l'utilisation du schéma ETS-NOCV.

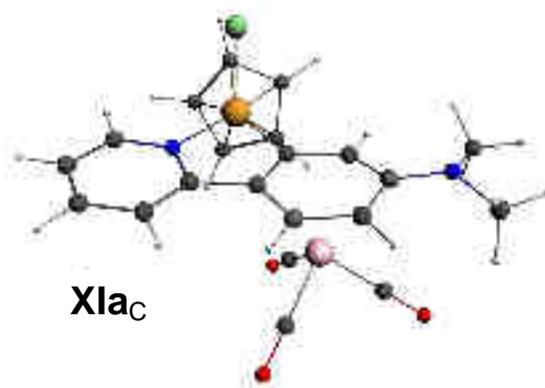


Figure 5. Géométrie à l'état fondamental singulet en phase gazeuse pour *exo*-XIa_{Cp} calculé au niveau B-P/AE-TZP. Les atomes sont colorés comme les suit : jaune Ir ; gris foncé C ; bleu foncé N ; gris clair H ; vert Cl.

La figure 6 ci-dessous montre les tracés de la densité de déformation ($\Delta\rho_{\text{orb}}$) pour les NOCVs ayant les plus grandes énergies de stabilisation orbitalaire. La variation de l'encombrement stérique résultant du remplacement de Cp* par Cp augmente la stabilisation de NOCV1-2 d'environ 15 kcal/mol, tandis que les NOCV3-4 restent presque inchangés.

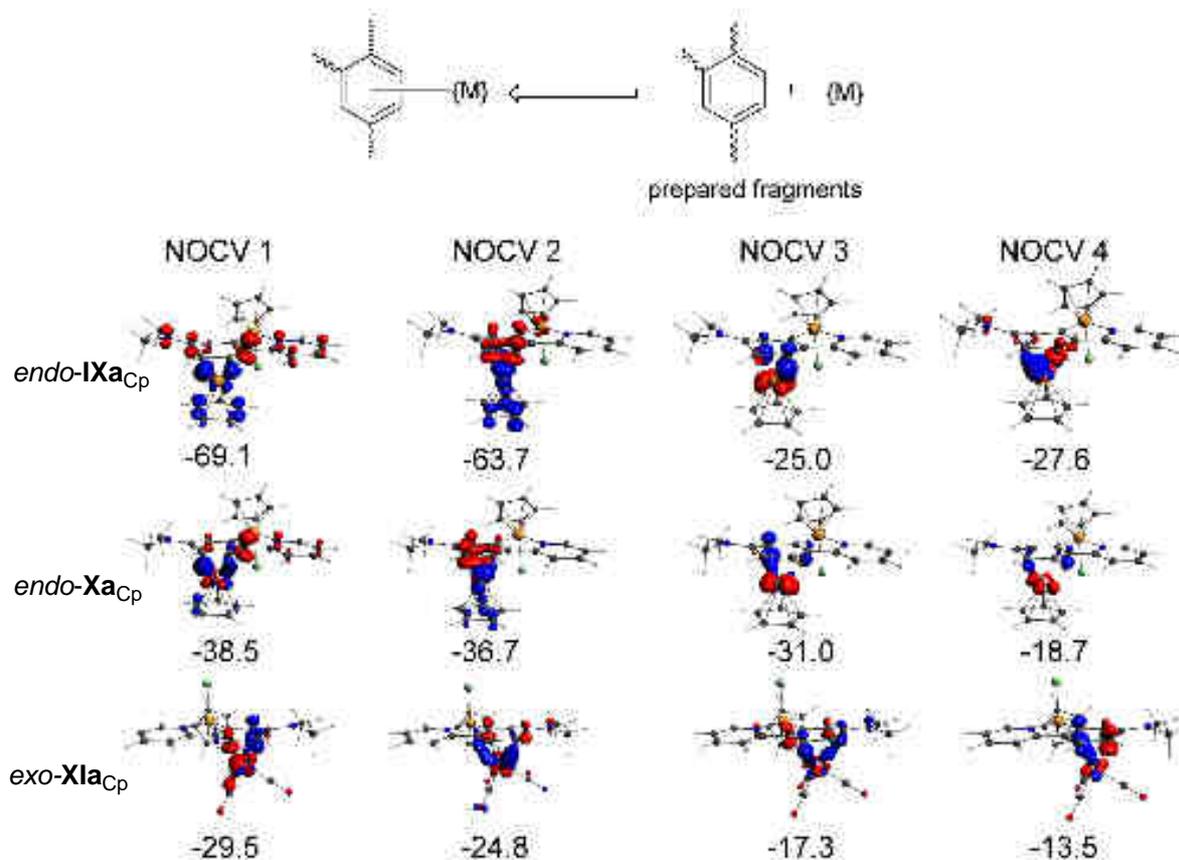


Figure 6. Les densités de déformations NOCV ($\Delta\rho_{\text{orb}}$) et les énergies de stabilisations orbitales associées pour l'interaction entre l'arène du métallacycle et le métal π -coordonné. Les autres NOCV ont été volontairement omises par soucis de clarté. Le transfert de la densité électronique lors de la formation d'une liaison va s'opérer de la zone rouge vers la zone bleue

Les énergies d'interactions ΔE_{int} ($\Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{élect}} + \Delta E_{\text{pauli}}$) entre le fragment arène du métallacycle et le métal π -coordonné pour les trois modèles ((ZORA) B-P/AE-TZP) sont : *endo-IXa*_{Cp}²⁺, -222.2 kcal/mol; *endo-Xa*_{Cp}⁺, -113.6 kcal/mol; *exo-XIa*_{Cp}, -66.3 Kcal/mol. Ces valeurs nous indiquent que la contribution orbitale est plus importante dans le cas du complexe bicationique par rapport aux autres complexes. Les tracés $\Delta\rho_{\text{orb}}$ pour les modèles *endo-Xa*_{Cp}⁺ et *exo-XIa*_{Cp} suggèrent une contribution du groupement NMe₂ beaucoup plus faible en terme de donation de densité électronique par rapport au modèle *endo-IXa*_{Cp}²⁺. L'équilibre entre le transfert de densité électronique de l'arène au métal et la rétro-donation du métal à l'arène est plus balancé que dans le système bicationique *endo-IXa*_{Cp}²⁺. Par ailleurs, le transfert de la densité électronique depuis le système π du fragment pyridyle

semble être inexistant dans le modèle *exo*-**XIa**_{Cp}. Ainsi ces résultats suggèrent que le fragment [Cp*Ir] a un effet électro-attracteur plus important que les fragments Cr(CO)₃ et [Cp*Ru]. Par conséquent nous pouvons proposer le caractère électro-attracteur [Cp*Ir] >> [Cp*Ru] > Cr(CO)₃

C.II.2.4. Origine de la stéréospecificité de la formation des complexes *endo*-**9a**²⁺ et *endo*-**10a**⁺

Nous avons isolé les composés **11a-b** sous forme d'isomères *exo* dont le ligand chlorure est situé du côté opposé à l'entité métallique Cr(CO)₃. Il y a de cela quelques années notre équipe a synthétisé des complexes analogues aux **11a-b** et a attribué l'origine de la stéréospecificité (de leur formation exclusive d'isomères *exo*) à des interactions coulombiennes répulsives entre le ligand chlorure et le fragment tricarbonylchrome^[25] (Figure 7, à droite). Ces résultats nous ont servi de point de départ dans la compréhension de la stéréospecificité observée dans le cas des complexes cationiques. Concernant la stéréospecificité (*endo*) des composés cationiques (**10a-c**⁺ et **9a**²⁺) traités dans ce chapitre; de manière intuitive, sous contrôle thermodynamique, une poche moléculaire de faible densité de charge, encapsulant un ligand chlorure portant une densité de charge forte, devrait être plus stable qu'une stéréochimie alternative, dans laquelle les zones de densité de charge faible et élevée seraient séparées les unes des autres comme dans le cas hypothétique de l'isomère *exo*. Une étude théorique approfondie de la distribution des charges naturelles sur le fragment métal- π -coordiné et le ligand chlorido a été réalisée par analyse NBO^[33] (orbitale naturelle de liaison) en fournissant un support image proposé ci-dessus. Dans les deux modèles *endo*-**IXa**_{Cp}²⁺ ($q_{\pi\text{-Ir}} = +0.58$) et *endo*-**Xa**_{Cp}⁺ ($q_{\pi\text{-Ru}} = +0.29$), la charge naturelle au niveau du métal π -coordiné est significativement positive ce qui favorise la stabilisation des interactions coulombiennes attractives avec le ligand chlorure ($q_{\text{Cl}} = -0.44$) vicinal lié à l'iridium chélaté (Figure 7, à gauche).

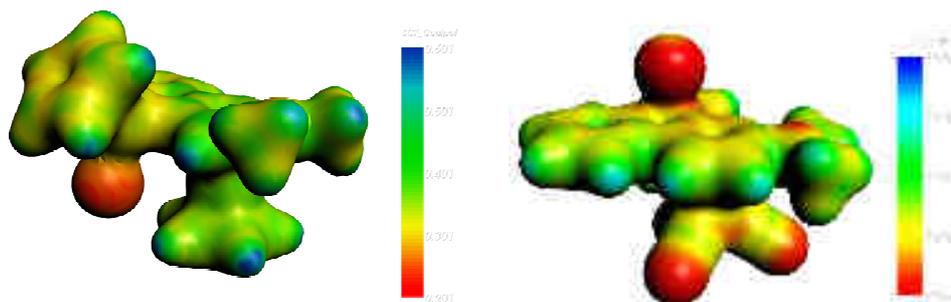


Figure 7. A gauche carte de potentiel coulombien établie sur une isosurface de densité électronique pour le modèle *endo-IXaCp*²⁺; à droite carte de potentiel coulombien établi sur une isosurface de densité électronique pour le modèle *exo-XIaCp*; La barre de couleurs donne la correspondance entre la couleur et la valeur du potentiel associé, le rouge est associée à une forte densité de charge, le bleu à une faible densité de charge

La stabilité de l'isomère *endo* peut être rationalisée en terme énergétique par la réalisation de l'analyse de partition de l'énergie pour les modèles *endo-IXaCp*²⁺ et *endo-XaCp*⁺. L'isomère *exo* des modèles [Ir,Ru] et [Ir₂] calculés en phase gazeuse au niveau théorique (ZORA) B-P/AE-TZP a été le plus élevé en énergie que l'isomère *endo* de différence respective 6.6 et 3.2 kcal/mol. L'analyse de partition d'énergie a fourni des informations supplémentaires sur les effets favorisant la formation d'isomère *endo*. Cette analyse a été réalisée sur les isomères *endo* et *exo* des modèles *IXaCp*²⁺ et *XaCp*⁺ (Figure 8) en examinant les interactions entre les cations [CpIr]²⁺ et [CpRu]⁺ et l'iridacycle **VIIIa**.

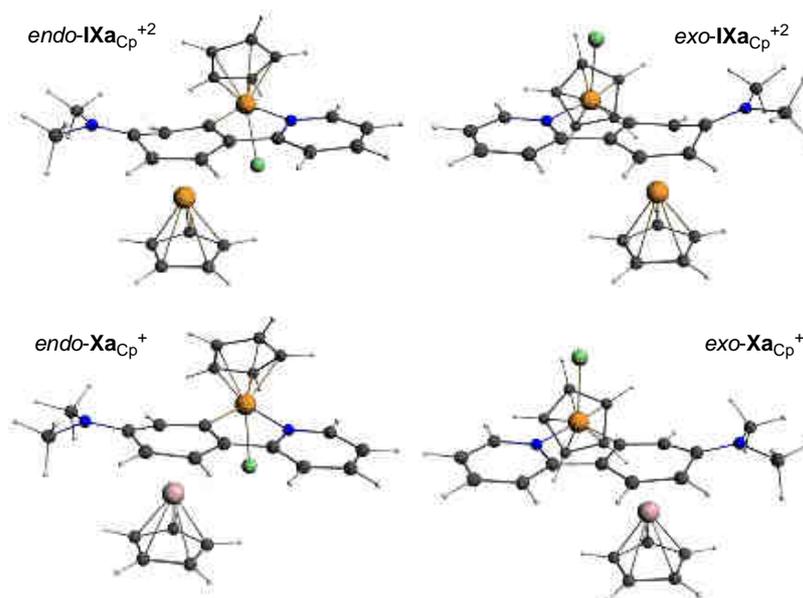


Figure 8. Les géométries à l'état fondamental singulet des modèles *endo-IXaCp*²⁺, *exo-IXaCp*²⁺, *endo-XaCp*⁺ et *exo-XaCp*⁺ calculées en phase gazeuse au niveau (ZORA) B-P/AE-TZP.

Les énergies de déformation et d'interaction sont données dans la figure 9. La différence d'énergie entre les systèmes *endo* et *exo* (d'environ 6 kcal/mol) indique des contraintes stériques plus fortes dans le système *exo*. Autrement dit, le système *exo* chlorure nécessite de changements structuraux plus importants pour accommoder le positionnement *endo* du ligand Cp lié à l'atome d'iridium par rapport au fragment métallique π -coordonné.

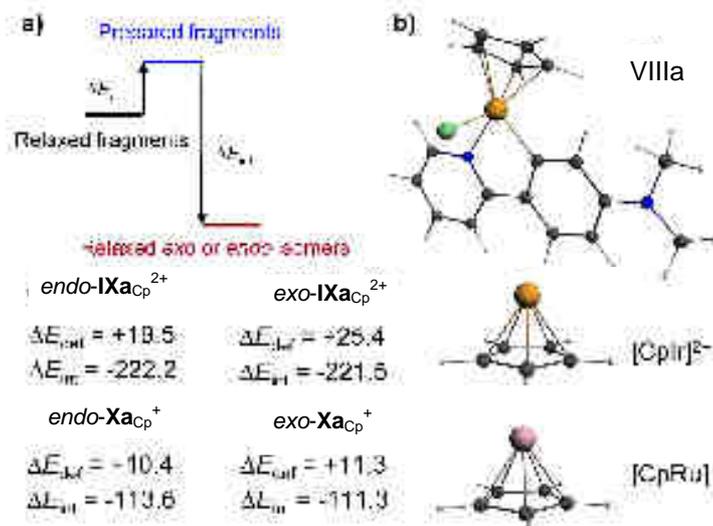


Figure 9. (a) Analyse de partition d'énergie avec les énergies d'interaction et déformation correspondantes (en kcal/mole). (b) Les géométries de fragments [CpIr]²⁺ et [CpRu]⁺ à l'état fondamental singulet optimisées au niveau théorique B-P/AE-TZP.

Par exemple la géométrie du modèle *exo-IXa*_{Cp}²⁺ est plus déformée que celle de l'isomère *endo*, l'angle α est de 110 ° et la distance interatomique d_M est plus longue d'environ 0.062 Å que l'isomère *endo*. Le remplacement du ligand Cp par Cp* montre une différence énergétique nette entre les isomères *endo* et *exo*. Pour les modèles *endo* et *exo-IXa*_{Cp*}²⁺ l'énergie de déformation pour l'interaction entre les fragments préparés **VIIIa** et [Cp*Ir]²⁺ est plus grande de 10 kcal/mol pour le système *exo* par rapport au système *endo*. Les énergies d'interaction pour ces fragments préparés sont essentiellement les mêmes dans les systèmes *endo* et *exo*. En conclusion l'origine de la stéréospécificité pour les composés cationiques peut être expliquée par l'interaction attractive entre les fragments (ligand chlorure lié à l'iridium chélaté et le métal π -coordonné) d'une part et la relaxation stérique d'autre part.

La possibilité de formation des isomères *exo* des composés soit $9a^{2+}$ ou $10a-c^+$ transitoirement au début de la réaction de π -coordination ne peut être totalement exclue. Une isomérisation *endo-exo* est envisageable selon deux voies concurrentes de π -coordination (Schéma 8). Dans un solvant polaire tel que le MeOH, la liaison Ir-Cl est dissociée à température ambiante. [26]

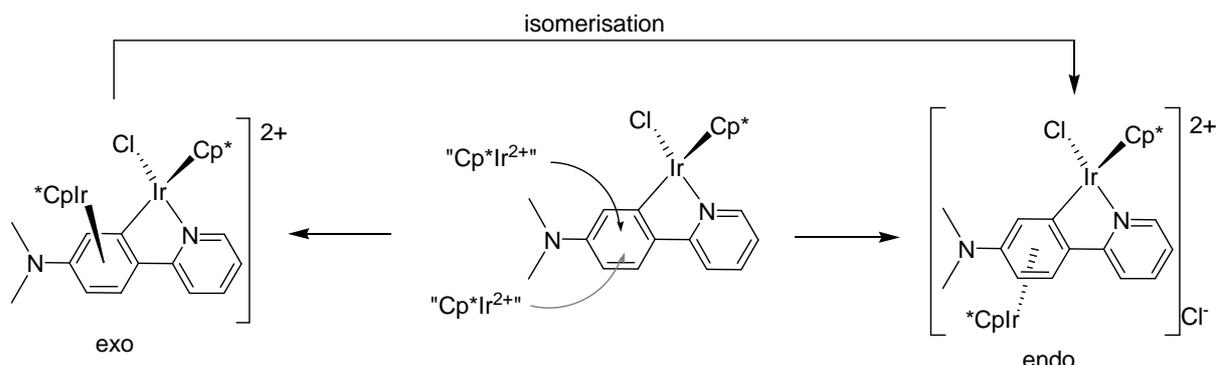


Schéma 8. Les voies possibles pour la formation de l'*endo-9a*²⁺

Afin d'évaluer la possibilité de former le complexe *exo-9a*²⁺, nous nous sommes tournés vers l'intermédiaire triscationique $12a^{3+}$ qui nous paraissait être un substrat raisonnable pour la formation du composé *exo-9a*²⁺ par une "réchloruration".

La synthèse de l'intermédiaire triscationique $12a^{3+}$ s'avère relativement aisée. Elle se réalise par l'abstraction du ligand chlorure lié à l'iridium chélaté avec $AgPF_6$ (Schéma 9) dans l'acétone anhydre. Cependant, le complexe $12a[PF_6]_3$ n'a pas pu être isolé sous forme de solide pur car ce dernier a démontré une instabilité à l'état solide.

Nous supposons que cette instabilité est liée à l'augmentation de la réactivité du centre iridium dépourvu de ligand stabilisant sur un site de coordination.

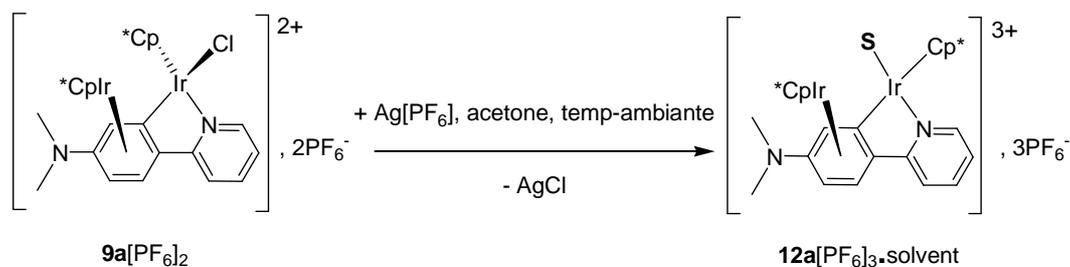


Schéma 9. Préparation du complexe triscationique $12a[PF_6]_3$

La diffusion lente d'une solution d'acétone de composé **12a**[PF₆]₃ dans le *n*-heptane à -20 °C pendant 5 mois a conduit à la structure du composé aquo [**12a**•OH₂][PF₆]₃ de la figure 10 dans laquelle une molécule d'eau est coordonnée au centre métallique d'iridium chélaté de façon *endo* par rapport au fragment Cp*Ir. La liste des données d'acquisition et d'affinement cristallographiques figure dans le tableau 2.

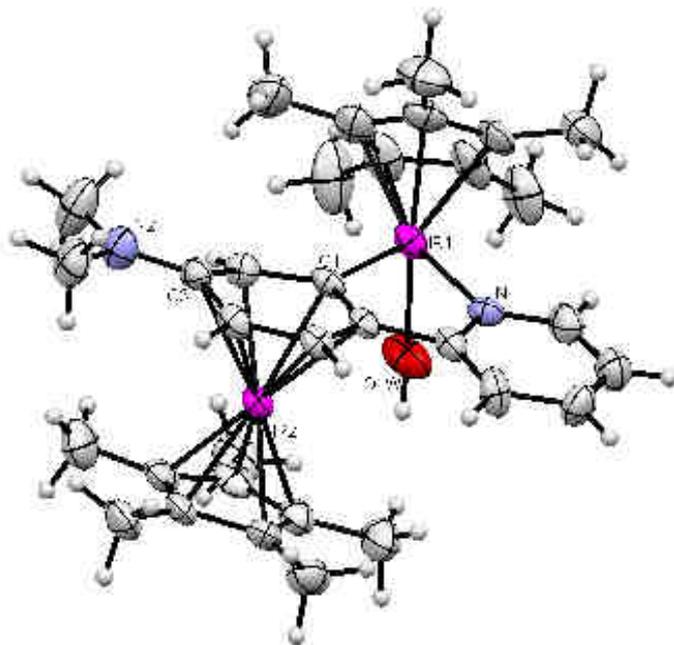


Figure 10. Diagramme ORTEP de la structure [**12a**•OH₂][PF₆]₃. Les molécules PF₆⁻ et les molécules du solvant ont été omises pour la clarté. Quelques distances intramoléculaires (Å) et angles (deg) : Ir(1)-O(1W), 2.217(4); N(2)-C(3), 1.33(1); Ir(1)-N(1), 2.105(6); Ir(1)-C(1), 2.058(6); Ir(2)-C(3), 2.439(7); C(1)-Ir(1)-N(1), 79.0(3).

Le traitement d'une solution fraîche du composé **12a**³⁺ avec un léger excès d'une solution de *n*Bu₄NCl dans l'acétone deutéré a conduit, d'après une analyse RMN ¹H, à la formation d'une espèce minoritaire que nous avons suspecté être l'*exo*-**9a**²⁺. Celle-ci disparaît après quelques secondes, lors d'une agitation vigoureuse du tube d'échantillon RMN donnant un nouveau mélange contenant le complexe *endo*-**9a**²⁺ (Figure 11).

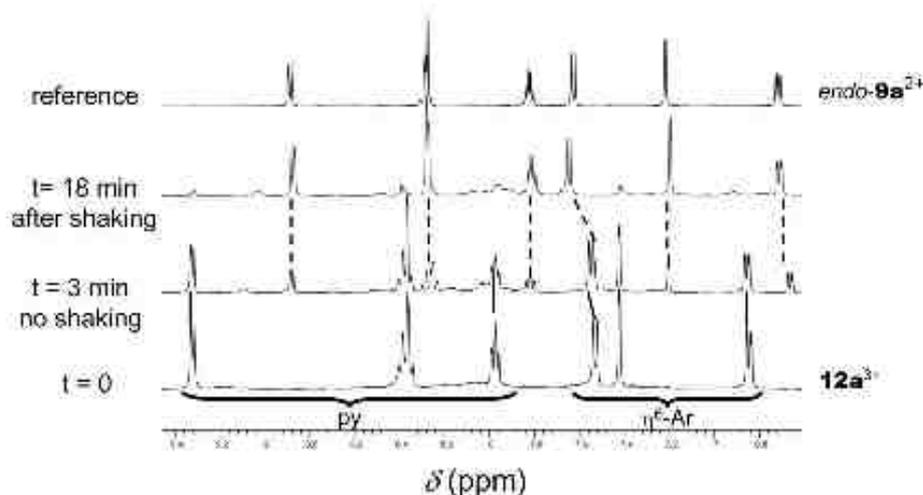


Figure 11. Spectres RMN ^1H pour la réaction de 12a^{3+} avec $[\text{nBu}_4]\text{Cl}$ dans l'acétone $[\text{D}_6]$ à température ambiante. L'addition de chlorure a été réalisée sans agitation pour limiter la vitesse de la réaction à celle de la diffusion. A $t = 3$ min, un spectre a été enregistré puis le tube d'échantillon RMN a été agité et un nouveau spectre a été enregistré après 18 min. Celui-ci montre la consommation presque complète du composé 12a^{3+} et la formation du complexe *endo-9a* $^{2+}$

Afin d'augmenter la durée de vie de l'isomère *exo-9a* $^{2+}$ nous avons réalisé une expérience similaire dans un solvant moins polaire tel que le dichlorométhane (CH_2Cl_2). En effet une solution du composé 12a^{3+} a été traitée avec une quantité équimolaire de nBu_4NCl à -78 °C; l'acétone a été éliminée sous vide à basse température et le résidu formé a été rapidement redissous dans le CH_2Cl_2 deutéré sec à froid. La spectroscopie RMN ^1H (Figure 12) indique la formation d'un mélange contenant 60 % d'*endo-9a* $^{2+}$ et approximativement 40 % d'un nouveau complexe supposé comme étant l'isomère *exo-9a* $^{2+}$. Celui-ci disparaît après une nuit à $+4$ °C pour être remplacé totalement par le complexe *endo-9a* $^{2+}$. Ces expériences démontrent que si l'isomère *exo-9a* $^{2+}$ pourrait être formé, son existence est compromise par les solvants polaires qui ont tendance à promouvoir l'isomérisation vers l'isomère *endo-9a* $^{2+}$.

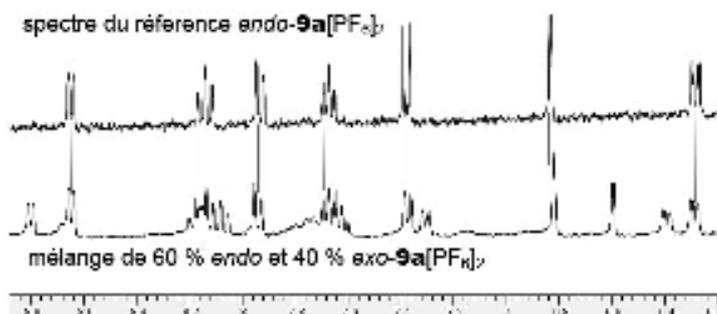


Figure 12. Analyse par spectroscopie RMN ^1H de la réaction de 12a^{3+} avec $[\text{nBu}_4]\text{Cl}$ dans le dichlorométhane $[\text{D}_2]$ à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Le spectre montre l'apparition d'une nouvelle espèce exo-9a^{3+} semblable à celui endo

C.II.2.5. Le groupe diméthylamino (NMe_2): un réservoir de densité d'électrons

Le groupe NMe_2 est un groupement électro-donneur mésomère inductif. Il est courant de représenter la donation des électrons de NMe_2 par des structures de résonance dans lesquelles la donation est identifiée schématiquement par mésomérie, en d'autre terme par la conjugaison du doublet libre de l'azote avec le système aromatique voisin. Cette représentation de type Lewis, simplifiée et assez intuitive, ne peut pas expliquer l'absence de la diastéréotopie des groupements Me du substituant NMe_2 observée pour les complexes **10a-c** et **11a-b** parce que les situations décrites dans les formes limites zwitterioniques sont irréalistes (Schéma 10).

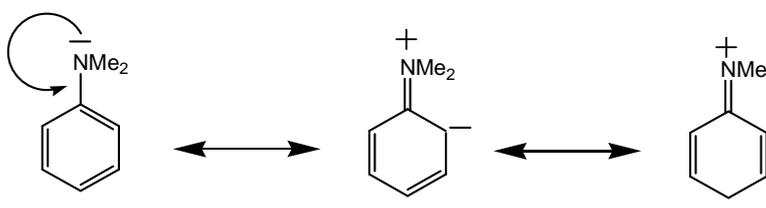


Schéma 10

L'analyse de la population naturelle dans le système NBO (orbitale naturelle de liaison) offre ce que l'on appelle des charges naturelles qui sont directement corrélées à la densité de charge résidant autour d'un atome donné.

Le tableau 4 présente les charges naturelles sur l'atome d'azote du groupe NMe₂ (q_N). Cette charge est diminuée en valeur absolue de 0.06 unités; parallèlement l'indice de liaison de Wiberg pour la liaison C_{Ar}-N (wbi_N) a légèrement augmenté de 0.2 unités lors du passage de **VIIIa** à l'*endo*-**IXa**_{Cp}²⁺ (les valeurs pour la *N,N*-diméthylaniline sont indiquées à titre de comparaison). La corrélation entre la charge naturelle assignée à l'azote et l'indice de liaison de Wiberg (wbi_N) au sein de la série de modèles envisagés dans ce chapitre est évidente.

Tableau 4. Indice de liaison de Wiberg (wbi_N) pour la liaison C_{Ar}-N, les charges naturelles (q_N) sur l'atome d'azote et la population d'électrons à la paire libre d'azote d'amine pour les structures des modèles sélectionnées.

Modèles	wbi_N	q_N	NPA z_N (LP)
DMA ^{[a],[b]}	1.13	-0.311	1.706
VIIIa _{Cp} ^[c]	1.15	-0.398	1.665
exo- XIa _{Cp} ^[c]	1.18	-0.394	1.667
endo- Xa _{Cp} ^{+[c]}	1.19	-0.390	1.654
endo- IXa _{Cp} ²⁺ ^[c]	1.35	-0.339	1.538

[a] DMA: *N,N*-diméthylaniline. [b] état fondamental singulet en phase gazeuse B-P/AE-TZP. [c] état fondamental singulet en phase gazeuse (ZORA) B-P/AE-TZP(metals), AE-DZP(H,C,N,Cl,O).

Le devenir de la paire libre située sur l'atome d'azote est encore plus clair lorsqu'on examine la population d'électrons à la paire libre d'azote (z_N) calculée pour la structure de Lewis déterminée par l'analyse NBO. D'après les données du tableau 4, il semble que la réponse la plus directe à un appauvrissement de la densité électronique du ligand arène est un transfert de la densité électronique de la paire libre de l'azote d'amine vers l'arène.

L'analyse ETS-NOCV de la liaison C_{Ar}-NMe₂ de la partie aryle nous fournit une image précise des canaux à travers lesquels le transfert de la densité électronique a lieu. Ce schéma de décomposition pour l'analyse de la liaison C_{Ar}-N permet de décrire la nature des interactions entre les couches de valence des fragments radicaux Ar[•] et NMe₂[•] afin d'explicitier le mouvement des densités électroniques en distinguant les contributions de symétrie σ et π .

Par exemple, l'analyse de la *N,N*-diméthylaniline (DMA) montre que la donation d'électrons à partir d'orbitale p de l'azote se produit principalement par le transfert de densité électronique vers la liaison- π C-N avec une contribution à la stabilisation ΔE_p^{orb} de -30.0 kcal/mol, ce qui correspond à 7.7 % de la somme totale des énergies de stabilisation orbitales. Une même analyse réalisée sur les modèles **VIIIa**_{Cp}, *endo-IXa*_{Cp²⁺, *endo-Xa*_{Cp⁺, *exo-XIa* et *endo-IXa*_{Cp²⁺ est détaillée dans ce qui suit.}}}

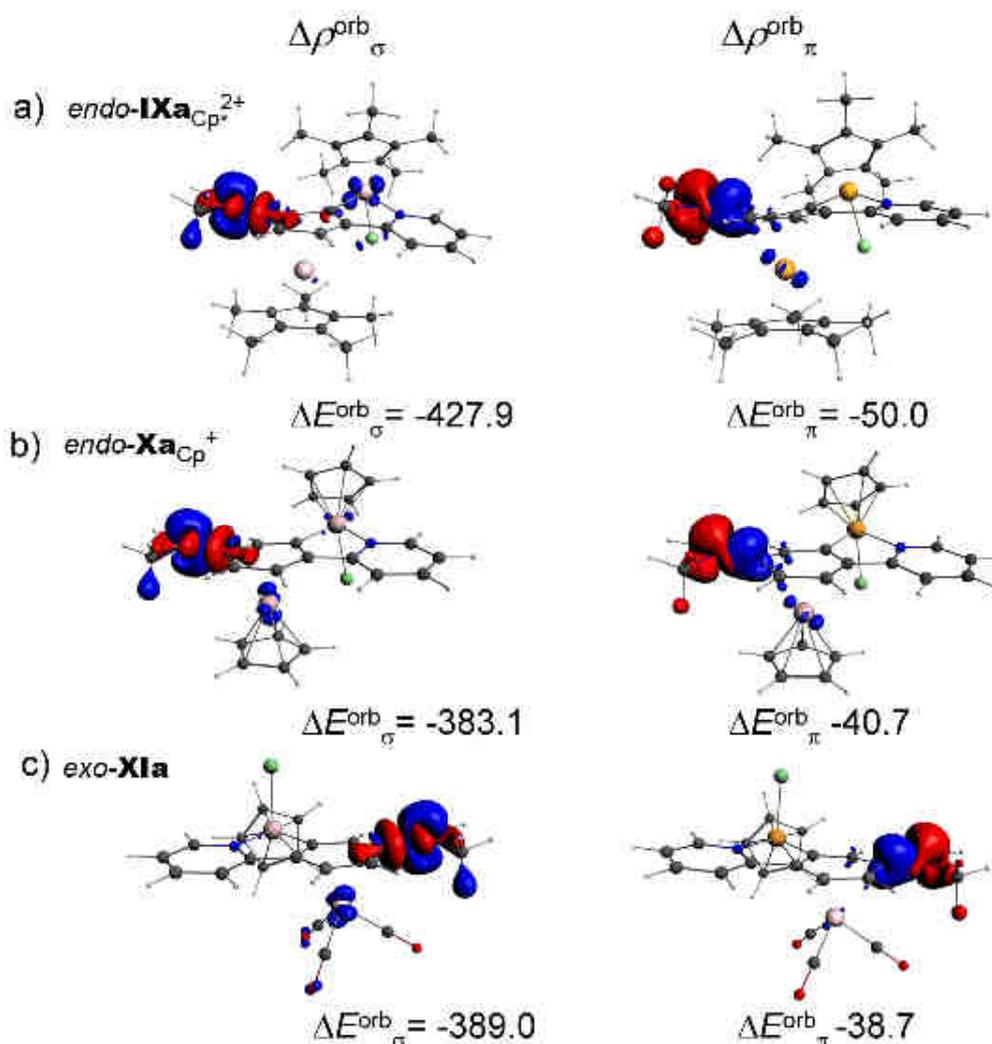


Figure 13. Les tracés de densités de déformations ($\Delta\rho_{\text{orb}}$) pour la formation de la liaison $C_{\text{Ar}}-N$ dans les modèles: *endo-IXa*_{Cp²⁺, *endo-Xa*_{Cp⁺ et *exo-XIa*. Les contours d'isosurface sont établis à 0.005 pour $\Delta\rho_{\text{orb}}^{\sigma}$ et 0.002 e/bohr³ pour $\Delta\rho_{\text{orb}}^{\pi}$. Le transfert de densité s'effectue des zones colorées en rouge vers celles colorées en bleu.}}

La figure 13 présente les tracés de $\Delta\rho_{\text{orb}}^{\sigma}$ et $\Delta\rho_{\text{orb}}^{\pi}$ pour la liaison $C_{\text{Ar}}-N$ des modèles *endo-Xa*_{Cp⁺, *exo-XIa* et *endo-IXa*_{Cp²⁺ qui sont très semblables à ceux calculés pour le DMA. La}}

contribution π à la liaison C-N illustrée par l'augmentation de $\Delta\rho^{\text{orb}}_{\pi}$ dans l'ordre suivant: **VIIIa**_{Cp} (8.0 % de $\Delta E^{\text{orb}}_{\text{tot}}$) < *exo*-**XIa** (8.4 %) < *endo*-**Xa**_{Cp}⁺ (9.0 %) < *endo*-**IXa**_{Cp}²⁺ (10.5 %) ~ *endo*-**IXa**_{Cp*}²⁺ (9.6 %).

Cette contribution relativement faible de la liaison- π dans le modèle de **9a**²⁺ est visiblement suffisante pour ralentir la rotation du groupe NMe₂ autour de l'axe C_{Ar}-N. En effet l'analyse du profil de la courbe du spectre RMN ¹H [28] (analyse «line-shape») permet de déterminer les constantes d'échanges entre les méthyles des sites Me_a et Me_b appartenant au groupe NMe₂. Cette étude a été réalisée par spectroscopie RMN ¹H à plusieurs températures avec une solution de 9.3 mM de **9a**[PF₆]₂ dans l'acétone [D₆]. Les spectres ont été acquis tous les 10 K de 303 à 343 K (Figure 14).

La variation de la force ionique (elle permet d'apprécier l'encombrement ionique d'une solution, soit: $I = \frac{1}{2}\sum_i C_i Z_i^2$) d'une valeur $I = 27$ mM (solution native de composé **9a**[PF₆]₂) à $I = 37$ mM et $I = 121$ mM en ajoutant des quantités connues d'électrolyte [*n*Bu₄N][PF₆] n'a pas d'incidence sur la pente de la courbe d'Eyring affichée dans la figure 14. Ce résultat montre que la paire d'ions est vraisemblablement dissociée dans ces conditions expérimentales.

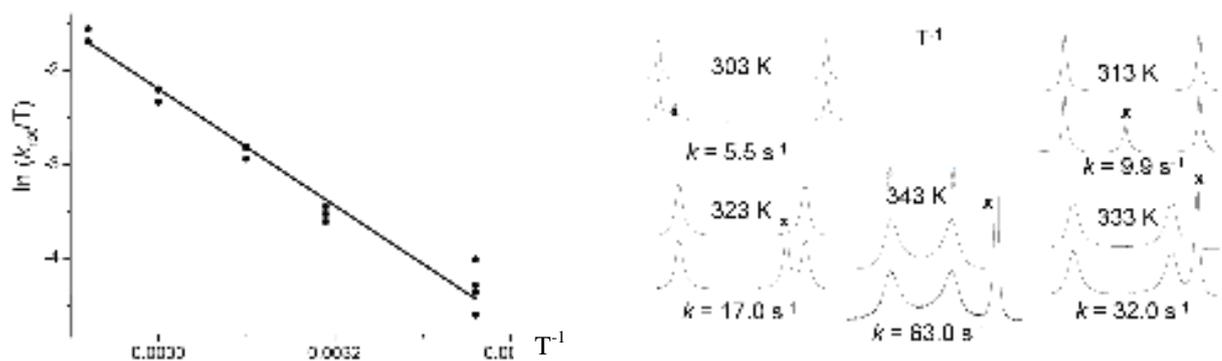


Figure 14. Analyse par RMN dynamique ¹H de l'échange mutuel de rotation dynamique du substituant NMe₂ dans le composé **9a**[PF₆]₂ (9.3 mM dans l'acétone [D₆]). A droite la courbe d'Eyring compilant les mesures effectuées à trois valeurs de force ionique ($I = 27, 37$ et 121 mM) en présence de quantités connues de [*n*Bu₄N][PF₆]. A gauche superposition des raies spectrales expérimentales et simulées lorentziennes avec la température absolue correspondante et les taux d'échange (la croix indique une impureté)

Résultats et discussions

La barrière de rotation résultante à 298 K, $\Delta G_{\text{rot-298}}^\ddagger$, est de 16.7(3) kcal/mol avec des enthalpies et entropies de rotation $\Delta H_{\text{rot}}^\ddagger$ et $\Delta S_{\text{rot}}^\ddagger$ de 12.9(4) kcal/mol et 12(1) cal.mol⁻¹.K⁻¹. Cette valeur expérimentale de $\Delta G_{\text{rot-298}}^\ddagger$ a été comparée aux valeurs calculées obtenues pour les modèles **VIIIa**, *endo-IXa*_{Cp}²⁺, *endo-Xa*_{Cp}⁺ et *exo-XIa*_{Cp} ainsi que pour *endo-IXa*_{Cp*}²⁺ pour lequel la solvation est prise en compte par l'approche COSMO.^[34] La valeur de la barrière rotationnelle théorique ($\Delta G_{\text{rot1-298}}^\ddagger = 17.8$ kcal/mol) pour le modèle *endo-IXa*_{Cp*}²⁺ est en accord avec de celle obtenue expérimentalement par la courbe d'Eyring (Tableau 5).

Tableau 5. Les barrières de la rotation libre ($\Delta G_{\text{rot1-298}}^\ddagger$ et $\Delta G_{\text{rot2-298}}^\ddagger$ en kcal/mol) pour le groupe NMe₂, analyse de population naturelle (NPA) et indice de liaison wbi_N

model	rot-TS1	rot-TS2	NPA for rot-TS1		
	$\Delta G_{\text{rot1-298}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{rot2-298}}^\ddagger$	q_N	z_N	wbi_N
DMA ^[a]	5.7	-	-0.405	1.87	0.99
VIIIa _{Cp} ^[b]	6.6	6.6	-0.498	1.86	1.02
<i>endo-IXa</i> _{Cp} ²⁺ ^[b]	21.2	20.9	-0.498	1.85	1.02
<i>endo-Xa</i> _{Cp} ²⁺ ^[b]	11.8	11.5	-0.493	1.85	0.99
<i>exo-XIa</i> _{Cp} ^[b]	10.6	12.1	-0.494	1.85	0.99
<i>endo-IXa</i> _{Cp*} ²⁺ ^[c]	17.8	15.8	-0.496	1.85	1.00

[a] état fondamental singulet et des états de transitions rotationnels calculés au niveau théorique *TPSS/AE-TZP*. [b] état fondamental singulet et des états de transitions rotationnels calculés au niveau théorique (*ZORA*) *B-P/AE-TZP*(metal),*DZP* tous les non-métaux). [c] état fondamental singulet et des états de transitions rotationnels calculés au niveau théorique (*COSMO*) *ZORA-PBE/AE-TZP*(Ir),*AE-DZP*(tous les non-métaux)

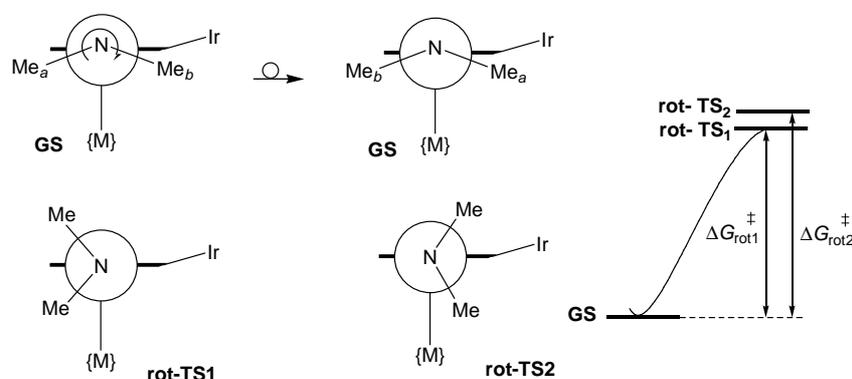


Figure 15. Projections type Newman des états de transitions conformationnels (rot-TS1 et rot-TS2) et les états fondamentaux (GS)

Les barrières rotationnelles théoriques $\Delta G_{\text{rot1-298}}^\ddagger$ et $\Delta G_{\text{rot2-298}}^\ddagger$ ont été calculées en déterminant la différence d'énergie entre la géométrie à l'état fondamental dans laquelle le groupe NMe₂ est quasiment coplanaire avec le cycle aromatique et les deux états de transitions possibles rot-TS1 et rot-TS2 (Figure 15) dans lesquels le groupe NMe₂ a effectué une rotation d'environ 90° par rapport au plan de l'arène. Nous avons considéré deux états de transitions rotationnels car les probabilités de réhybridation en configuration similaire à sp³ (pyramidalisation) ^[30] du groupe NMe₂ par l'orientation de la paire libre d'azote vers l'iridium ou vers l'extérieur sont presque égales.

Les principales conséquences électroniques de la rotation 90° du groupe NMe₂ se traduisent par une augmentation de z_N , une diminution de wbi_N et enfin l'augmentation nette de q_N (Tableau 5).

C.II.2.6. Chiralité planaire déportée à une amine tertiaire, Aspects constitutionnels et dynamiques

La barrière de rotation calculée pour **9a**[PF₆]₂ dans de l'acétone est du même ordre que celle du groupe NMe₂ de *N,N*-diméthylformamide (DMF). ^[31] Dans ce dernier cas la barrière de rotation $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger$ d'environ 17 kcal/mol est due principalement à la π -conjugaison avec le groupe carbonyle voisin et à l'interaction répulsive de type Pauli entre la paire libre d'azote pyramidalisé et le carbonyle du DMF. L'analyse ETS-NOCV, suggère ici que la contribution- π est étonnamment faible, mais non négligeable parce qu'une quantité raisonnable de la population électronique est transférée depuis la paire libre de l'atome d'azote vers le reste de la molécule lors de la relaxation de l'état de transition de rotation à l'état fondamental.

Ces observations nous ont conduits à évaluer la possibilité de créer un centre stéréogène de configuration stable à l'atome d'azote. Atteindre une configuration persistante et stable

implique que la durée de vie est suffisamment longue pour permettre la séparation physique des deux diastéréoisomères sans épimerisation.

Parce que la pyramidalisation de l'atome d'azote est faible ou inexistante dans quelques structures de complexes binucléaires (Ir,Ir) établies par l'analyse de diffraction des rayons-X, nous proposons que la nomenclature de Schögl des métallocènes plans chiraux soit employée ici pour ce cas particulier d'amine tertiaire aromatique (Schéma 11).

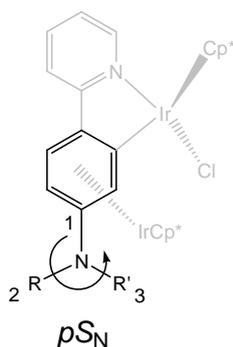


Schéma 11. Formalisme Schögl appliqué à la détermination de la configuration l'amine tertiaire aromatique plan chiral

Dans le cas de composé **9a**[PF₆]₂ le quart de durée de vie ($t_{1/4}$) qui correspond au temps nécessaire pour convertir un quart du rotamère en l'autre rotamère dans une situation fictive dans laquelle les méthyles du groupe NMe₂ sont différenciés par l'étiquage Me_a et Me_b est égal à une fraction de seconde suffisamment longue pour observer la diastéréotopie caractéristique dans les spectres de RMN ¹H. Ces observations ne doivent cependant pas leurrer le lecteur, la rotation du groupe NMe₂ est encore effective. L'augmentation de la barrière de rotation nécessaire pour créer une conformation persistante au groupe amino chiral pourrait être obtenue par une augmentation de la donation électronique de l'atome d'azote et par l'introduction des contraintes stériques plus importantes. Cet objectif pourrait être mené à bien par l'emploi de substituants alkyle volumineux. Dans une étude préliminaire nous avons considéré l'introduction du groupement N(Et)(Me) dans la mise en place de cette asymétrie constitutionnelle. Le ligand **1e** a été synthétisé par une réaction entre le lithio

4-*N*-éthyl,*N*-méthylaminophényle (préparé à partir du 4-*N*-éthyl,*N*-méthylbromobenzène) et la pyridine suivie d'une thermolyse du produit d'addition obtenu permettant la réaromatisation du ligand par une libération de LiH ^[25] (Schéma 12).

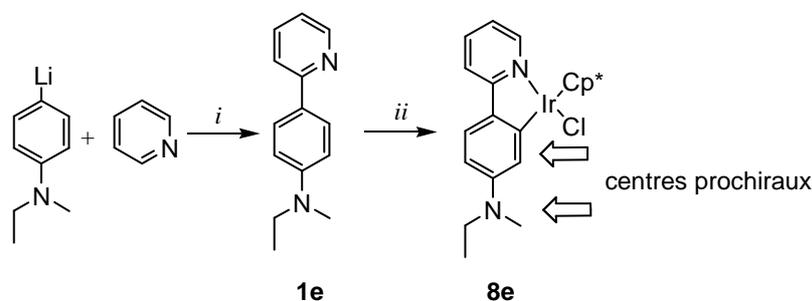


Schéma 12. Synthèse du composé **8e**; *i*: cyclohexane au reflux, *ii*: $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$, NaOAc, CH_2Cl_2 à température ambiante

Le complexe **8e** a été préparé comme précédemment, par la méthode de Davies *et al.* ^[14] La réaction du composé **8e** avec la solution de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{acétone})_3][\text{PF}_6]_2$ nouvellement préparée conduit à un mélange de deux diastéréomères **9ea** $[\text{PF}_6]_2$ et **9eb** $[\text{PF}_6]_2$ dans un rapport 3 : 2 selon la spectroscopie RMN ¹H (Schéma 13).

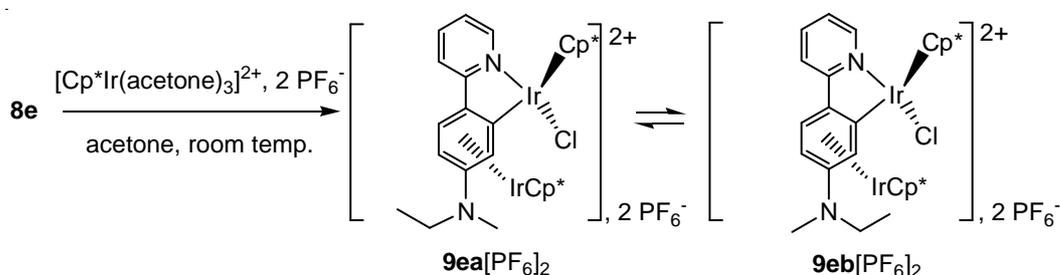


Schéma 13. Formation des complexes **9ea** $[\text{PF}_6]_2$ et **9eb** $[\text{PF}_6]_2$

Le spectre RMN ¹H du mélange **9ea** $[\text{PF}_6]_2$ et **9eb** $[\text{PF}_6]_2$ à température ambiante, dans l'acétone deutéré indique que les signaux des groupes Me et Et du groupement N(Me)(Et) sont nettement séparés et résolus. En revanche, dans la partie aromatique du spectre RMN ¹H la plupart des signaux des protons des deux espèces sont superposées à l'exception des signaux des protons attribués à l'arène π -coordiné. Le groupement Me lié à l'azote donne lieu à deux ensembles différents de signaux pour ces diastéréomères dynamiques. Il s'agit d'un singulet à $\delta = 3.5$ ppm (**9eb** $[\text{PF}_6]_2$) et à $\delta = 3.7$ ppm (**9ea** $[\text{PF}_6]_2$). Le groupement Et lié à

l'azote, quant à lui, donne lieu à un triplet à $\delta = 1.44$ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$, **9eb**[PF₆]₂) et à $\delta = 1.40$ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$, **9ea**[PF₆]₂) ppm, un multiplet à $\delta = 3.97$ ppm ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$, **9ea**[PF₆]₂) et deux sextuplets à $\delta = 3.9$ et 4.33 ppm ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$, **9eb**[PF₆]₂). Tous nos essais de séparation des diastéréomères par cristallisation fractionnée sur de grandes quantités ont échoué. Cependant, la diffusion lente d'une solution concentrée du mélange (**9ea**²⁺ et **9eb**²⁺) dans le *n*-heptane a conduit à la formation d'un ensemble de cristaux dont l'un s'est révélé être **9ea**[PF₆]₂ (Figure 16). Les données d'acquisition et d'affinement cristallographiques sont indiquées dans le tableau 2.

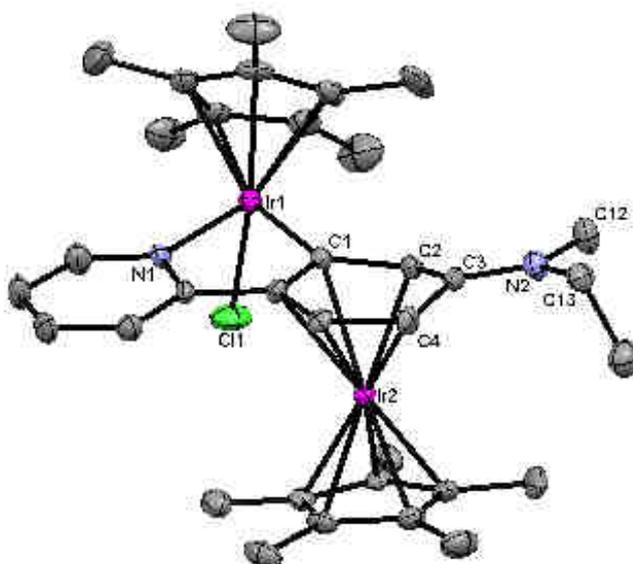


Figure 16. Diagramme type ORTEP du composé (*S*_{Ir}^{*},*pR*^{*},*pS*_N^{*})-**9ea**[PF₆]₂. Les ellipsoïdes sont établis au niveau de probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène, contre-anions et les molécules de solvant ont été omis pour des raisons de clarté. Selection de distances interatomiques (Å) et d'angles (degré): N1-IR1, 2.087 (6); Ir1-Cl1, 2.370 (2); Ir1-C1, 2.006 (7); C3-N2, 1.33 (1); Ir2-C3, 2.461 (7); C2-C3-C4, 116.2 (6); N1-Ir1-C1. 78.2 (3).

Des calculs DFT ont été réalisés avec les modèles de **9ea**[PF₆]₂ et **9eb**[PF₆]₂ respectivement **IXea**_{Cp*}²⁺ et **IXeb**_{Cp*}²⁺ (Figure 17) en tenant compte de la solvation (COSMO).^[34] Ces calculs indiquent que la constante d'équilibre conformationnel **IXeb**_{Cp*}²⁺ \rightleftharpoons **IXea**_{Cp*}²⁺ (ΔG_{298K}) a une valeur de -0.89 kcal/mol en faveur de **IXea**_{Cp*}²⁺ du fait d'une contribution entropique favorable ($\Delta H_{298K} = -0.5$ kcal/mol, $\Delta S_{298K} = 1.3$ cal/mol.K).

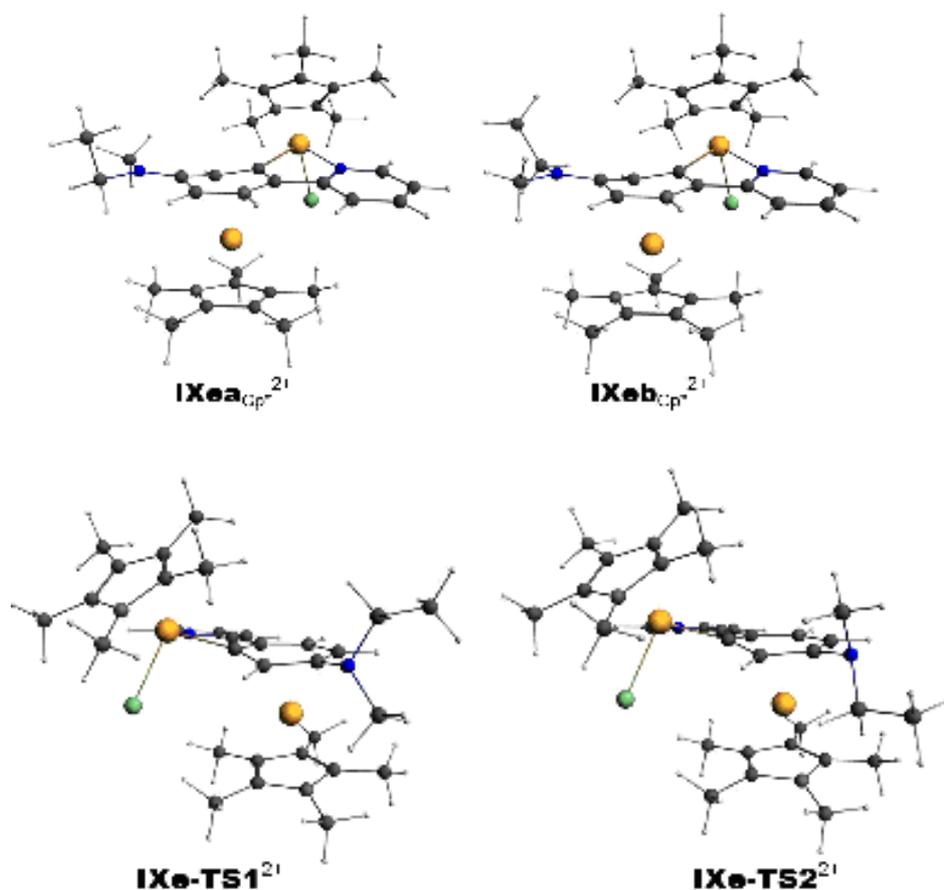


Figure 17. Géométries à l'état fondamental singulet de $\text{IXea}_{\text{Cp}^*}^{2+}$ et $\text{IXeb}_{\text{Cp}^*}^{2+}$ et des états de transitions rotationnels IXe-TS1/2^{2+} calculés au niveau théorique COSMO ZORA-PBE/AE-TZP(Ir), AE-DZP

Le calcul théorique nous permet de proposer que l'isolement de $\mathbf{9ea}[\text{PF}_6]_2$ pur résulte du déplacement d'équilibre mentionné ci-dessus par la cristallisation. Cela implique que la dissolution d'un cristal pur de $\mathbf{9ea}[\text{PF}_6]_2$ devrait aboutir à un rééquilibrage rapide conduisant à un mélange de deux diastéréomères dans un rapport 3 : 2 ($\mathbf{9ea}[\text{PF}_6]_2$ et $\mathbf{9eb}[\text{PF}_6]_2$).

La rotation du groupe N(Et)(Me) peut conduire à quatre états de transition rotationnels d'énergies similaires. Seulement deux états IXe-TS1^{2+} et IXe-TS2^{2+} (Figure 17) ont été considérés ici pour déterminer la barrière de rotation $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger$. Les barrières de rotation ont été calculées lors du passage de l'état fondamental IXea aux états de transitions rotationnels IXe-TS1(2) : $\Delta G_{\text{rot-298K}}^\ddagger(\text{IXe-TS1}) = 19.7 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{\text{rot-298K}}^\ddagger(\text{IXe-TS2}) = 19.4 \text{ kcal/mol}$.

Ces valeurs indiquent que la substitution d'un groupement Me par Et provoque une augmentation de la barrière de rotation d'environ 3 kcal/mol.

La figure 18 ci-dessous représente l'analyse dynamique de la courbe de résonance RMN ^1H des groupes Me des diastéréoisomères $\mathbf{9ea}[\text{PF}_6]_2$ et $\mathbf{9eb}[\text{PF}_6]_2$ à différentes températures. Cette analyse nous a permis de calculer les constantes d'échange entre ces deux méthyles et de tracer la droite d'Eyring. La barrière à la rotation expérimentale ainsi déterminée a une valeur proche à celle du composé $\mathbf{9a}^{2+}$. Bien que la discrimination entre les deux diastéréomères de composé $\mathbf{9e}^{2+}$ soit possible dans l'échelle de temps de la RMN ^1H la perspective de prolonger la durée de vie de l'une de ces espèces afin de le rendre isolable est encore lointaine.

Ces résultats constituent une base raisonnable pour une étude approfondie des conséquences électroniques introduites par la π -coordination du fragment Cp^*Ir .

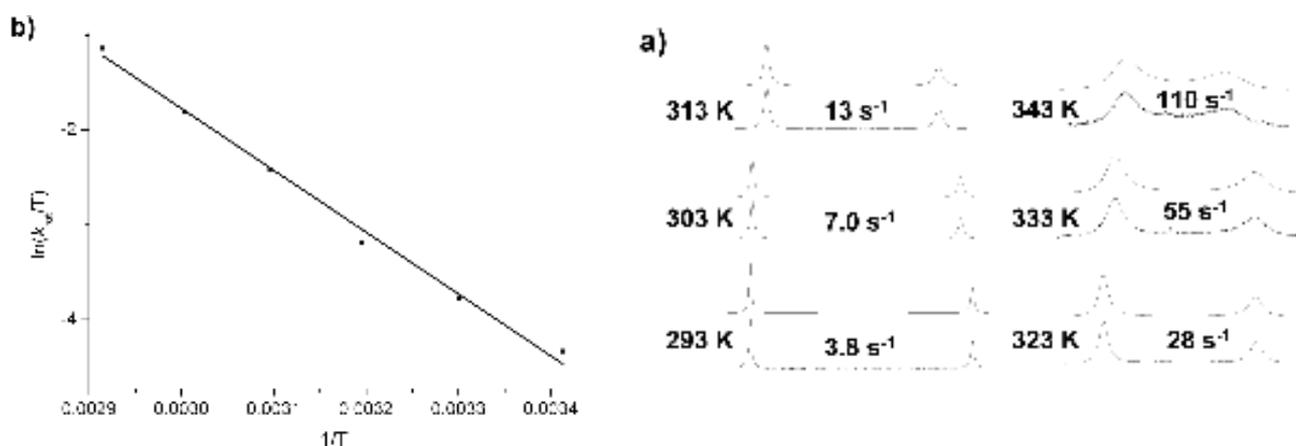


Figure 18. Analyse l'allure dynamique des protons du groupe Me dans le cadre d'un échange non mutuel dans les composés $\mathbf{9ea}[\text{PF}_6]_2$ et $\mathbf{9eb}[\text{PF}_6]_2$, à température 293–343 K. (a) Signaux des protons du groupement Me dans les composés $\mathbf{9ea}[\text{PF}_6]_2$ et $\mathbf{9eb}[\text{PF}_6]_2$ mesurés par RMN ^1H (à 500 MHz), avec une solution 1.05 mM du complexe $\mathbf{9e}[\text{PF}_6]_2$. Les spectres supérieurs et inférieurs correspondent aux spectres simulés et expérimentaux, une constante moyenne de relaxation T_2 de 0.5 s pour les deux groupements Me a été estimée. (b) Courbe d'Eyring pour la conversion de $\mathbf{9eb}^{2+}$ en $\mathbf{9ea}^{2+}$ conduisant ainsi après une régression linéaire à $\Delta H^\ddagger = 12.9(5)$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -12.1(8)$ cal/mol.K et $\Delta G^\ddagger_{298} = 16.5(5)$ kcal/mol

C.II.3. conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fourni la preuve de la capacité des iridacycles dérivés de la 2-phénylpyridines à subir une réaction de π -coordination avec des fragments métalliques cationiques. Les synthèses des complexes π -coordinés sont relativement efficaces à condition qu'un substituant électro-donneur tel que NMe₂ soit présent au niveau du groupe phénylène de l'iridacycle. Ce groupement électro-donneur contribue à la consolidation de la liaison- π par compensation de l'appauvrissement de l'arène résultant de la π -coordination d'un fragment positif. Les études théoriques ont montré que cette compensation est opérée par le transfert de densité électronique de la paire libre située sur l'atome d'azote au ligand arène à travers deux canaux (la liaison σ N-C_{Ar} et la liaison faible π N-C_{Ar}). La diastéréotopie conformationnelle du groupe NMe₂ est traduite par la discrimination des groupements Me détectée à l'échelle de temps RMN ¹H. Cette discrimination découle directement de la compensation électronique effectuée par ce groupe électro-donneur. Cet effet entièrement électronique prépare le terrain pour de futures recherches sur une nouvelle classe d'objets chiraux reposant sur une chiralité planaire déportée sur un azote d'amine tertiaire.

Nous avons également montré dans ce chapitre que la réaction de π -coordination des fragments cationiques de type MCp* se produit avec une discrimination faciale forte. L'origine de cette sélectivité faciale découle du jeu entre diverses interactions coulombiennes attractives et la relaxation stérique qui tend à favoriser la π -coordination sur le côté affichant la plus forte densité de charge.

Ces résultats sont essentiels pour des nouveaux développements dans la chimie des métallacycles à chiralité planaire dont l'ingénierie optimale des interactions coulombiennes intramoléculaires joue un rôle primordial.

C.II.5. Références

- (1) a) C. Bolm, K. Muniz, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 51; b) R. G. Arrayas, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7674.
- (2) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576.
- (3) a) J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 817; b) J.-B. Sortais, V. Ritleng, A. Voelklin, A. Holuigue, H. Smail, L. Barloy, C. Sirlin, G. K. M. Verzijl, J. A. F. Boogers, A. H. M. d. Vries, J. G. d. Vries, M. Pfeffer, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1247; c) J.-B. Sortais, L. Barloy, C. Sirlin, A. H. M. d. Vries, J. G. d. Vries, M. Pfeffer, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 457; d) M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. vanKoten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 271; e) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 743; f) D. Amoroso, A. Jabri, P. A. Yap, D. G. Gusev, E. N. d. Santos, D. E. Fogg, *Organometallics* **2004**, 23, 4047; g) W. Baratta, P. daRos, A. delZotto, A. Sechi, E. Zangrando, P. Rigo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 3584.
- (4) J.-P. Djukic, A. Hijazi, H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 406.
- (5) A. Berger, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, J. Lacour, L. Vial, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Organometallics* **2003**, 22, 5243.
- (6) A. Hijazi, J.-P. Djukic, L. Allouche, A. de Cian, M. Pfeffer, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, 26, 4180
- (7) J.-P. Djukic, A. Berger, M. Duquenne, M. Pfeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas-Gruber, J. Vachon, J. Lacour, *Organometallics* **2004**, 23, 5757.
- (8) a) S. Bonnet, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, R. J. M. KleinGebbinck, *Organometallics* **2008**, 27, 159; b) S. Bonnet, J. H. v. Lenthe, M. A. Siegler, A. L. Spek, G. Van Koten, R. J. M. KleinGebbinck, *Organometallics* **2009**, 28, 2325; c) S. Bonnet, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, R. J. M. KleinGebbinck, *Organometallics* **2010**, 29, 1157.
- (9) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer, X.-F. LeGoff, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3631.
- (10) a) B. Nicholls and M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc., London* **1958**, 152; b) B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551; c) W. R. Jackson, B. Nicholls and M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 469; d) R. Dabard, A. Meyer, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1967**, 264, 903; e) C. A. L. Mahaffy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, 14, 895; f) C. A. L. Mahaffy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, 15, 301; g) C. A. L. Mahaffy, J. Hamilton, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1987**, 17, 849; h) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 136.

- (11) a) P. Espinet, P. M. Bailey, R. F. Downey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1048; b) A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1992**, *11*, 1550; c) S. P. Nolan, K. L. Martin, E. D. Stevens, P. J. Fagan, *Organometallics* **1992**, *11*, 3947.
- (12) J.-P. Djukic, L. Fetzter, A. Czysz, W. Iali, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Organometallics* **2010**, *29*, 1675.
- (13) J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.
- (14) D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, M. Giardiello, S. T. Hilton, D. R. Russell, *Dalton Trans.* **2003**, 4132.
- (15) I. I. R. Salas, M. A. Paz-Sandoval, H. Nöth, *Organometallics* **2002**, *21*, 4696.
- (16) M. D. Mbaye, B. Demerseman, J. L. Renaud, L. Toupet, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 835.
- (17) (a) M. Uemura, T. Minami, K. Hirotsu, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54* 469. (b) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hofmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396; (c) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 136; (d) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J-P Djukic, M. Pfeffer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336. (e) J-P. Djukic, C. Boulho, D. Sredojevic, C. Scheeren, S. Zaric, L. Ricard, M. Pfeffer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10830.
- (18) A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey, M. Zaworotko, *Organometallics* **1992**, *11*, 1550.
(b) A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai, *organometallics* **1992**, *11*, 2251
- (19) S. R. Gardre, C. H. Suresh, N. Koga, *Organometallics* **2000**, *19*, 3008
- (20) R. Meyer, P. L. Wessels, P. H. van Rooyen, S. Lotz, *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, *284*, 127.
- (21) J. Hamilton, C. A. L. Mahaffy, J. Rawlings, *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, *244*, 265.
- (22) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- (23) G. TeVelde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. vanGisbergen, C. Fonseca-Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- (24) (a) M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* 962. (b) M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168.
- (25) a) J.-P. Djukic, C. Boulho, D. Sredojevic, C. Scheeren, S. Zaric, L. Ricard, M. Pfeffer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10830; b) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336.
- (26) L. Li, Y. Jiao, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2010**, *29*, 4593.

- (27) a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787; c) S. Grimme, R. Huenerbein, S. Ehrlich, **2011**, *12*, 1258.
- (28) J. Sandström, *Dynamic NMR spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**, p.
- (29) B. W. Tattershall in *DNM3RUN and N3PLOT for Windows*, Vol. Newcastle University, Newcastle, England, **2007**.
- (30) a) D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9478; b) N. G. Vassilev, V. S. Dimitrov, *J. Mol. Struct.* **1999**, *484*, 39; c) C. R. Kemnitz, M. J. Loewen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2521.
- (31) a) F. P. Gasparro, N. H. Kolodny, *J. Chem. Ed.* **1977**, *54*, 258; b) M. Feigel, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3054.
- (32) J. P. Djukic, A. Maise, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 65.
- (33) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- (34) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.
- (35) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna in *SIR97, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single-crystal data*, Vol. **1999**.
- (36) M. Sheldrick in *SHELXL-97*, Vol. Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1998**

Chapitre CIII
Réactivité des iridacycles vis-à-vis des alcynes terminaux

Résultats et discussions

C.III.1. Introduction

Les complexes cyclométallés sont connus depuis longtemps pour leurs propriétés en tant que catalyseurs ou précurseur de catalyseurs. ^[1]

La réactivité des métallacycles vis-à-vis des alcynes est particulièrement bien documentée, elle se résume le plus souvent à des réactions d'insertion de la triple liaison dans la liaison métal-carbone ou à une série de transformations de l'alcyne lui-même dans la sphère de coordination du métal chélaté. ^[2] L'insertion des alcynes dans la liaison métal-carbone est aujourd'hui un domaine en croissance rapide de la chimie des métaux de transition à l'interface de la chimie organométallique, de la catalyse homogène, et de la synthèse organique. ^[3] La bibliographie ^[2-6] recèle une variété des composés cyclopalladés possédant une réactivité élevée avec une grande variété de molécules insaturées (CO, isocyanides, alcènes, alcynes) dont un bon nombre a été mise en œuvre par le passé dans notre laboratoire. La combinaison de l'étape d'activation de la liaison C-H avec l'insertion d'une molécule insaturée comme un alcyne dans la liaison M-C suivie d'une élimination réductrice est une voie catalytique considérée comme très importante car elle produit des composés hétérocycliques d'importance pour leurs propriétés biologiques (Schéma 1). ^[7] Ce type de réaction a reçu une attention soutenue parce qu'elle peut ouvrir de nouveaux horizons en terme d'applications.

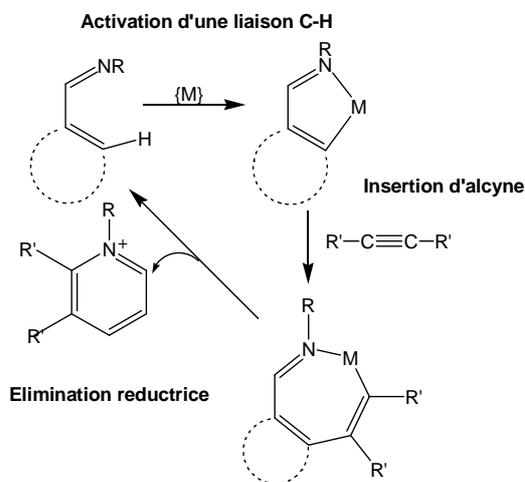


Schéma 1

Des études portant sur les étapes fondamentales de la réaction d'insertion de molécules insaturées ont révélé des informations importantes sur le rôle exact du métal au cours de cette réaction.

Les composés cyclométallés comportant différents ligands ont montré des réactivités et des mécanismes différents dépendant des propriétés stéréoélectroniques des molécules insaturées employées. Pfeffer *et al.* ^[8] ont largement étudié la réaction d'insertion stoechiométrique d'alcynes dans la liaison Pd-C d'un composé cyclopalladé; ils ont trouvé une nouvelle application pour certains complexes de Pd pour la synthèse de molécules hétérocycliques. Par exemple, le dimère cyclopalladé μ -iodo ponté dérivé du ligand diméthylaminonaphtalène réagit stoechiométriquement avec une molécule d'alcyne pour former des produits hétérocycliques dérivés de la *N*-méthylbenzoquinoline. ^[9] A cet égard, la production de benzoquinolines a été réalisée par une réaction catalytique entre le ligand diméthylaminonaphtalène et l'alcyne en présence de 5 % de Pd⁰ comme catalyseur (Schéma 2).

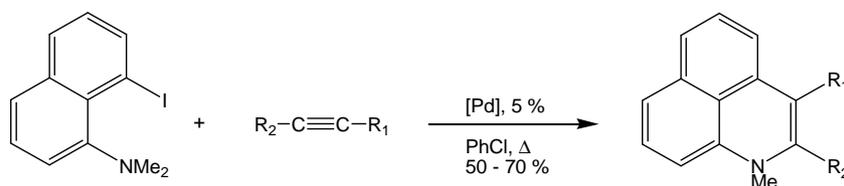


Schéma 2

Pfeffer *et al.* ^[10] ont démontré la possibilité d'une double insertion du diphenylacétylène et de l'éthyndicarboxylate de diméthyle (DMAD) dans la liaison Pd-C du complexe μ -chloro ponté *orthopalladé* de 2-benzylpyridine conduisant à la formation d'un composé spiro inattendu dont la formation implique un intermédiaire à dix chaînons non observé. L'étude fondamentale de la réaction d'insertion d'alcynes dans la liaison Pd-C montre que les ligands électro-donneurs rendent cette réaction plus rapide. La forme monomérique du palladacycle retarde la réaction d'insertion de manière significative, ce qui signifierait que le pont μ -chloro

facilite la coordination des alcynes.^[11] Des substrats moins réactifs conduisent généralement aux produits de mono-insertion, tandis que des substrats réactifs permettent la réalisation d'une insertion supplémentaire. Une étude cinétique a été réalisée par Pfeffer *et al.*^[11] dans le cas de la double insertion d'alcynes au niveau de la liaison Pd-C d'un dimère cyclopalladé μ chloro-ponté; elle a montré que la première insertion est l'étape cinétiquement déterminante et que des groupements électro-donneurs sur le ligand chélatant augmentent la vitesse de la réaction. Des réactions d'insertion avec des alcynes non symétriques ont dénoté une certaine régiosélectivité dans la plupart des cas. Pfeffer *et al.*^[8c] ont constaté que l'insertion de 4,4-diméthyl-2-pentyne dans la liaison Pd-C de palladacycles possédant un chélate carbone-azote ou carbone-soufre était régiosélective, le produit régioisomère principal ou unique dans lequel le groupement *t*Bu est en α du centre palladium (Schéma 3).

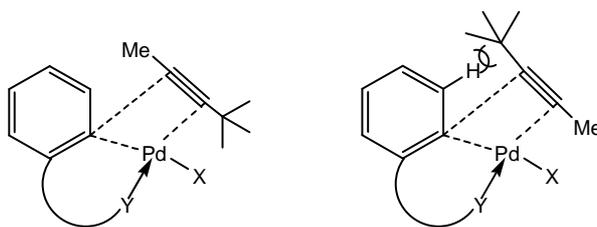
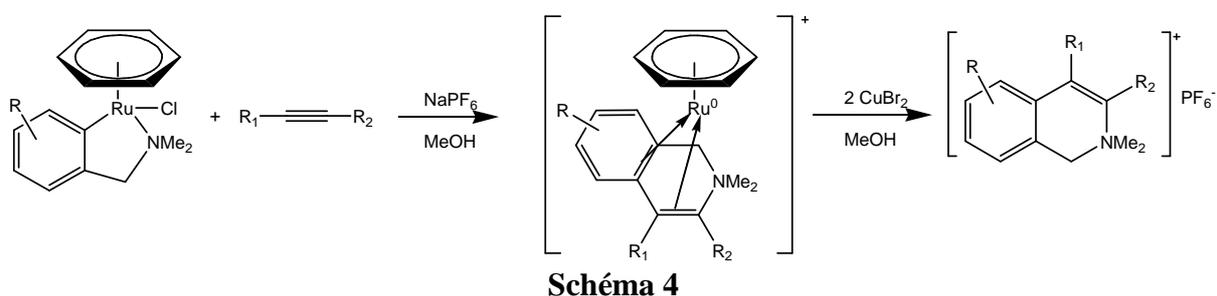


Schéma 3

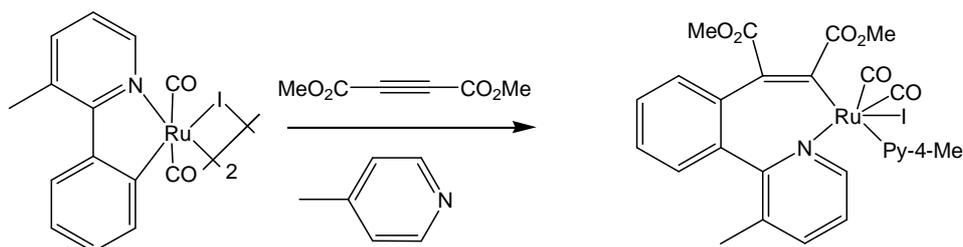
Une régiosélectivité inverse a été observée dans le cas où le chélate est labile, en d'autres termes lorsque l'atome d'azote ou de soufre se décoordine en laissant le groupe phényle tourner pour s'éloigner du groupement *t*Bu. Les réactions^[8d] des complexes dimères de diméthylbenzylamine *orthocyclopalladé* $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-\kappa\text{C},\text{N})]_2$ avec les alcynes d'esters non symétriques sont régiosélectives; le groupement carboxylate se place de préférence en position β par rapport au centre palladium dans le produit d'insertion. Une régiosélectivité inverse est observée dans le cas où le centre palladium est pauvre en électrons; dans ce cas l'atome de carbone le plus riche en électrons de l'alcyne interagit préférentiellement avec le centre métallique. Des études^[16] cinétiques et théoriques montrent

que les effets électroniques et stériques sont des facteurs primordiaux pour une régiosélectivité optimale.

Les complexes cycloruthénés ^[12] ont également été étudiés vis-à-vis de la réaction d'insertion des molécules insaturées. Pfeffer *et al.* ^[13] ont observé que les complexes (η^6 -arène) cycloruthénés de dérivés DMBA (DMBAH = diméthylbenzylamine) réagissent avec les alcynes pour former des sels de dérivés isoquinolinium coordonnés qui peuvent être libérés par l'utilisation d'un sel de cuivre introduit comme oxydant (Schéma 4)



La réaction d'insertion d'alcyne dans la liaison Ru-C d'espèces cycloruthénés peut conduire à des composés d'insertion stables. ^[14] En effet, un alcyne activé tel que l'éthynedicarboxylate de diméthyle (DMAD) conduit à une insertion dans la liaison Ru-C du composé cycloruthéné de 2-phénylpyridine en offrant un composé cycloruthéné à sept chaînons qui a été caractérisé par étude de diffraction de rayons-X (Schéma 5)



La réaction d'insertion d'alcyne dans la liaison Ir-C de complexes cycloiridés n'a pas fait l'objet d'une grande attention. Ce n'est que récemment, en 2008 que Jones *et al.* ^[15] ont observé que les complexes Cp*Ir et Cp*Rh cyclométallés de 2-arylpyridines pouvaient subir une réaction d'insertion d'alcyne et générer des sels d'isoquinoliniums après ajout d'un agent

oxydant comme CuCl_2 . Il fut montré que les complexes iridacycliques d'arylpyridines peuvent insérer une molécule de DMAD dans la liaison Ir-C dans le MeOH à température ambiante avec un rendement quasi-total (94-99 %). Le nouveau produit iridacyclique à sept chaînons s'oxyde en présence du CuCl_2 pour conduire à la formation du sel isoquiolinium et le dimère d'iridium $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (Schéma 6).

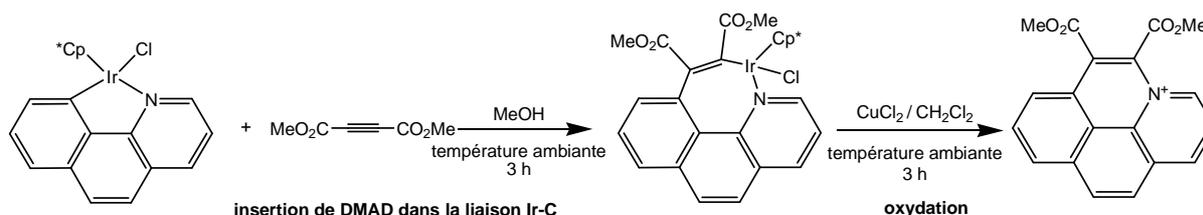
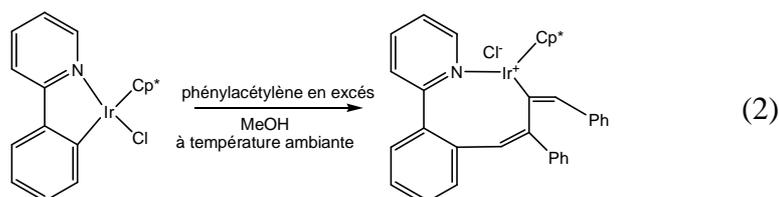
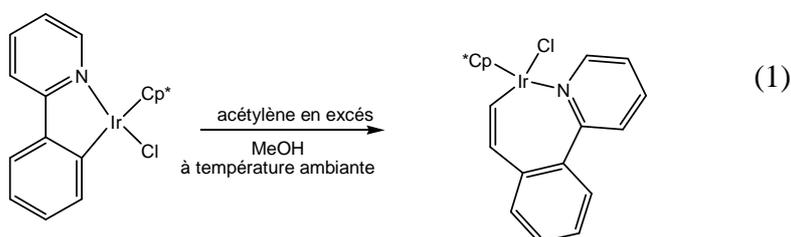


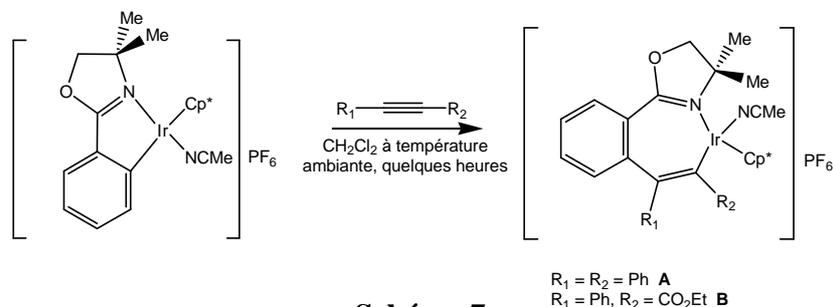
Schéma 6

La réaction d'insertion dans la liaison Ir-C des complexes iridacycles $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(2\text{-arylpyridine-}\kappa\text{C},\text{N})]$ a été étudiée avec une large gamme de molécules insaturées (éthylène, propylène, monoxyde de carbone, acétylène, phénylacétylène). D'après Jones *et al.* [16] l'acétylène en excès permet d'insérer un équivalent d'alcyne dans la liaison Ir-C de l'iridacycle dans le MeOH à température ambiante ce qui conduit à la formation d'un iridacycle à sept chaînons (1). En revanche, un excès de phénylacétylène permet d'insérer deux équivalents d'alcyne dans les mêmes conditions pour donner un iridacycle à huit chaînons (2).



D'après Jones, ^[16] la réaction d'insertion d'alcyne dans la liaison Ir-C d'iridacycle n'est possible que lorsque la réaction est réalisée dans le MeOH parce que celui-ci est capable de polariser et rompre par solvation la liaison Ir-Cl, et de libérer un site de coordination pour permettre une interaction avec une autre molécule alcyne. La régiosélectivité ^[16] de la réaction d'insertion dans les complexes $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(2\text{-aryl-pyridine-}\kappa\text{C},\text{N})]$ a été étudiée avec des alcynes non symétriques. En effet, l'éthyl-2-butynoate, l'éthyl-3-phénylpropiolate et 4,4-trifluoro-2-butynoate ont été insérés dans la liaison Ir-C des iridacycles. Dans le cas de l'éthyl-2-butynoate la régiosélectivité est totale; en d'autres termes un seul régioisomère est obtenu pour lequel le groupement volumineux et électro-attracteur (carboxylate) est situé préférentiellement à proximité du centre métallique iridium, ce qui tend à suggérer une prédominance des effets électroniques sur la régiosélectivité.

Récemment Davies *et al.* ^[7] ont synthétisé un nouveau iridacycle comportant le ligand phényloxazoline $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(4,4\text{-diméthyl-2-oxazolinylnbenzène-}\kappa\text{C},\text{N})]$ suivant l'activation de la liaison $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$ de 4,4-diméthyl-2-oxazolinylnbenzène par le dimère d'iridium(III) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ et ont étudié la réaction d'insertion d'alcyne dans la liaison Ir-C de cet iridacycle. Ils ont constaté que le diphenylacétylène est inséré dans la liaison Ir-C de la forme cationique de l'iridacycle pour produire un composé de mono-insertion (Schéma 7, **A**) caractérisé par diffraction des rayons-X.



La régiosélectivité de cette réaction a été étudiée avec des alcynes non symétriques. L'insertion d'éthyl-3-phénylpropiolate est régiosélective (Schéma 7, **B**); un seul régioisomère

est formé dans lequel le groupement carboxylate est situé au carbone en position α par rapport au centre métallique d'iridium. Une régiosélectivité similaire a été observée par Pfeffer *et al.* ^[17] dans la réaction d'alcyne d'ester avec le complexe $[\text{RuCl}(\text{DMBA})(\text{C}_6\text{H}_6)]$. Cette régiosélectivité est opposée à celle habituellement observée pour une insertion dans la liaison Pd-C d'un palladacycle. ^[8d]

Pour ce qui nous concerne, une partie des complexes investis ici a dénoté une réactivité marquée avec les alcynes et plus particulièrement avec les alcynes vrais. Nous présentons dans ce chapitre l'effet de la π -coordination d'un fragment métallique à un iridacycle sur la réaction d'insertion dans la liaison M-C. Nous étudions ici la réaction d'insertion selon les conditions opératoires, en présence ou en exclusion d'eau. Un alcyne vrai peut soit être incorporé au substrat organométallique dans une réaction d'hydratation menant à des dérivés acyl-iridium, soit, après perte du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$, donner lieu à une double insertion de l'alcyne dans la liaison iridium-carbone du métallacycle comme W. D. Jones en a fait récemment état.

C.III.2. Résultats et discussion

Le traitement du complexe iridacyclique **11a** avec un excès (4 équivalents) de phénylacétylène dans le MeOH distillé (sec) à température ambiante conduit à deux produits (Schéma 8). Le premier produit **13a** est un complexe de type acyl-iridium, il est obtenu avec 12 % de rendement. Le second produit **14a** résulte de la double insertion de phénylacétylène dans la liaison Ir-C du complexe **11a**; il est obtenu avec 60 % de rendement après la perte de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Résultats et discussions

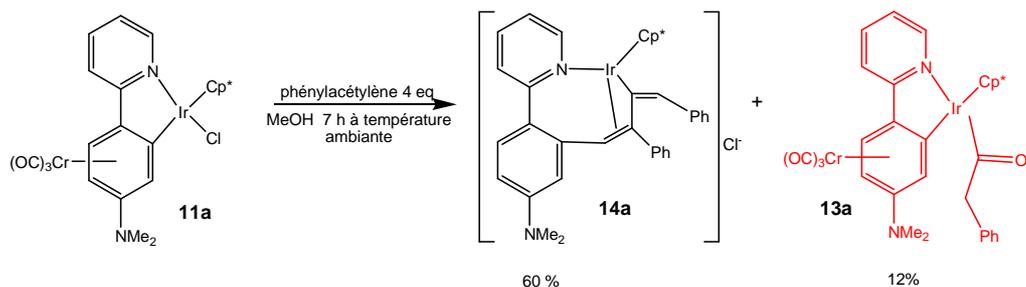


Schéma 8

Nous avons constaté que lorsque le MeOH est légèrement hydraté, le rendement de **13a** augmentait pour passer à 40 %. En revanche, le rendement de **14a** diminue à 40 %. A la lumière de ces résultats nous avons étudié la réaction du phénylacétylène avec le complexe **11a** dans le MeOH en introduisant délibérément une goutte d'eau. En présence de traces d'eau le composé **13a** est isolé, après purification chromatographique, avec un rendement de 64 %. Le composé **14a** devient le produit minoritaire avec un rendement de 20 %. Les complexes **13a** et **14a** ont été isolés et caractérisés par spectroscopies RMN, IR et par analyse structurale par diffraction des rayons-X. La comparaison entre les spectres RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) du composé de départ **11a** et le produit formé **13a** montre l'apparition de nouveaux signaux attribuables au groupement phénylacétyle coordiné à l'iridium. En effet, on observe l'apparition d'un doublet à 3.1 ppm qui est intégré pour deux protons qui pourraient correspondre aux protons benzyliques diastéréotopiques. Entre 6.65 et 7.00 ppm un doublet et un multiplet intégrant respectivement pour deux et trois protons ne sont autres que les protons phényliques du groupe phénylacétyle d'iridium. Ce spectre indique que les déplacements chimiques des ligands Cp* et *N,N*-diméthyl-4-(pyridin-2-yl)benzamine ne changent pas de manière significative. Le spectre RMN ¹³C du composé **13a** présente un signal à 220.6 ppm correspondant à une résonance du groupement carbonyle de la partie acyl-iridium.

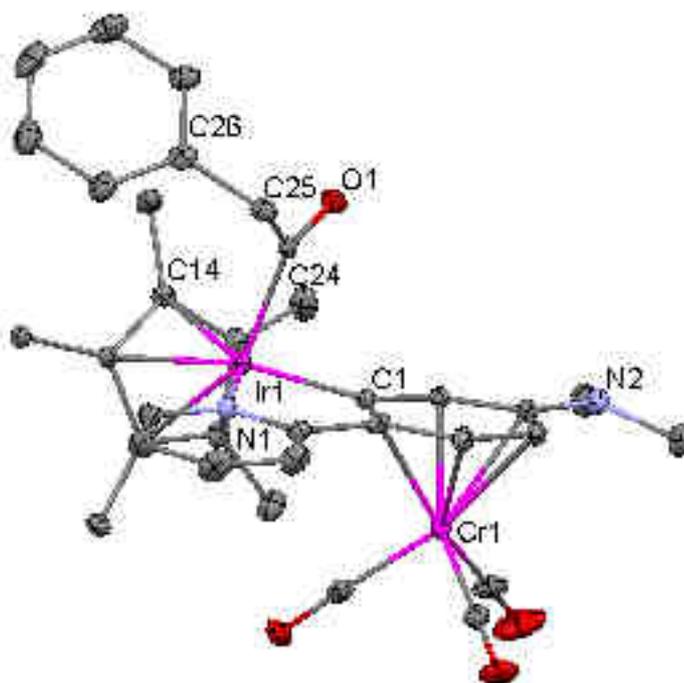


Figure 1. Diagramme ORTEP du composé **13a**; les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté. Quelques distances interatomiques (Å), angles (°) ont été choisis pour **13a**: Ir(1)-C(1) 2.036(4), Ir(1)-N(1) 2.085(3), Ir(1)-C(24) 2.038(4), Cr(1)-C(32) 1.834(5), O(1)-C(24) 1.228(5), Ir(1)-C(14) 2.238(4), Ir(1)-C(14)2.238(4), C(1)-Ir(1)-C(24)80.9(2), C(24)-Ir(1)-N(1) 92.2(2), C(1)-Ir(1)-N(1) 78.7(1), C(26)-C(25)-C(24)108.7(3), C(25)-C(24)-Ir(1) 122.0(3).

L'analyse structurale par diffraction des rayons-X du composé **13a** (Figure 1) confirme la formation de la liaison acyl-iridium avec une distance interatomique typique ^[18] C(24)-Ir de 2.038(4) Å. Les paramètres d'acquisition et d'affinement des données pour les structures de ce chapitre sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1. Les paramètres d'acquisition et d'affinement pour l'analyse structurale par diffraction des rayons-X des composés **13a**, **14a** et **16a**.

compound	13a	14a	16a
formula	C ₃₄ H ₃₅ CrIrN ₂ O ₄ , CH ₂ Cl ₂	C ₃₉ H ₄₀ IrN ₂ ,CH ₂ Cl ₂ ,Cl	C ₃₁ H ₃₅ CrIrN ₂ O ₄ ,CH ₂ Cl ₂
formula weight	864.77	849.31	828.74
cryst. habit, color	Orange Needle	Red Block	Dark orange Block
cryst. dim. (mm)	0.30x0.12x0.03	0.40x0.22x0.14	0.30x0.20x0.16
cryst. syst.	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	8.642(1)	10.572(1)	15.583(1)
<i>b</i> (Å)	14.596(1)	12.130(1)	15.095(1)
<i>c</i> (Å)	27.939(1)	14.836(1)	15.568(1)
α (deg)	90.00	101.006(1)	90.00
β (deg)	107.802(2)	103.841(1)	116.490(1)
γ (deg)	90.00	98.418(1)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	3355.4(5)	1776.1(3)	3277.5(4)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.712	1.588	1.679
<i>F</i> (000)	1712	848	1640
T (K)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
θ_{\max} (deg)	28.70	30.02	30.03
<i>h, k, l</i> range	-11 11 ; -19 19 ; -37 37	-14 14 ; -17 17 ; -18 20	-21 20 ; -11 21 ; -21 20
measd refns	30014	18121	19050
used refns	7557	9843	8104
params refined	386	435	388
<i>R</i> _{int}	0.0500	0.0319	0.0476
<i>R</i> ₁	0.0350	0.0249	0.0402
w <i>R</i> ₂	0.0792	0.0611	0.1006
GoF	1.028	1.046	1.076

Le groupe phénylacétyle coordiné à l'iridium chélaté est en relation *anti* par rapport au fragment π -coordonné $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sa position est caractérisée par un angle $\text{C}(24)\text{-Ir-C}_{\text{ipso}}$ de $80.9(2)^\circ$. Les distances interatomiques $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ir}$ et N1-Ir dans le composé **13a** sont respectivement $2.036(4)$ et $2.085(3)$ Å. La partie phényle du fragment phénylacétyle est orientée vers le ligand Cp^* de l'iridacycle; la plus courte distance mesurée entre le carbone d'un méthyle de Cp^* et un atome de carbone phénylique du fragment acyl-iridium est de 3.548 Å. Ces observations indiquent que l'encombrement stérique du ligand Cp^* n'influence pas de manière déterminante la formation de liaison acyl-iridium. Le spectre IR à l'état solide du composé **13a** montre deux bandes de vibration A1 et E larges pour les carbonyles du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ à 1925 et 1829 cm^{-1} et une bande de vibration correspondant au carbonyle du groupement acyl-iridium à 1605 cm^{-1} . Les composés **13a** et **14a** se distinguent par leur couleur; **13a** présente une couleur jaune orange tandis que **14a** arbore une couleur rouge.

Le deuxième produit **14a** de la réaction du phénylacétylène avec le complexe **11a** est un composé métallacyclique à huit chaînons mono-cationique qui peut être synthétisé par une voie directe selon la méthode de Jones *et al.* [7] Cette synthèse consiste à traiter l'iridacycle simple (sans l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$) **8a** avec un excès de phénylacétylène dans le MeOH à température ambiante pendant 3 h (Schéma 9). Cette réaction conduit à une double insertion d'alcyne dans la liaison M-C de l'iridacycle **8a**, en produisant uniquement le composé **14a** avec 80 % de rendement après purification chromatographique. Au début de la réaction le milieu réactionnel hétérogène exhibe une couleur jaune dans la mesure où le composé **8a** n'est soluble que partiellement dans le MeOH. Après 15 minutes la couleur du milieu réactionnel change au rouge la solution devient homogène.

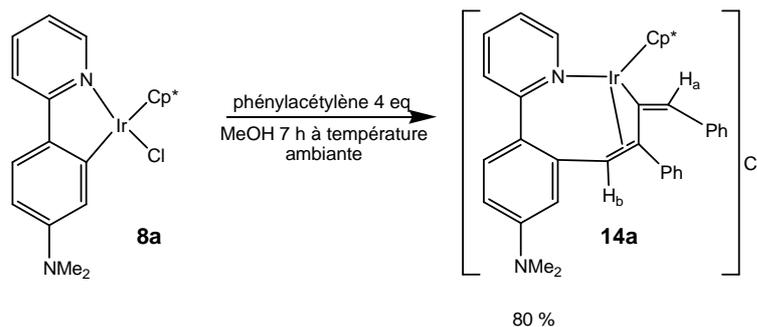


Schéma 9

Le spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du composé **14a** présente deux singulets intégrant chacun pour un proton à 4.28 et 6.22 ppm. Ces signaux correspondent respectivement aux protons CH éthyléniques *endo*-cyclique (Schéma 9, H_b) et *exo*-cyclique (Schéma 9, H_a) respectivement. La comparaison entre les spectres RMN ^1H (400 MHz) de l'iridacycle simple **8a** et du complexe résultant de la double insertion **14a** montre que les signaux des protons correspondant à la pyridine de complexe **14a** sont plus déblindés que ceux de **8a** (le proton CH=N de la pyridine apparaît à $\delta = 8.65$ ppm). La raison de ce changement pourrait être imputable à la charge positive localisée sur le centre métallique iridium qui attirerait la densité électronique de l'atome d'azote de la pyridine. En revanche, les protons aréniques du ligand chélatant (2-arylpypidine) de **14a** sont légèrement plus blindés par rapport à ceux de **8a**.

La figure 2 montre le diagramme ORTEP de la structure associée au composé **14a**. La double insertion d'acétylène (phénylacétylène) dans la liaison M-C de l'iridacycle **8a** a été confirmée par analyse structurale par diffraction des rayons-X.

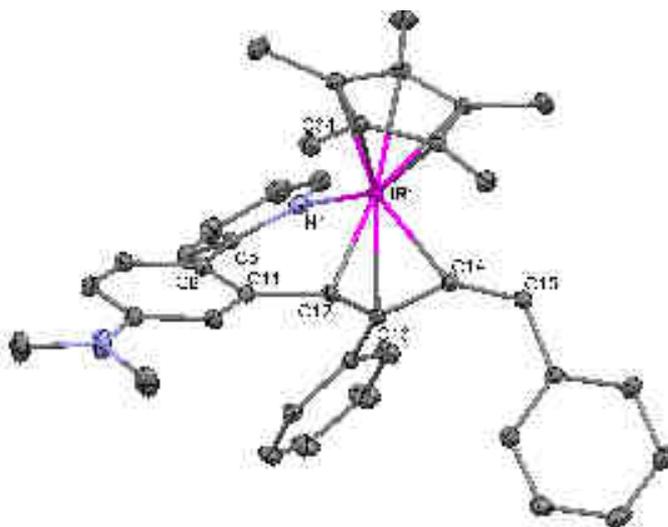


Figure 2. Diagramme ORTEP de composé **14a**; les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté. Quelques distances interatomiques (Å), angles (°) ont été choisis pour **14a**: Ir(1)-N(1) 2.103(2), Ir(1)-C(12) 2.160(2), Ir(1)-C(13) 2.221(2), Ir(1)-C(14) 2.082(2), Ir(1)-C(34) 2.233(2), C(12)-C(13) 1.441(3), C(13)-C(14) 1.417(3), C(14)-C(15) 1.328(3), C(14)-C(15) 1.328(3), C(14)-Ir(1)-N(1) 103.3(1), C(14)-Ir(1)-C(12) 68.9(1), N(1)-Ir(1)-C(12) 88.91(8), N(1)-Ir(1)-C(13) 79.88(8), C(14)-Ir(1)-C(13) 38.28(8), C(14)-C(13)-C(12) 114.3(2)

Le métallacycle inhabituel à huit chaînons induit une certaine hélicité dont le point de départ de l'hélice est l'atome d'azote de la pyridine (N1), passant par le carbone vinylique C(14) et se terminant au centre métallique iridium (Ir1). Celui-ci arbore une géométrie de coordination pseudo-*T*₄. L'atome Ir(1) est coordonné par la double liaison entre les carbones C(12),C(13) en mode η^2 dont les distances interatomiques Ir(1)-C(12) et Ir(1)-C(13) sont respectivement de 2.160(2) et 2.221(2) Å. Ce type de coordination affecte la longueur de la double liaison C(12)=C(13) par une augmentation de la distance interatomique C(12)-C(13) qui passe à 1.441(3) Å. Une telle longueur est significativement supérieure à celle attendue pour une double liaison libre.

Les deux fragments aryle et pyridyle du ligand chélatant ne sont pas dans le même plan mais décalés l'un par rapport à l'autre avec une angle de torsion N(1)-C(5)-C(6)-C(11) de 35.37° en valeur absolue. Les groupements phényles des fragments phénylacétylènes insérés sont

relativement éloignés. Le groupement phényle lié au carbone C(13) en revanche est plutôt voisin du fragment pyridyle.

C.III.2.1. mécanismes réactionnels

C.III.2.1.a. mécanisme d'insertion dans la liaison M-C de l'iridacycle

Le composé de double insertion **14a** est obtenu par réaction du phénylacétylène avec l'iridacycle simple **8a** non π -coordiné.

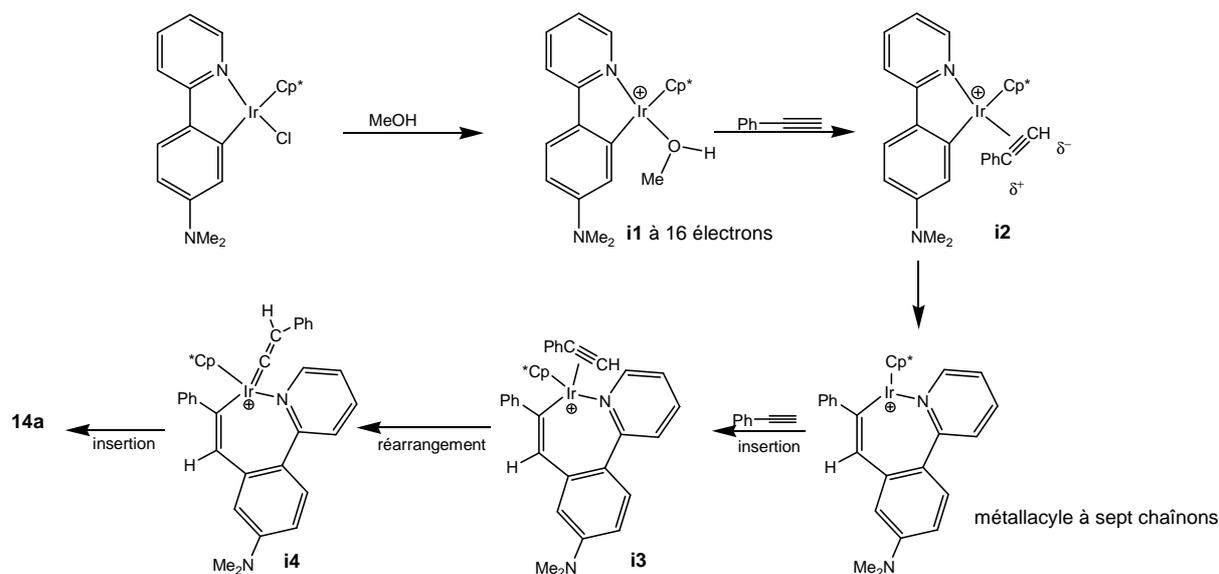


Schéma 10. Mécanisme proposé pour la réaction d'insertion de phénylacétylène dans la liaison M-C de l'iridacycle **8a**

La liaison Ir-Cl du complexe **11a** est dissociée dans le MeOH pour former un intermédiaire à 16 électrons solvaté (**i1**). Cet intermédiaire électrophile est donc disposé à coordiner régiosélectivement (le carbone le plus pauvre en électrons orienté vers la liaison M-C) la triple liaison du phénylacétylène (**i2**). Dans une seconde étape le phénylacétylène subit l'insertion dans la liaison M-C pour former un métallacycle à sept chaînons (**i3**). Celui-ci, réactif en raison de la charge positive localisée sur l'iridium, est disposé à insérer une seconde molécule de phénylacétylène préalablement coordonnée à l'iridium et réarrangée en son isomère vinylidène (**i4**). Ceci mène donc à une deuxième insertion qui produit le composé

observé **14a**. Jones *et al.* [16] ont proposé un mécanisme similaire pour une double insertion du phénylacétylène dans la liaison M-C de l'iridacycle dérivé de ligand C[^]N.

La réaction de double insertion n'a pas été observée dans CH₂Cl₂ et THF, vraisemblablement parce que ces solvants ont une constante diélectrique insuffisante pour initier la dissociation de la liaison Ir-Cl du composé de départ **11a** (ou **8a**).

C.III.2.1.b. Mécanisme de la réaction du phénylacétylène avec **11a** dans le MeOH en présence de traces d'eau.

La réaction du phénylacétylène avec le complexe **11a** donne lieu à un composé acyl-iridium **13a**. Cette réaction est promue par la présence d'eau dans le milieu réactionnel. Le rôle des traces d'eau a été établi par marquage isotopique à l'O¹⁷ qui nous a permis de postuler la formation transitoire d'un intermédiaire de type iridium-vinylidène.

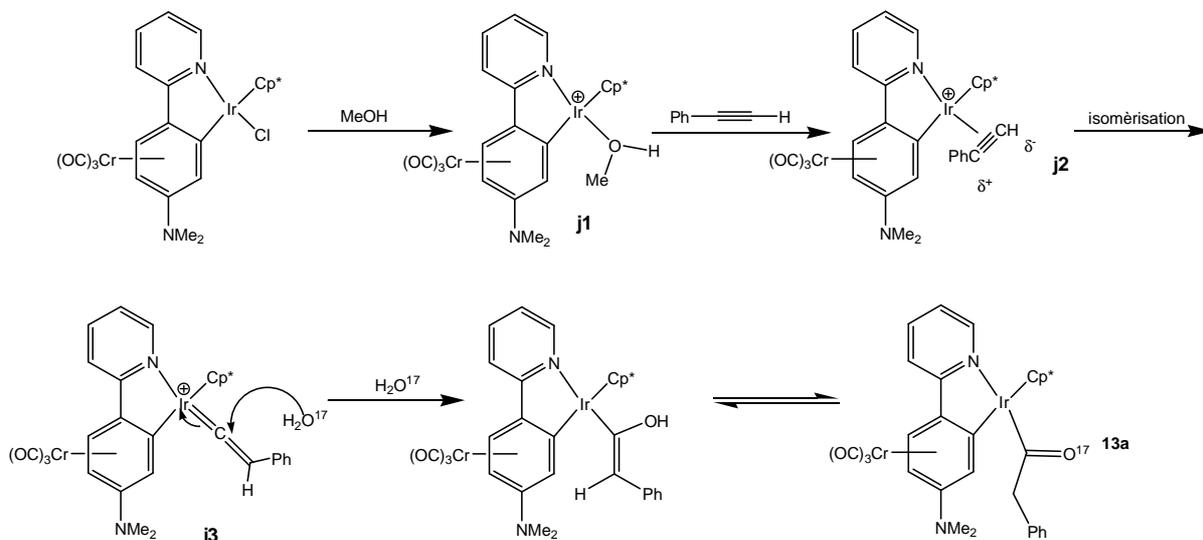


Schéma 11. Mécanisme proposé pour la formation de complexe avec une liaison acyl-iridium. Le mécanisme de formation de la liaison acyl-iridium dans le complexe **11a** est présenté dans le schéma 11. La liaison Ir-Cl du composé **11a** est dissociée dans le MeOH pour former un intermédiaire à 16 électrons solvate (**j1**). Une molécule d'alcyne coordine l'atome métallique d'iridium de l'intermédiaire électrophile (**j1**) pour donner un intermédiaire à 18 électrons (**j2**)

qui subit ensuite un réarrangement pour livrer l'isomère vinylidène (**j3**). A ce stade deux voies réactionnelles seraient possibles:

- La première serait l'insertion d'alcyne dans la liaison M-C, pour donner le produit de double insertion, avec perte du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**14a**). Cette voie est considérée minoritaire parce que le composé **14a** a été obtenu avec 12 % de rendement en présence d'eau.
- La deuxième voie s'effectue par attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur le vinylidène d'iridium (**j3**) conduisant à un énol-iridium qui se tautomérise pour produire le composé **13a**. Cette voie réactionnelle pourrait expliquer la formation des complexes acyl-iridium.

L'utilisation d'eau marquée ^{17}O nous a permis de confirmer par RMN ^{17}O l'attaque nucléophile de l'eau sur le carbone le plus électropositif du vinylidène (**J3**). Le spectre RMN ^{17}O (par rapport à H_2O^{17}) présente un singulet à $\delta = 377$ ppm correspondant au noyau ^{17}O du fragment acyl-iridium du composé **13a** (Figure 3). La réaction de formation d'acyl-iridium dans le CD_3OD en présence des traces de D_2O est fortement inhibée, probablement en raison d'un effet isotopique primaire suggérant que l'étape cinétiquement déterminante dans la formation de **13a** implique un transfert de deutérium.

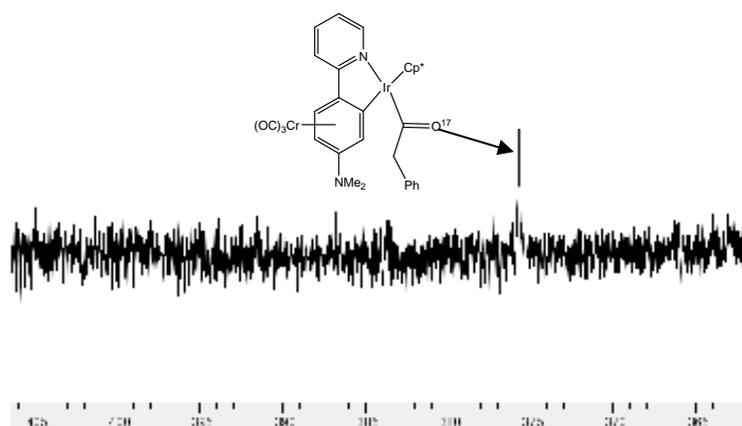


Figure 3. Spectre RMN d' ^{17}O pour le complexe **13a**

C.III.2.2. L'effet de présence d'un fragment métallique π -coordiné à un iridacycle sur la réaction d'insertion du phénylacétylène dans la liaison M-C

Nous avons montré dans ce chapitre que le complexe iridacyclique π -coordiné par le fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ **11a** réagit avec le phénylacétylène et les traces d'eau contenues dans MeOH pour donner majoritairement un composé acyl-iridium **13a**. La même réaction réalisée avec le cycloiridé non π -coordiné **8a** dans les mêmes conditions opératoires conduit à un produit unique de double insertion d'alcyne **14a**. D'après ces observations nous avons constaté que le fragment métallique π -coordiné $\text{Cr}(\text{CO})_3$ joue un rôle dans la formation de complexe acyl-iridium. Ce fragment métallique pourvu d'un effet électro-attracteur draine une partie de la densité électronique de l'arène du complexe **11a**. L'effet électronique de ce fragment métallique peut ainsi altérer la réactivité de l'intermédiaire vinylidène (Schéma 11, **J3**), jusqu'au point de réagir avec l'eau présente dans le milieu, plutôt que d'effectuer une insertion dans la liaison M-C.

Les composés iridacycliques π -coordinés **9a**²⁺ et **10a**⁺ contenant les fragments $[\text{Cp}^*\text{Ir}]^{2+}$ et $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ ne réagissent pas avec le phénylacétylène dans le MeOH (Schéma 12).

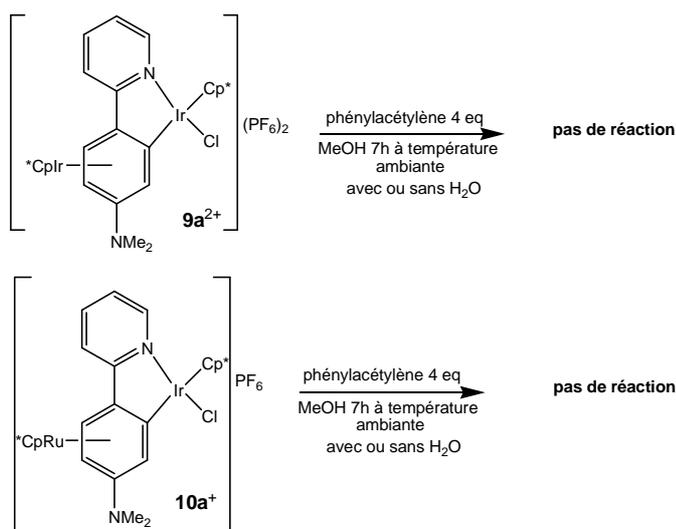
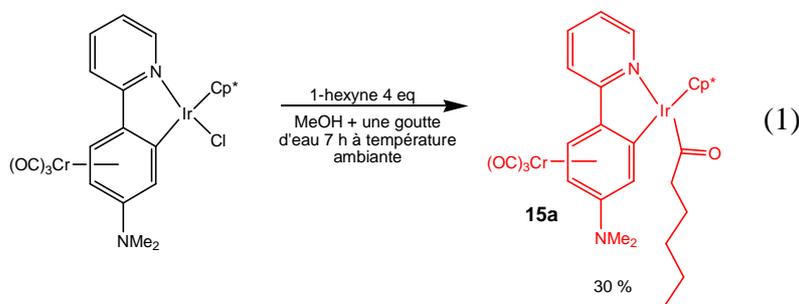


Schéma 12

C.III.2.3. Etude de la réactivité des complexes iridacycliques (**11a** et **8a**) vis-à-vis d'alcynes vrais aliphatiques

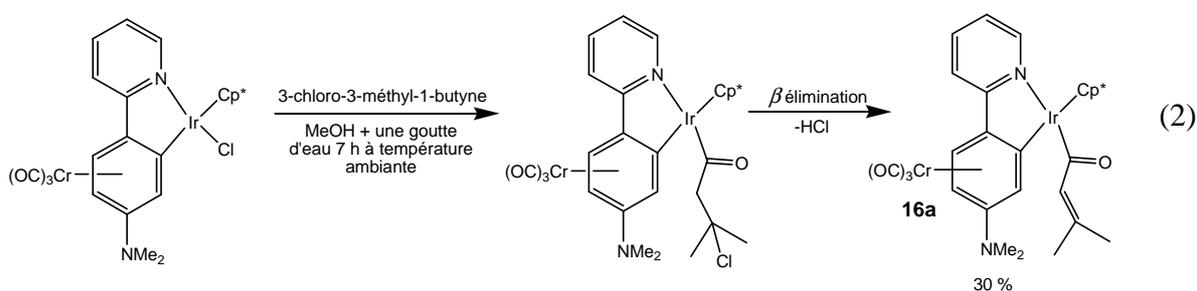
A propos des résultats obtenus ci-dessus, nous avons décidé d'étudier la réactivité des alcynes vrais aliphatiques tels que les 1-hexyne et 3-chloro-3-méthyl-1-butyne vis-à-vis des complexes **11a** et **8a**. Le traitement du complexe **11a** avec un excès (4 équivalents) de 1-hexyne dans MeOH en présence de traces d'eau conduit à un produit unique **15a** (1) avec un rendement de 30 % après purification par chromatographie sur une colonne de silice. En absence d'eau le rendement de cette réaction ne dépasse pas 5 %.



Le produit **15a** obtenu est un complexe acyl-iridium qui a été caractérisé par spectroscopies RMN et IR. Le spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du composé **15a** montre dans la partie aliphatique un triplet à $\delta = 0.7$ ppm intégrant pour trois protons, un multiplet à $\delta = 0.83$ ppm intégrant pour deux protons, un multiplet à $\delta = 1.02$ ppm intégrant pour quatre protons et finalement un triplet à $\delta = 1.84$ ppm intégrant pour trois protons, ces signaux sont identifiés comme appartenant au fragment hexanoyl-iridium. Les signaux aromatiques typiques du fragment $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ apparaissent entre $\delta = 4.5$ et 6 ppm et les signaux correspondant au fragment pyridyle apparaissent entre $\delta = 7$ et 8.6 ppm. Le spectre RMN ^{13}C nous indique la présence du groupement carbonyle du fragment hexanoyl-iridium par un signal situé à $\delta = 223.7$ ppm. Le spectre IR à l'état solide du composé **15a** montre les présences de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\nu_{\text{CO}} = 1832, 1926 \text{ cm}^{-1}$) et du fragment hexanoyl-iridium ($\nu_{\text{C=O}} = 1616 \text{ cm}^{-1}$).

Résultats et discussions

La réaction de **11a** avec un excès de 3-chloro-3-méthyl-1-butyne dans les mêmes conditions (MeOH, traces d'eau) aboutit à la formation d'un produit d'acyl-iridium **16a** α,β insaturé avec un rendement de 30 % après purification. L'alcyne 3-chloro-3-méthyl-1-butyne réagit avec le complexe **11a** pour former le composé acyl-iridium correspondant qui subit ensuite une β élimination (libération de HCl) en créant une double liaison en position α et β de la cétone (2). Le composé **16a** de type 3-méthyl-2-butanoyl-iridium a été caractérisé par spectroscopies RMN, IR et par analyse structurale par diffraction des rayons-X.



Le spectre RMN ^1H (400 MHz) du composé **16a** montre deux singulets ($\delta = 1.36$ et 1.5 ppm) et un singulet déblindé ($\delta = 5.6$ ppm) correspondant respectivement aux groupements méthyles et au proton vinylique (en position α de la cétone) du fragment acyl-iridium. Les autres signaux du ligand arène et de la pyridine sont observés à des déplacements chimiques (δ) situés entre 5 et 8.5 ppm. Le spectre RMN ^{13}C de ce composé **16a** révèle la présence du groupement carbonyle du fragment acyl-iridium par un signal à $\delta = 222$ ppm. La spectroscopie IR complète les observations réalisées en RMN, elle montre une bande d'élongation à $\nu = 1624$ cm^{-1} correspondant à l'acyl-iridium et deux autres bandes d'élongation à $\nu = 1828, 1922$ cm^{-1} produites par l'entité π -coordinée $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

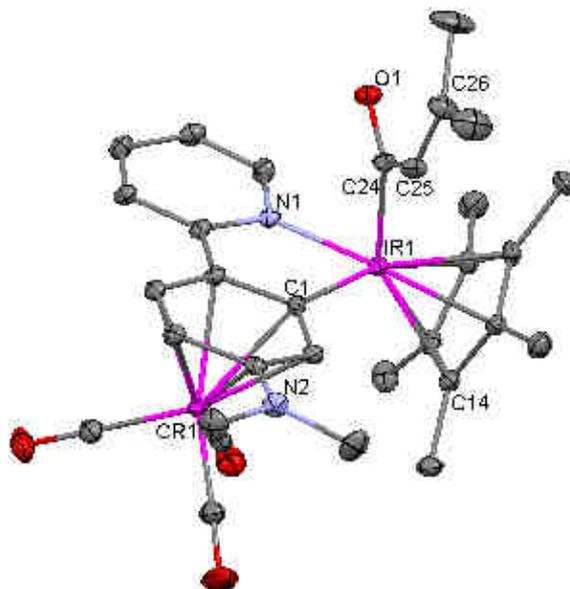


Figure 4. Diagramme ORTEP du composé **16a**, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté. Quelques distances interatomiques (Å), angles (°) ont été choisis pour **16a**: Ir(1)-C(1) 2.034(4), Ir(1)-N(1) 2.070(3), Ir(1)-C(24) 2.034(4), C(24)-C(25) 1.485(6), C(26)-C(25) 1.340(6), O(1)-C(24) 1.227(5), Ir(1)-C(14) 2.278(4), C(1)-Ir(1)-C(24) 86.2(2), C(24)-Ir(1)-N(1) 84.3(2), C(1)-Ir(1)-N(1) 78.3(1), C(26)-C(25)-C(24) 127.0(4), C(25)-C(24)-Ir(1) 117.5(3).

L'analyse structurale par diffraction des rayons-X du composé **16a** (Figure 4) nous a confirmé la formation d'un acyl-iridium avec une distance interatomique carbone-iridium (C24-Ir) de 2.034(4) Å comparable à celle du composé **13a**. La présence de la double liaison en α et β du carbonyle du fragment acyl-iridium a été justifiée par la distance interatomique courte C25-C26 correspondant à 1.34(6) Å qui est une valeur typique pour une liaison C=C.^[19] Le fragment 3-méthylbutanoyle coordiné à l'iridium est en relation *anti* par rapport à l'entité Cr(CO)₃. Le vecteur Ir-C24 est quasiment perpendiculaire au plan moyen du chélate (N1-Ir-C1 = 86.03°). L'oxygène du groupement acyle (O1) dans le composé **13a** est orienté dans le sens du groupement NMe₂ (Figure 1) tandis que dans le composé **16a** cet oxygène est dirigé dans le sens inverse. Les distances interatomiques Ir-C1 et Ir-N1 sont respectivement 2.034(4) et 2.070(3) Å, elles sont plus courtes que celles du composé **13a**.

Les réactions entre le complexe cycloiridé simple non π -coordiné **8a** avec les alcynes vrais (1-hexyne et 3-chloro-3-méthyl-1-butyne) dans le MeOH avec ou sans traces d'eau donnent des composés instables se dégradant lors de tentatives de purification chromatographique. Nous

avons constaté que ces produits qui pourraient être des produits d'insertion(s) se décomposent lorsque la concentration d'alcyne diminue dans le milieu. Nous avons essayé d'autres méthodes de purification comme la recristallisation dans le but de tenter d'isoler les produits formés, mais nous nous sommes heurtés à la décomposition de ces produits.

C.III.3. conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la réaction d'insertion des alcynes vrais dans la liaison Ir-C d'un iridacycle à 5 chaînons simple ou π -coordiné par des fragments métalliques neutres et cationiques. Cette réaction n'est possible que dans le MeOH parce que ce solvant polaire protique a la capacité de polariser la liaison Ir-Cl et de provoquer sa dissociation. Nous avons constaté que le complexe iridacyclique π -coordiné par l'entité métallique $\text{Cr}(\text{CO})_3$ réagit avec l'alcyne de plusieurs manières selon les conditions opératoires. Un complexe acyl-iridium a été obtenu majoritairement en présence d'eau et le produit d'une double insertion a été libéré majoritairement après la perte du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en absence d'eau. Il a été établi que l'eau aiguille le système soit dans un sens soit dans l'autre. Le recours au marquage isotopique à ^{17}O nous a permis de confirmer la formation transitoire d'un intermédiaire de type Ir-vinilydène dans la réaction de formation des complexes acyl-iridium. Les complexes π -cationiques ne réagissent pas avec les alcynes. La réaction des iridacycles simples non π -coordinés avec les alcynes en présence ou en exclusion d'eau abouti à un produit unique correspondant à la double insertion d'alcyne dans la liaison Ir-C du métallacycle. Enfin dans ce chapitre nous avons montré une réactivité différente de l'iridacycle vis-à-vis de l'alcyne par rapport à Davies et Jones (Schéma 13) en ouvrant l'horizon à des nouveaux composés moins présentés dans la bibliographie comme les complexes acyl-iridium.

Résultats et discussions

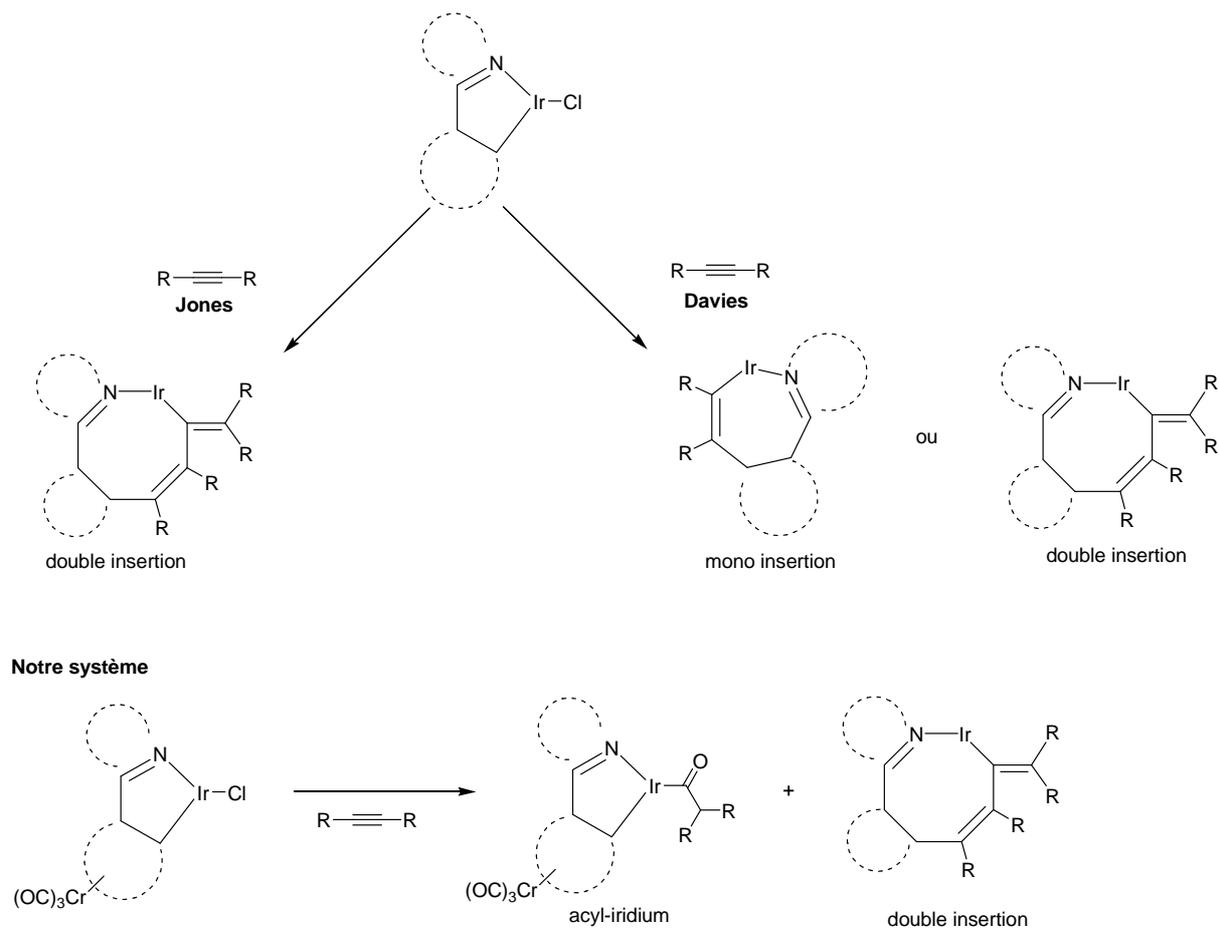


Schéma 13

C.III.5. Références

- (1) A. D. Ryabov, *Synthesis*. **1985**, 233
- (2) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 995
- (3) (a) Pfeffer, M. *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 335; (b) M. Pfeffer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1990**, 109, 567.
- (4) Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Urriolabeitia, E. P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 947.
- (5) Abbenhuis, H. C. L.; Pfeffer, M.; Sutter, J.-P.; de Cian, A.; Fischer, J.; Ji, H. L.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1993**, 12, 4464.
- (6) Ferstl, W.; Sakodinskaya, I. K.; Beydoun-Sutter, N.; LeBorgne, G.; Pfeffer, M.; Ryabov, A. D. *Organometallics* **1997**, 16, 411.
- (7) D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, K. Singh, *Organometallics* **2010**, 29, 1413.
- (8) (a) J. Spencer, M. Pfeffer, A. Decian, J. Fischer, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1005. (b) F. Maassarani, M. Pfeffer, J. Spencer, E. Wehman, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 265. (c) J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Organometallics* **1995**, 14, 2214. (d) A. E. Kelly, S. A. Macgregor, A. C. Willis, J. H. Nelson, E. Wenger, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 352, 79.
- (9) H. Osson, M. Pfeffer, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1169
- (10) (a) F. Maassarani, M. Pfeffer, G. L. Borgne, G. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 488
(b) F. Maassarani, M. Pfeffer, G. L. Borgne, *Organometallics* **1987**, 6, 2043
- (11) A. D. Ryabov, R. Van Eldik, G. L. Borgne, M. Pfeffer, *Organometallics* **1993**, 12, 1386
- (12) J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 817
- (13) H. C. L. Abbenhuis, M. Pfeffer, J.-P. Sutter, A. de Cian, J. Fischer, H. L. Ji, J. H. Nelson, *Organometallics* **1993**, 12, 4464.
- (14) W. Ferstl, I. Sakodinskaya, K. N. Beydoun-Sutter, G. Le Borgne, M. Pfeffer, D. Ryabov Alexander, *Organometallics* **1997**, 16, 411
- (15) L. Li, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12414.
- (16) L. Li, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2010**, 29, 4593
- (17) M. Pfeffer, J. P. Sutter, E. P. Urriolabeitia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 947.
- (18) X. Song, K. Shing Chan, *Organometallics* **2007**, 26, 965
- (19) L. Pauling, L. O. Brockway, J. Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57 (12), 2705

Résultats et discussions

Chapitre CIV
Catalyse d'hydroamination et d'hydrosilylation/protodesilylation

C.IV.1. Introduction

C.IV.1.a. Hydroamination intermoléculaire d'alcynes

Les amines et imines sont d'importants intermédiaires réactionnels dans la synthèse de produits naturels, d'agents pharmaceutiques ou dans les industries agrochimiques et des colorants. ^[1] La voie chimique habituellement mise en œuvre pour la synthèse d'imines consiste en la condensation de cétones en présence d'amine primaire. Cependant cette méthode est peu adaptée pour la synthèse de cétimines aromatiques en raison de la faible réactivité des arylcétones. ^[2, 3] L'addition directe de la liaison N-H d'une amine sur un substrat insaturé comme un alcyne ou un alcène en présence d'un catalyseur est une voie de synthèse alternative, simple, efficace, respectant le principe d'économie d'atome pour les cétimines et énamines. Cette réaction fondamentale simple est appelée l'hydroamination des alcynes (ou des alcènes) et elle se déroule sans aucune formation de produits secondaires (Schéma 1). ^[4] Par ce processus, plusieurs millions de tonnes de différentes imines et amines sont produites chaque année dans le monde. ^[5]

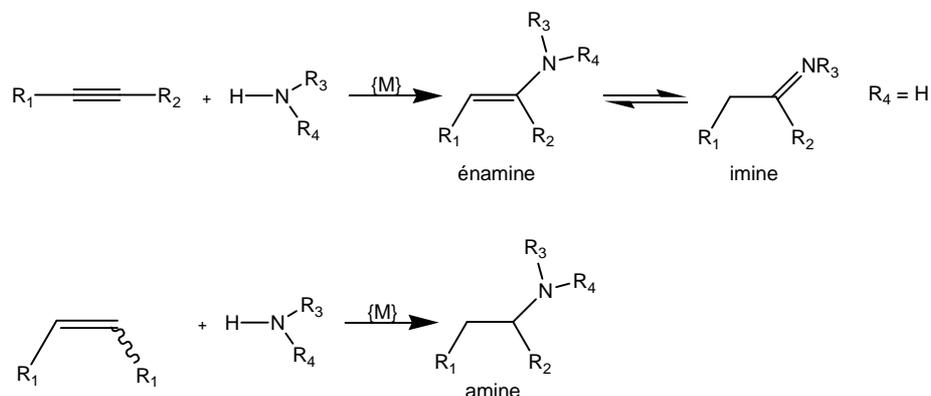


Schéma 1. Réaction d'hydroamination catalysée

En raison d'interactions électrostatiques répulsives, les amines ne sont pas capables de réagir spontanément avec les alcynes ou les alcènes. De ce fait l'hydroamination d'un substrat insaturé ne peut être réalisée qu'en présence de certains catalyseurs. Deux isomères peuvent être formés par l'hydroamination d'alcyne. Dans le souci de les distinguer, le recours à la

règle de Markovnikov est souvent utilisé par analogie au processus d'hydrohalogénéation d'alcènes. Ainsi, l'hydroamination d'un alcyne terminal comme indiqué dans le schéma 2 peut conduire principalement à un produit dit de Markovnikov ou *anti*-Markovnikov selon la position adoptée par le groupement amino. Un objectif important pour la réaction d'hydroamination est la régiosélectivité de l'addition.



Schéma 2

Un certain nombre de complexes organométalliques sont connus pour catalyser l'hydroamination intermoléculaire d'alcynes terminaux, dans la plupart des cas, ces réactions sont catalysées par des complexes à base de titane, [6] fer, [7] zinc, [8] palladium, [9] ruthénium [10] et de mercure. [11] Récemment des complexes à base d'iridium [12] et de rhodium ont démontré une activité catalytique intéressante dans la réaction d'hydroamination d'alcynes terminaux.

Dans les années 1980, Barluenga *et al.* [13] ont constaté que le HgCl_2 peut catalyser régiosélectivement l'hydroamination d'alcynes terminaux aliphatiques et aromatiques avec des amines aromatiques primaires et secondaires. Ces réactions sont effectuées dans du THF à différentes températures en fonction des amines utilisées (à température ambiante pour les amines primaires et à 60°C pour les amines secondaires). Imines et énamines ont ainsi été obtenues par l'utilisation d'amines primaires et d'amines secondaires respectivement (Schéma 3).

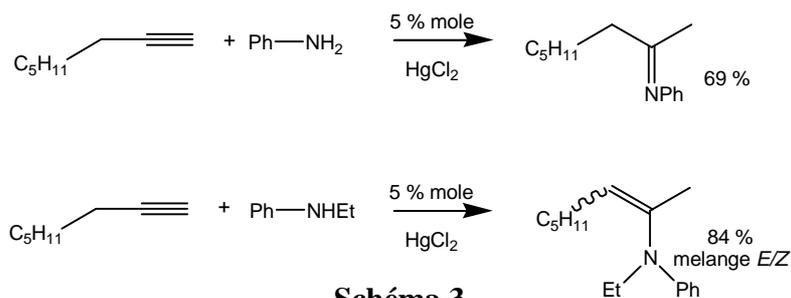


Schéma 3

Résultats et discussions

En 1992 Bergman *et al.* ^[14] ont découvert que le zirconium bisamide $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ pouvait catalyser l'addition intermoléculaire de la 2,6-diméthylaniline sur les alcynes et les alcènes. Ces réactions sont réalisées en présence de bisamide 2-3 % molaire à 90-104 °C dans le benzène ou le toluène. Dans ces conditions, les énamines sont formées catalytiquement avec un rendement de 60 %. L'étude cinétique de l'addition de la 2,6-diméthylaniline sur la triple liaison du diphenylacétylène a indiqué que le $\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}$ réagit avec l'amine en question pour former le bisamide constituant l'espèce active pouvant déclencher l'hydroamination des alcynes (Schéma 4).

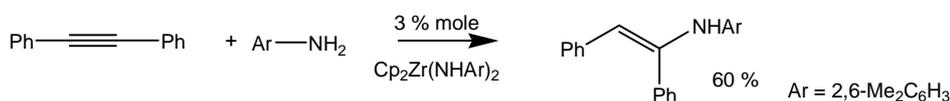


Schéma 4

Toujours en 1992, Livinghouse *et al.* ^[15] ont démontré que les complexes à base de titane tels que CpTiCl_3 et $\text{CpTiCl}(\text{NEt})_2$ sont de bons catalyseurs pour l'hydroamination intramoléculaire d'aminoalcynes. Par contre, ces complexes de titane ne sont pas capables de catalyser les réactions d'hydroamination intermoléculaire.

De grands progrès dans le domaine des complexes des métaux du groupe IV en tant que catalyseurs ont été effectués en 1999. Le composé Cp_2TiMe_2 peu coûteux, de faible toxicité a été utilisé dans des réactions d'hydroamination intermoléculaire d'alcynes. ^[16] Les aryl- et alkyl-amines primaires peuvent être couplées aux alcynes symétriques et asymétriques en présence de ce composé (Schéma 5).

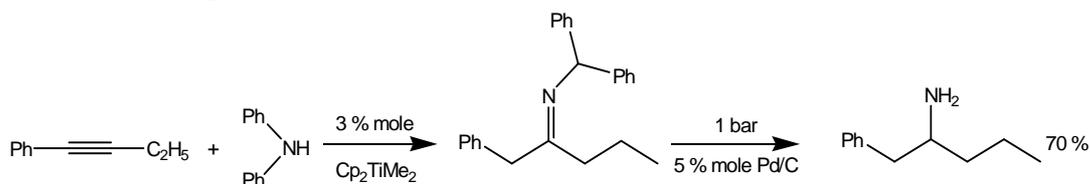


Schéma 5

Résultats et discussions

Les réactions d'hydroamination catalysées par Cp_2TiMe_2 ont été effectuées à 100-110 °C dans du toluène pendant 40-72 h. Récemment Doye *et al.* ^[17] ont montré que le composé $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ (Ind = indényle) pouvait être un catalyseur très actif et d'usage général dans l'hydroamination intermoléculaire d'alcynes. Les réactions d'hydroamination des alcynes (terminaux et disubstitués) sont envisagées avec les amines de différents types (arylamines, *tert*-alkylamines, *n*-alkylamines) à 105 °C dans du toluène, en présence de 5 % molaire de $\text{Ind}_2\text{TiMe}_2$ pendant 24 h (Schéma 6).



Schéma 6

Les complexes de ruthénium sont connus depuis 1999 pour leur action comme des catalyseurs d'hydroamination des alcynes. La première réaction d'hydroamination d'alcynes a été mentionnée par Uchimaru *et al.* ^[18] Il s'agit d'une réaction d'addition de liaison N-H de la *N*-méthylaniline sur la triple liaison du phénylacétylène en présence d'une quantité catalytique de composé $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Cette réaction est réalisée à 70 °C pendant 18 h en absence de solvant afin de former le produit correspondant *N*-(1-phényléthylidène)benzèneamine. Cependant, un excès de dix équivalents d'amine est nécessaire, sans quoi les énamines correspondantes sont obtenues avec de très faibles rendements.

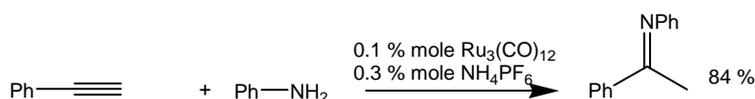


Schéma 7

Cette réaction d'hydroamination est cependant limitée aux substrats *N*-méthylanilines ou phénylacétylènes. Wakatsuki *et al.* ^[19] ont alors développé cette réaction en mettant en place un nouveau système catalytique basé sur un complexe de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ augmentant considérablement le rendement (Schéma 7). La combinaison de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec une petite

quantité du sel d'ammonium (NH_4PF_6) permet une augmentation conséquente de l'activité catalytique du cluster ruthéniumcarbonyle.

Les complexes à base de palladium ont montré une capacité à catalyser des réactions d'hydroamination intermoléculaires. En 1999 Yamamoto *et al.* [20] ont utilisé le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 % mol) dans le but de catalyser les réactions d'hydroamination des alcynes aromatiques avec les amines secondaires. Ces réactions ont été réalisées dans du dioxane sec à 100 °C durant 12 h en présence de 10 % molaire d'acide benzoïque. Ce dernier joue un rôle essentiel dans ce processus du fait de la combinaison entre le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et l'acide benzoïque générant une espèce de type 'hydrure de palladium' permettant l'isomérisation des alcynes en allènes correspondants. Cette réaction d'hydroamination donne accès à divers amines allyliques (Schéma 8).

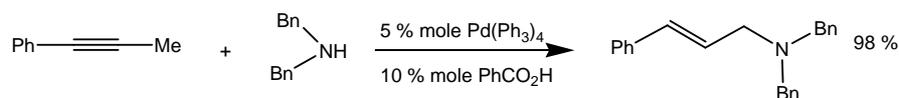


Schéma 8

L'activation d'alcynes par des complexes d'iridium(III) pour ensuite effectuer une attaque nucléophile est très rare dans la bibliographie. Récemment en 2005 Crabtree *et al.* [21] ont trouvé un complexe d'hydrure d'iridium(III) capable de catalyser la cyclisation de *o*-alcynylanilines (hydroamination intramoléculaire) afin de former les produits correspondants, avec un rendement élevé (Schéma 9).

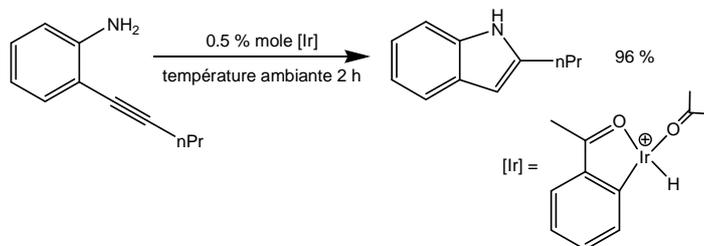


Schéma 9

Messerle *et al.* [22] ont découvert un complexe d'iridium(I) possédant une activité catalytique excellente vis à vis de la réaction d'hydroamination intramoléculaire de 4-pentyn-1-amine permettant la formation après hydrosilylation de l'intermédiaire imine, du produit 2-méthylpyroline (Schéma 10).

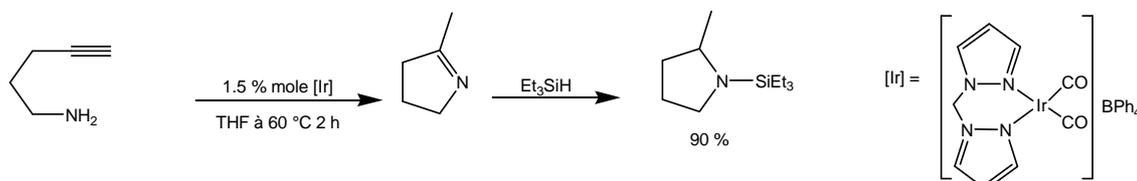


Schéma 10

En 2007 Liu *et al.* [23] ont préparé un complexe d'hydrure d'iridium(III) à base du ligand *o*-(diphénylphosphino)(*N*-benzylidène)aniline (**P[^]N**). La combinaison de ce complexe avec le tétrakis(3,5-trifluorométhylphényl)borate de sodium (NaBAR^F) constitue une nouvelle classe de catalyseurs pour les deux réactions d'hydroamination intermoléculaire et intramoléculaire d'alcynes. Par ailleurs, ce complexe a montré une certaine capacité à hydrosilyler les imines formées. Ces réactions sont réalisées dans du toluène au reflux pendant 12-24 h (Schéma 11).

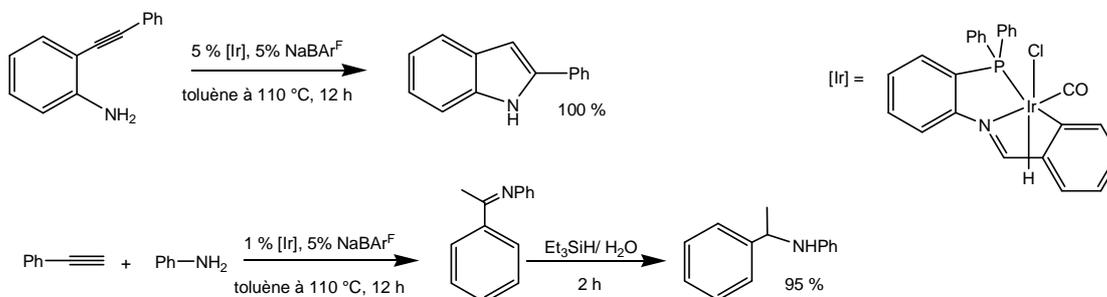


Schéma 11

C.IV.1.b. Hydrosilylation/protodésilylation d'imines

La réaction d'hydrosilylation quant à elle est une réaction de réduction qui se résume formellement à l'addition d'un silane et plus précisément d'une liaison Si-H sur une molécule organique insaturée. La réaction d'hydrosilylation apporte une alternative aux réductions d'imines et de cétones classiques par LiAlH₄ ou NaBH₄. L'utilisation de ces agents réducteurs

reste délicate de part leur réactivité ne faisant que peu de distinction entre les groupements fonctionnels d'une molécule et de part la nécessité de conditions plus exigeantes. L'hydrosilylation/protodésilylation^[24] catalytique est un processus intéressant et attractif pour l'hydrogénation d'imines. Les conditions expérimentales utilisées sont simples, elles ne nécessitent pas l'emploi de dihydrogène ou de températures élevées. Par ailleurs, cette réaction peut être dans certain cas stéréosélective, permettant d'obtenir une amine chirale. La plupart des catalyseurs efficaces pour l'hydrosilylation d'imines sont des complexes comprenant des métaux de transition de type Rh,^[25] Ti,^[26] Ru,^[27] Cu^[28] et Ni.^[29] Cependant, les complexes organométalliques à base d'iridium, actifs en catalyse d'hydrosilylation d'imines sont très peu représentés dans la bibliographie.^[33]

L'hydrosilylation catalysée par des complexes de Rh a été largement étudiée suite à l'apparition du catalyseur de Wilkinson (PPh₃)₃RhCl. En 1973 Kagan *et al.*^[25] ont procédé à la catalyse de réactions d'hydrosilylation asymétrique d'imines et de cétones par le complexe [DIOPRhCl]₂.

Suite au développement de catalyseurs organométalliques à base de titane pour l'hydrosilylation de cétones, Buchwald *et al.*^[26, 30] ont étudié la réaction catalytique d'hydrosilylation d'imines par des complexes titanocènes. Ce système catalytique a permis la préparation d'amines dans des conditions douces, avec des excès énantiomérique (*ee*) et TON remarquables. Le complexe difluoro-(tetrahydroindenyl)titane(III) ([EBTHI]TiF₂) a permis la catalyse d'hydrosilylation asymétrique de *S-N*-arylamines avec un excès énantiomérique de 99 %. Cependant cette réaction est divisée en deux étapes:

-la première étape est la formation d'un hydrure de titane(III) par traitement du complexe [EBTHI]TiF₂ par le PhSiH₃ dans du THF sec en présence de la pyrrolidine et de MeOH.

Résultats et discussions

-La deuxième étape consiste à additionner l'imine sur l'hydrure formé à température ambiante (Schéma 12).

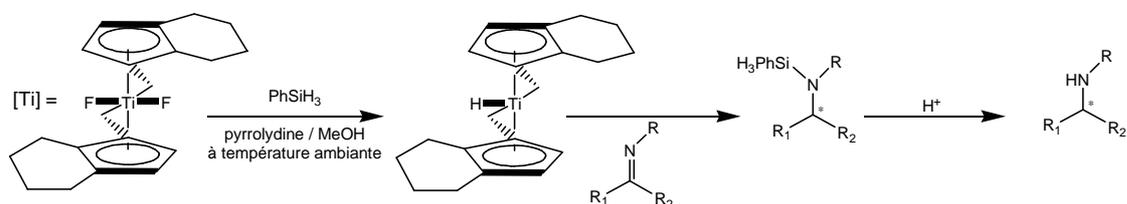


Schéma 12

La synthèse de sertaline, un antidépresseur commercial est un exemple représentatif de cette hydrosilylation catalytique.

En 1998 Hidai *et al.* [27] ont développé la première réaction d'hydrosilylation énantiosélective de cétones et d'imines catalysée par des complexes organoruthénés. Les complexes de type [RuCl₂PPh₃L] (où L est un ligand chiral), sont considérés comme des catalyseurs efficaces en hydrosilylation d'imines permettant d'obtenir des amines avec un rendement de 60 % et un excès énantiomérique (*ee*) de 88 % après 48 h. La réaction d'imines avec le diphenylsilane est réalisée dans du toluène à 0 °C en présence d'une quantité catalytique de complexe du ruthénium (Schéma 13).

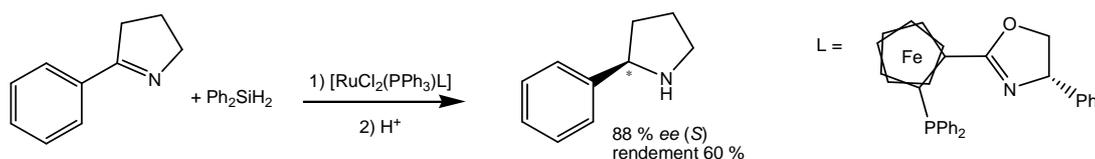


Schéma 13

Des exemples d'hydrosilylations d'imines catalysées par des complexes de nickel sont rares dans la bibliographie. Berkessel *et al.* [29] ont découvert que la combinaison d'acétate de nickel(II) avec le thiosemicarbazone de salicyladehyde dans le DMSO est efficace en catalyse, notamment pour l'hydrosilylation d'imines (Schéma 14).

Résultats et discussions

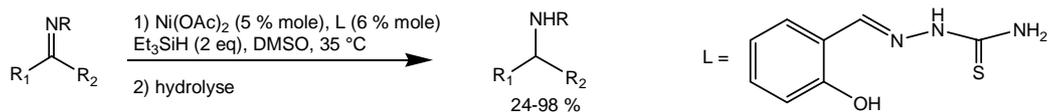


Schéma 14

L'hydruure de cuivre(I) est l'un des hydruures les plus répandus dans la bibliographie. Un problème d'instabilité notoire a été résolu par Osborn *et al.* [31] par la formation d'un complexe hexamérique $[(Ph_3P)CuH]_6$ qui est une forme stable d'hydruure de cuivre.

Stryker *et al.* [32] ont utilisé ce complexe hexamérique pour réduire régiosélectivement les cétones α , β insaturés. Récemment Lipshutz *et al.* [28] ont montré une réaction d'hydrosilylation d'imines catalysée par l'hydruure de cuivre. Il s'agit d'une réaction de réduction énantiosélective d'imines en amines en présence de Cu-H préparé in-situ à partir du CuCl, NaOMe, DTBM-SEGPHOS et le TMDS (tetraméthylidisiloxane) comme source d'hydruure (Schéma 15).

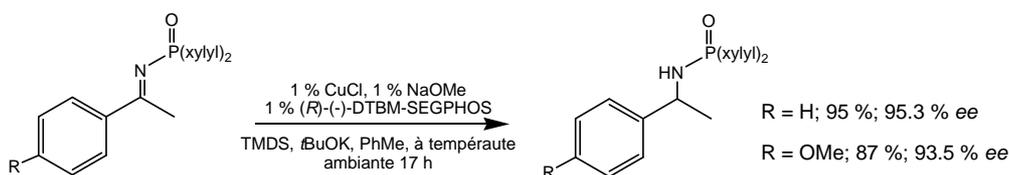


Schéma 15

Contrairement aux complexes du rhodium, les complexes d'iridium ont été moins étudiés en tant que catalyseurs pour la réaction d'hydrosilylation de cétones et d'imines. Cela pourrait s'expliquer par l'instabilité des complexes d'iridium comportant des ligands labiles. [33] Cependant, les complexes d'iridium comportant des ligands de type phosphine peuvent catalyser la réaction d'hydrosilylation d'imines. En 1999 Hidai *et al.* [34] ont montré que les complexes d'iridium(I) $[Ir(COD)CIL]$ ou (L est un ligand chiral) permet de passer énantiosélectivement de l'imine à l'amine par l'utilisation du silane. Cette réaction (Schéma 16) a été effectuée dans l'éther (Et_2O) à 0 °C pendant 20 h avec des rendements et excès

énantiomériques variant en fonction du type d'imine (imine cyclique: 95 %, 85 % *ee*; non cyclique: 56 %, 89 % *ee*)

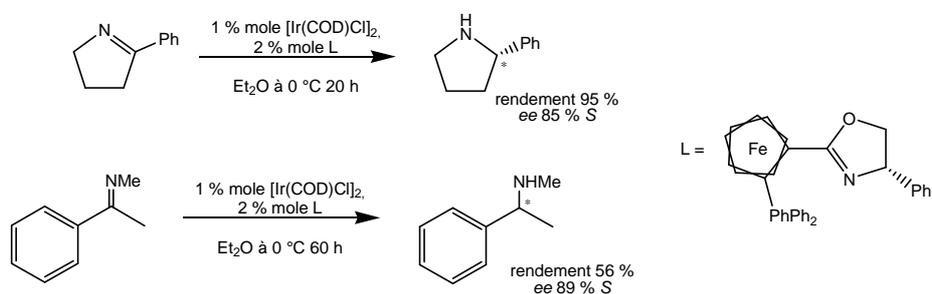


Schéma 16

Récemment, en 2003 Messerle *et al.* [22] (voir **1.a.hydroamination**), ont constaté que le complexe d'iridium(I) ([Ir(bpm)(CO)₂][BPh₄]; bpm = bis-(pyrazol-1-yl)méthane) peut catalyser non seulement l'hydroamination d'alcynes, mais en plus l'hydrosilylation. Ces deux réactions sont rendues possibles dans des conditions "one pot". En 2005 Messerle *et al.* [35] ont utilisé ce complexe dans les réactions d'hydrosilylation de différentes imines permettant la formation des amines correspondantes, avec un rendement quasi-total après 15 minutes.

Les complexes d'iridium(III) sont moins connus en tant que catalyseurs pour l'hydrosilylation d'imines que les complexes d'iridium(I). Liu *et al.* [23] (voir **1.a.hydroamination**) ont montré que leur catalyseur d'hydrure d'iridium(III) est également capable de réaliser l'hydroamination suivi par une hydrosilylation.

C.IV.1.c. Notre projet

La bibliographie recèle de nombreuses références relatant diverses catalyses d'hydroamination et d'hydrosilylation nécessitant des conditions opératoires relativement drastiques (présence d'activateur de catalyseur, chauffage à haute température sur certains laps de temps). Dans ce chapitre, nous présentons l'évaluation de nos complexes iridacycliques(III) en catalyse homogène d'hydroamination d'alcynes et d'hydrosilylation/protodésilylation d'imines. Nous verrons que seuls les complexes iridacycliques comportant un fragment Cr(CO)₃ ont dénoté non seulement une capacité à

promouvoir l'hydroamination des alcynes vrais mais aussi une certaine aptitude à catalyser des réactions de réduction d'imines en amines. A ce jour toutes ces réactions s'effectuent dans des conditions douces (MeOH, température ambiante) avec des temps de réaction courts (2-3 h) et des rendements quantitatifs. Ceci laisse entrevoir quelques perspectives optimistes pour la mise en œuvre de réductions asymétriques.

Nous verrons également dans ce chapitre que l'emploi de conditions dites « one-pot » permet de procéder en une seule étape opérationnelle à la conversion d'un alcyne vrais en une amine chirale racémique avec des rendements qui approchent les 90 % en 3-5 heures.

C.IV.2. Résultats et discussions

C.IV.2.1. Hydroamination

A la lumière des résultats obtenus au niveau de la réaction d'insertion d'alcynes dans la liaison Ir-C des iridacycles (voir chapitre C.III), nous avons lancé une étude préliminaire sur la réaction d'hydroamination du phénylacétylène par l'aniline, afin d'évaluer l'activité de nos complexes (Schéma 17) dans cette réaction. Nous avons constaté que le complexe iridacyclique π -coordonné par l'entité métallique $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est le meilleur catalyseur pour cette réaction d'hydroamination permettant de produire une imine de type Markovnikov (Tableau 1, entrées 5, 7, 9 et 11).

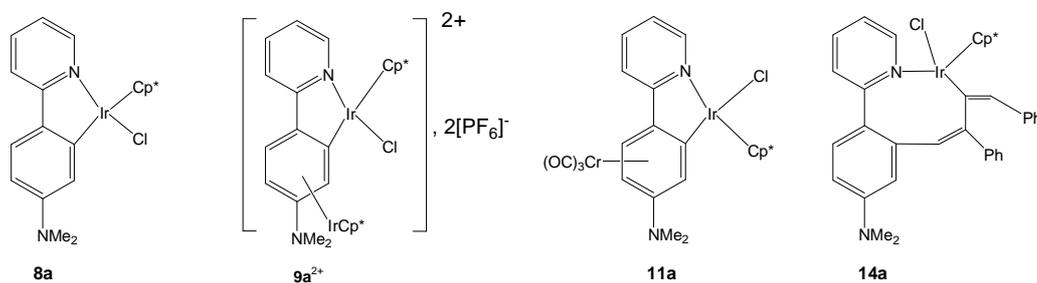
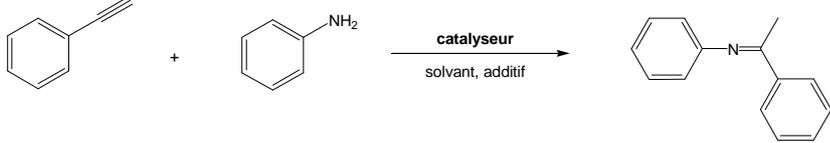


Schéma 17. Complexes iridacycliques testés dans la réaction d'hydroamination

Tableau 1. Evaluation des complexes iridacycliques pour l'hydroamination du phénylacétylène par l'aniline dans différentes conditions opératoires



Entrée	Complexe	Solvant	Additif ^[b]	Température (°C)	Temps (h)	Rendement (%) ^[d]
1	11a ^[b]	CH ₂ Cl ₂	NaBAr ^F ^[c]	40	12	0
2	11a ^[b]	toluène	NaBAr ^F ^[c]	100	12	30
3	11a ^[b]	toluène	NaBAr ^F ^[c]	100	24	30
4	11a ^[b]	MeOH	-	65	2	20
5	11a ^[a]	MeOH	-	25	2	100
6	11a ^[a]	MeOH	-	40	1.5	100
7	10a ^[a]	MeOH	-	25	5-10	0
8	10a ^[b]	MeOH	-	40	5-10	0
9	8a ^[b]	MeOH	-	25	5-10	0
10	14a ^[b]	MeOH	-	25	5-10	0

[a]: 1 % en mol, [b]: 5 % en mol, [c]: 10 % en mol [d]: rendement obtenu par RMN ¹H; $n_{(\text{alcyne})} = 1 \text{ mmol}$, $n_{(\text{aniline})} = 1 \text{ mmol}$, $V_{(\text{MeOH})} = 7 \text{ mL}$.

Nous considérons ici, une réaction dite standard de type hydroamination impliquant l'addition d'aniline sur la triple liaison du phénylacétylène en présence du complexe **11a** dans différentes conditions opératoires (Tableau 1, entrées 1, 2, 3, 4, 5 et 6). Le produit imine formé au cours de cette réaction (*N*-(1-phényléthylidène)benzylamine) ^[36] est obtenu régiosélectivement (selon Markonikov) en absence d'additif avec un rendement de 100 % dans du MeOH à température ambiante après 2 h. Dans le CH₂Cl₂, à reflux et en présence d'additif la formation d'imine n'a pas été rendue possible. En revanche, l'utilisation des conditions expérimentales de Liu *et al.* ^[23] (toluène à reflux en présence de NaBAr^F₄) a permis l'obtention du produit imine avec un rendement de 30 % après 12 h.

Dans le toluène, le composé NaBAr^F₄ permet la coupure de la liaison Ir-Cl du complexe **11a** (formation du complexe d'iridium cationique) en créant un site vacant dans la sphère de coordination de l'iridium permettant à l'événement catalytique de se réaliser. Par ailleurs, le

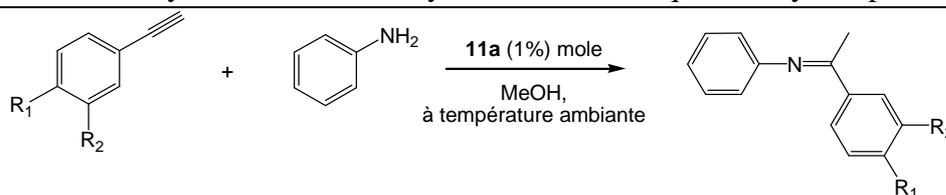
MeOH étant un solvant polaire protique, il a la capacité de polariser la liaison Ir-Cl sans présence d'additif tel que $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$.

Nous avons constaté qu'une température élevée nuisait à la réaction d'hydroamination d'alcyne. D'après le tableau 1, le rendement de la réaction d'hydroamination catalysée par **11a** dans du MeOH à 60 °C, diminue à 20 %. Une raison à cela pourrait être l'instabilité du complexe à haute température.

Le meilleur rendement obtenu pour la réaction d'hydroamination du phénylacétylène a été de 100 %. Celui-ci est fortement dépendant de l'ordre d'ajout des réactifs. Ainsi le rendement chute à 50 % lorsque le phénylacétylène est présent en solution avec le complexe **11a** avant l'ajout de l'aniline. De même le rendement de la réaction chute à 60 % lorsque l'aniline est mise en solution avec **11a** avant le phénylacétylène. Ce changement de rendement peut être lié à la réactivité du complexe **11a** vis-à-vis des réactifs phénylacétylènes et l'aniline. Ainsi, le complexe **11a** réagit avec le phénylacétylène dans le MeOH pour donner des composés inactifs en catalyse (acyl-iridium (**13a**) et un produit d'insertion dépourvu du fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**14a**) voir chapitre **C.III**). De plus, l'aniline coordine le centre métallique d'iridium par son doublet électronique localisé sur l'atome d'azote pour donner un complexe cationique d'iridium inactif en catalyse et stable en présence d'excès d'aniline. C'est pourquoi pour avoir un rendement 100 %, le phénylacétylène et l'aniline doivent être mélangés ensemble en solution dans du MeOH avant de déclencher la réaction par l'ajout du catalyseur **11a**.

C.IV.2.1.1. Hydroamination des alcynes vrais aromatiques

Tableau 2. Réactions d'hydroamination d'alcynes vrais aromatiques catalysées par **11a**

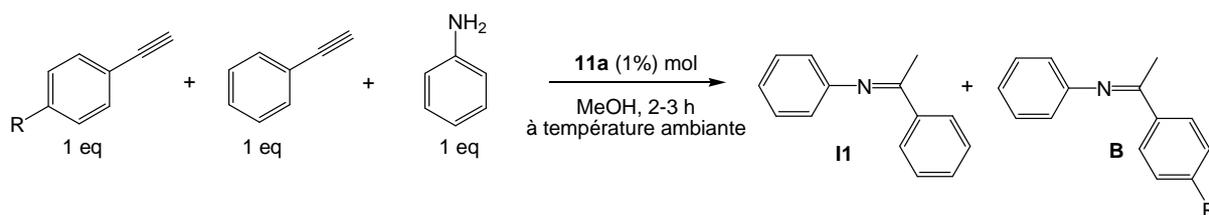


Entrée	R ₁	R ₂	Produit formé	Temps (h)	Rendement [a]	Référence [b]
1	H	H	I1	2	95 %	[36]
2	OMe	H	I2	2	100 %	[36]
3	H	Me	I3	2	95 %	[37]
4	NMe ₂	H	I4	1.45	100 %	[38]
5	CF ₃	H	I5	3	90 %	[38]

[a]: rendement obtenu par RMN ¹H, [b]: références bibliographiques d'imines obtenues; $n_{(\text{alkyne})} = 1 \text{ mmol}$, $n_{(\text{aniline})} = 1 \text{ mmol}$, $n_{(\mathbf{11a})} = 0.01 \text{ mmol}$, $V_{(\text{MeOH})} = 7 \text{ mL}$

Afin d'évaluer l'activité du complexe **11a** dans les réactions d'hydroamination d'alcynes, nous avons testé d'autres alcynes terminaux que le phénylacétylène dans des conditions opératoires optimisées (MeOH, température ambiante). Les résultats sont rapportés ci-dessus (Tableau 2). A la lumière de ceux-ci on constate que les réactions d'hydroamination d'arylacétylènes par l'aniline en présence de 1 % molaire de complexe **11a** sont toujours réalisables avec d'excellents rendement (90-100 %) après seulement 2-2.5 h de réaction. Ces rendements ont été obtenus pour n'importe quel substituant sur les positions 3 ou 4 de l'arylacétylénique. Cependant, cela ne nous permet pas d'observer une influence nette du substituant (électro-donneur ou électro-accepteur) présent au niveau d'arylacétylènes à la réaction d'hydroamination. Afin de mieux comprendre leur rôle des réactions d'hydroamination compétitives ont été réalisées entre le phénylacétylène et des arylacétylènes substitués (Tableau 3).

Tableau 3. Réactions d'hydroamination compétitives



Entrée	R	Rendement II [a]	Rendement B [b]
1	CF ₃	90 %	10 %
2	OMe	40 %	60 %
3	NMe ₂	20 %	80%

[a,b]: rendement obtenu par RMN ¹H; $n_{\text{(alcyne)}} = 1 \text{ mmol}$, $n_{\text{(aniline)}} = 1 \text{ mmol}$, $n_{\text{(11a)}} = 0.01 \text{ mmol}$, $V_{\text{(MeOH)}} = 7 \text{ mL}$

D'après le tableau 3, on constate l'existence d'un effet électronique du substituant en position *para* de la triple liaison d'un alcyne. En effet, plus la triple liaison est enrichie électroniquement par des groupements électro-donneurs, plus la formation de l'imine **B** sera favorisée. En revanche, lorsque l'on appauvri électroniquement la triple liaison par des groupements électro-attracteurs, plus la formation d'imine **II** est favorisée. Cet effet sera fonction du pouvoir électro-donneur ou électro-attracteur du substituant présent. Ainsi un groupement NMe₂ va enrichir d'avantage la triple liaison qu'un groupement OMe ce qui explique un rapport différent des imines formées. Il s'agit de remarquer que lorsque l'alcyne porte un groupement électroattracteur, le complexe a tendance à interagir plus favorablement avec le phénylacétylène car plus riche en électrons. Inversement lorsque l'alcyne possède un groupement électrodonneur, le complexe interagit plus favorablement avec ce dernier qu'avec le phénylacétylène.

Les réactions d'hydroamination intermoléculaires de dialcynes vrais aromatiques ont permis la formation des monoimines et diimines (Schéma 18)

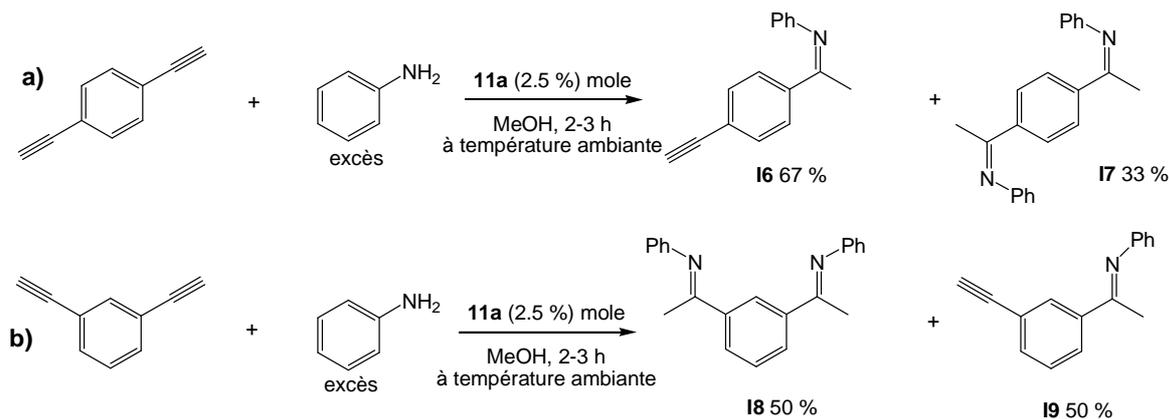


Schéma 18

Le traitement du 1,4-diéthynylbenzène par un excès d'aniline (2.3 équivalents) en présence de 2.5 % molaire du complexe **11a** dans du MeOH à température ambiante conduit à la formation de deux imines différentes: la monoimine **I6** et la diimine **I7** avec des rendements respectifs de 67 % et 33 % après 2 h (Schéma 18, a). Par ailleurs, la réaction d'hydroamination du 1,3- diéthynylbenzène dans les mêmes conditions permet d'obtenir une monoimine **I9** et une diimine **I8** dans un rapport 50 : 50 après 2 h (Schéma 18, b). Un excès d'aniline (3.5 équivalents), et un chauffage à 45 C° dans du MeOH, et un long temps de réaction n'ont pas montré d'effet sur les rendements d'imines obtenus, dans tous les cas nous récupérons les produits imines avec les mêmes rendements. Ces deux réactions d'hydroamination d'alcynes permettent la formation d'imines ayant des applications intéressantes en chimie organique et en chimie de coordination. Les monoimines **I6** et **I9** ont été isolées et caractérisées et constituent des précurseurs d'amines chirales pourvues d'une fonction alcyne pouvant être fonctionnalisée. Le composé comportant une double imine **I8** pourrait être un bon candidat en tant que ligand chélatant de type pince pour certains métaux de transition. Des ligands similaires ont été utilisés par Elsevier *et al.* ^[39, 40] dans la chimie de coordination des platine(II) et rhodium(III).

C.IV.2.1.2. Hydroamination des alcynes vrais aliphatiques

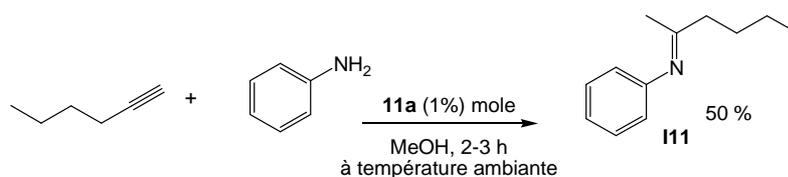


Schéma 19

Les réactions d'hydroamination intermoléculaire catalysées par des métaux de transition sur des alcynes vrais aliphatiques sont moins répandues dans la bibliographie que celle réalisées sur des alcynes vrais aromatiques. Le complexe **11a** a montré une "certaine" capacité à catalyser la réaction d'hydroamination du 1-hexyne par l'aniline à température ambiante dans le MeOH. En effet le produit imine **111** ^[41] a été obtenu avec un rendement de 50 % (Schéma 19) pour une réaction se déroulant pendant 2 h. Ce rendement diminue à 20-30 % lorsque la durée de réaction est rallongée à 3 h, est uniquement de 10 % dans le cas où la réaction se déroule durant toute une nuit. Nous avons suivi l'évolution de la formation d'imine en fonction du temps par spectroscopie RMN ¹H. On constate qu'un taux de conversion (substrat/produit) de 50 % est obtenu après 1.5 h, au-delà de 2 h l'imine commence à disparaître pour donner l'aniline de départ. Ce rendement modéré par rapport aux autres rendements obtenus avec les alcynes aromatiques pourrait être lié à l'instabilité de l'imine formée (**111**) dans le MeOH. Il est possible que cette imine subisse une hydrolyse dans le MeOH conduisant à la formation de l'aniline de départ et de l'hexan-2-one.

C.IV.2.1.3. Mécanisme d'hydroamination des alcynes vrais

La liaison Ir-Cl du complexe **11a** est très polarisée dans le MeOH permettant la formation du composé **11a**⁺ considéré comme étant l'espèce catalytique clé dans la réaction d'hydroamination. Cette espèce monocationique possède un site potentiellement vacant dans la sphère de coordination de l'iridium(III), permettant à l'événement catalytique de se réaliser. L'avantage de l'utilisation du système catalytique complexe **11a**/MeOH est de rendre possible

la réaction d'hydroamination d'alcynes vrais à température ambiante, en absence d'additif, pendant un cours laps de temps et avec un rendement dépassant les 95 %. Le mécanisme associé à la réaction est proposé dans le Schéma 20 ci-dessous.

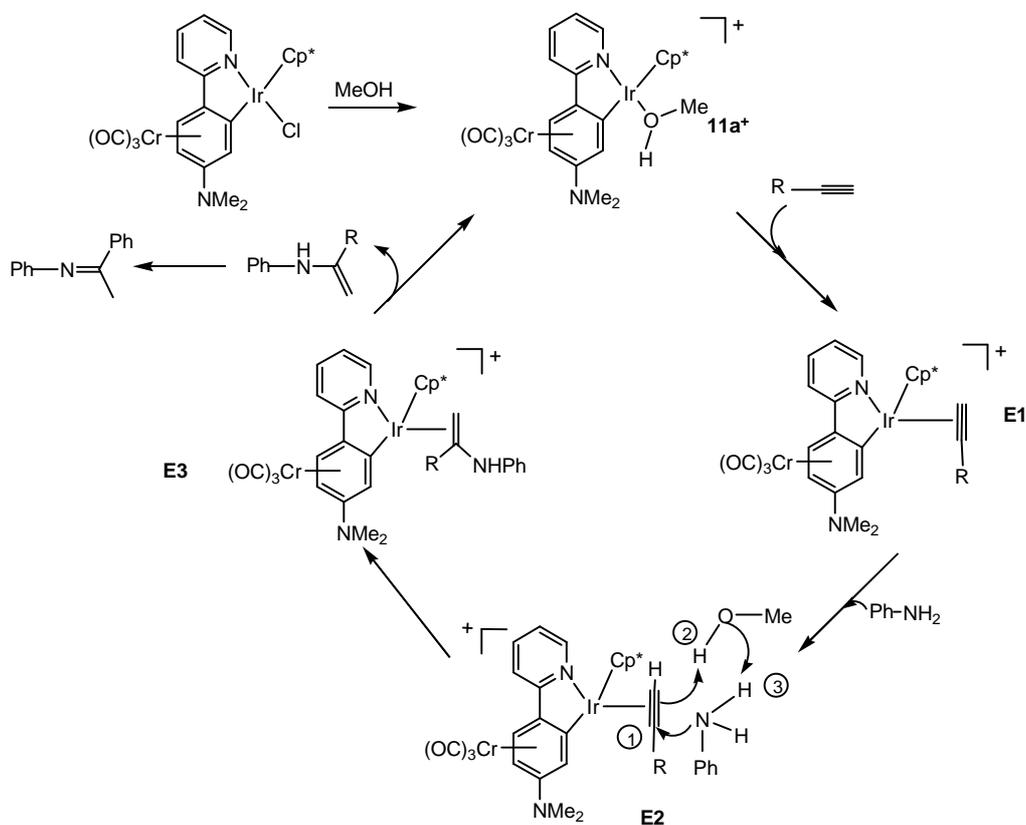


Schéma 20. Mécanisme d'hydroamination d'alcynes

L'alcyne se coordine au centre métallique de l'espèce **11a**⁺ par sa triple liaison pour former l'intermédiaire **E1**. L'aniline nucléophile initie une attaque nucléophile de la triple liaison de l'alcyne coordonné à l'iridium. La protonation (**E2**) du carbanion formé après cette attaque nucléophile est probablement réalisée par MeOH (solvant polaire protique) pour donner l'amine quaternaire qui se déprotonne par le méthoxylate formé. L'énamine obtenue s'isomérisé ensuite pour libérer l'imine souhaitée.

Lorsque la réaction du phénylacétylène avec l'aniline (en présence de 1 % molaire du composé **11a**), est réalisée dans du méthanol [D₄] à température ambiante, le temps nécessaire à une conversion optimale en imine **II** passe à 9 h avec 66 % d'incorporation de deutérium sur le méthyle de l'imine **II** (Figure 3). Ceci démontre que MeOH joue un rôle dans les transferts de

protons que cette réaction implique. En effet, il est possible que certains protons de l'aniline soient échangés par des deutériums de CD₃OD ou que ce dernier interagisse directement dans le transfert de proton lors de l'attaque nucléophile de l'aniline à la triple liaison de l'alcyne comme indiqué dans le schéma 20, L'incorporation d'un deutérium est aussi possible lors de la tautomérisation de l'énamine en imine. A ce jour, il est difficile d'établir exactement le rôle du MeOH dans cette réaction.

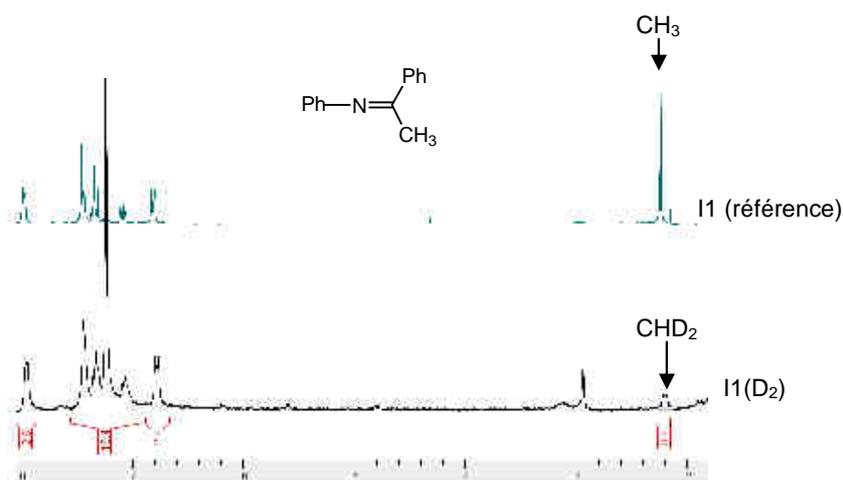


Figure 3

L'hydroamination du phénylacétylène par la 2-nitroaniline ne fonctionne pas. Le substituant nitro est un groupement électro-attracteur diminuant la densité électronique du doublet libre situé à l'atome d'azote. Dans ce cas le pouvoir nucléophile de la 2-nitroaniline est plus faible que celui de l'aniline. Notre système catalytique (complexe **11a** dans MeOH) ne catalyse pas l'hydroamination d'alcynes vrais aromatiques par les amines primaires aliphatiques parce que ces dernières coordinent le site vacant situé au centre métallique de l'iridium comme nous avons pu l'observer avec le *t*BuNH₂ et ϕ CH₂NH₂. Par ailleurs, la réaction d'hydroamination intramoléculaire d'aminophénylacétylène n'est pas observée non plus.

C.IV.2.1.4. L'importance de l'entité π -coordiné $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur l'activité catalytique d'iridacycle

Les réactions d'hydroamination d'alcyne ne sont pas promues par les complexes **8a**, **9a**, et **14a**. Dans le chapitre précédant (C.III), nous avons montré que le complexe iridacyclique non π -coordiné (**8a**) réagit avec l'alcyne dans le MeOH légèrement ou non hydraté pour insérer deux molécules d'alcyne dans la liaison Ir-C. Tandis que l'iridacycle π -coordiné par le $\text{Cr}(\text{CO})_3$ donne lieu dans les mêmes conditions à un nouveau composé acyl-iridium. Par analogie, le complexe **8a** n'est pas capable de catalyser la réaction d'hydroamination d'alcyne parce qu'il subit rapidement l'insertion d'alcyne au niveau de la liaison Ir-C pour former un produit (**14a**) qui devient inactif pour catalyser de cette réaction. Le fragment métallique π -coordiné $\text{Cr}(\text{CO})_3$ pourrait retarder l'insertion d'alcyne dans la liaison Ir-C par son effet électro-attracteur réduisant la nucléophilie du carbone à caractère carbanionique du métallacycle. De cette conséquence de l'effet électro-attracteur du $\text{Cr}(\text{CO})_3$ découle la différence de comportement catalytique de **8a** et **11a**. En revanche, l'iridacycle (**9a**²⁺) π -coordiné avec le fragment métallique cationique $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$ n'a pas montré une activité catalytique pour l'hydroamination d'alcyne.

C.IV.2.2. Hydrosilylation d'imines

Des études menées sur l'activité catalytique du composé **11a**, ont mis en exergue, la capacité de ce type de complexe à catalyser non seulement des réactions d'hydroamination d'alcyne mais également des réactions d'hydrosilylation d'imines. Face à ce constat, nous nous sommes efforcés à tester cette réaction sur nos imines précédemment obtenues mais aussi sur des imines plus complexes comme les imines cycliques. Les résultats d'hydrosilylation catalytiques d'imines sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4. Réactions d'hydrosilylation d'imines catalysées par **11a** suivies de la formation d'amines après l'hydrolyse

Les amines formées:

A1

A4

A7

A8

A9

Entrée	Imines	Amines	Temps (h)	Rendement % ^[a]	Référence ^[b]
1	I1	A1	2	100	[42]
2	I7	A7	2	100	[43]
3	I4	A4	2	100	[38]
4	I8	A8	2	100	-
5	I9	A9	2	100	-

[a]: rendement obtenu par RMN ¹H, [b]: référence bibliographie d'amines; $n_{(\text{imine})} = 0.256$ mmol, $n_{(\text{silane})} = 0.33$ mmol, $n_{(\text{11a})} = 0.007$ mmol, $V_{(\text{MeOH})} = 7$ mL

D'après le tableau 4, on constate que les réactions d'hydrogénation d'imines par hydrosilylation/protodésilylation sont quantitatives pour un temps de réaction court. Elles conduisent aux amines chirales correspondantes dans des conditions douces (MeOH, température ambiante), sans nécessité d'ajout de H₂ et avec moins de déchets toxiques. Il suffit de 2.5 % molaire du composé **11a** pour déclencher la réaction d'hydrosilylation d'imine par le Et₃SiH ou le Ph₃SiH (un problème apparent lié à l'utilisation du Ph₃SiH est la stabilité de l'amine silylée formée, difficilement hydrolysable). La réaction de l'imine **I1** avec Et₃SiH en présence de 2.5 % molaire de **11a** montre que le temps nécessaire à une conversion totale en amine peut être réduit à 5 minutes quand cette réaction est effectuée en concentration faible dans du MeOH à température ambiante. La présence d'un groupement électro-donneur ou électro-accepteur (Tableau 1, entrées 3, 5) sur le phényle n'a pas d'effet sur la réaction d'hydrosilylation.

Le complexe **11a** montre une certaine capacité à catalyser la réaction d'hydrosilylation sur deux sites d'imines appartenant à la même molécule, permettant ainsi de former quantitativement la diamine correspondante (**A7**, **A8**) après seulement 2 h. La diamine **A8** est un précurseur de ligand pince similaire à ceux employés par Gerard van Koten^[46], encore connu sous le nom pince NCN^[47] très intéressante en chimie de coordination. Ce type de ligand a été beaucoup étudié avec des métaux de transitions tels que le Pd(II) et le Pt(II).

Nous sommes parvenu à synthétiser un ligand pince NCN chiral (**A8**) à partir du dialcyne (1,3-diéthynylbenzène) en seulement deux étapes réactionnelles catalysées par notre catalyseur **11a**. La première étape implique la formation de la diimine **I8** par une réaction d'hydroamination du 1,3-diéthynylbenzène par l'aniline. La deuxième étape implique l'hydrosilylation de la diimine **I8** par Et₃SiH, permettant la réduction de la diimine **I8** en diamine **A8**. Cette dernière a été obtenue sous forme de mélange racémique où la forme méso est l'un de ses constituants (Figure 1).

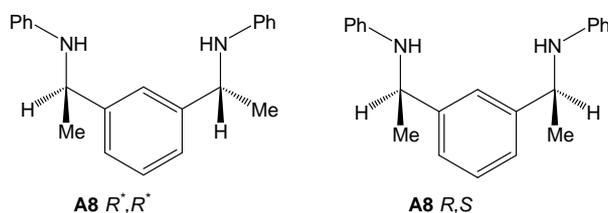


Figure 1

Par ailleurs, ce complexe a permis la formation d'une amine chirale racémique cyclique par une réaction d'hydrosilylation sur l'imine cyclique correspondante. En effet le traitement du composé 6,7-diméthoxy-1-méthyl-3,4-dihydroisoquinoline (**I10**) par Et₃SiH en présence de 2.5 % molaire de **11a** abouti à la formation de l'amine cyclique chirale correspondante avec un rendement de 100 % après 3 h de réaction (Schéma 21).

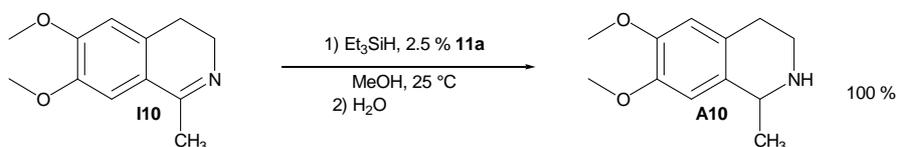
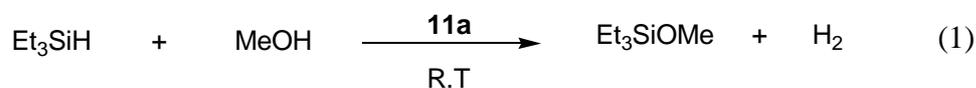


Schéma 21

C.IV.2.2.1. Mécanisme d'hydrosilylation/protodésilylation d'imines

Les catalyseurs de métaux de transitions opèrent souvent par l'intervention d'un intermédiaire métal-hydrure (comme intermédiaire clef) dans les réactions d'hydrogénation d'imines par des organosilanes.^[26]

Afin de comprendre le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation catalysée par le complexe **11a**, des études ont été menées dans le but d'isoler un intermédiaire d'hydruro-iridium, un intermédiaire clef dans cette réaction. Le complexe **11a** a été ajouté stœchiométriquement par rapport au Et₃SiH dans du CD₃OD à température ambiante (25 °C). Après quelques secondes un dégagement gazeux commence à se produire. Ce gaz, suspecté être du dihydrogène résulte d'une réaction entre un intermédiaire hydruro-iridium et CD₃OD (voir plus loin). Cependant, le spectre RMN ¹H de ce mélange n'a pas révélé de signal dans la région caractéristique de résonance des hydrures. En revanche, la preuve de la formation du gaz H₂ (libéré durant la réaction de décomposition du triéthylsilane dans du MeOH à température ambiante en présence du **11a** comme catalyseur) a été obtenue par acquisition de la variation du potentiel électrique aux bornes d'une pile à combustible H₂/air. Ce système^[48] fut utilisé ici comme sonde analytique permettant la détection instantanée de H₂ libéré par la réaction catalytique de décomposition du silane dans le MeOH (1)



La réaction a été réalisée dans un petit réacteur sous un flux d'argon régulier (débit 11.5 mL min⁻¹) lui-même connecté au compartiment de H₂ de la pile à combustible par un long tuyau en téflon. Cette pile est alimentée par un flux d'air régulier (débit de 21.5 mL min⁻¹). Une solution de 2 mL de MeOH contenant une certaine masse du complexe **11a** a été injectée dans le réacteur. L'acquisition de la variation du potentiel démarre simultanément à l'injection de Et₃SiH. Après quelques secondes H₂ commence à se libérer. Ce dégagement est tout d'abord

relativement intense avant de diminuer progressivement dans le temps jusqu'à atteindre un état stationnaire en moyenne après 100 secondes (Figure 2). La fonction du flux d'argon circulant dans le réacteur est celle d'un gaz vecteur.

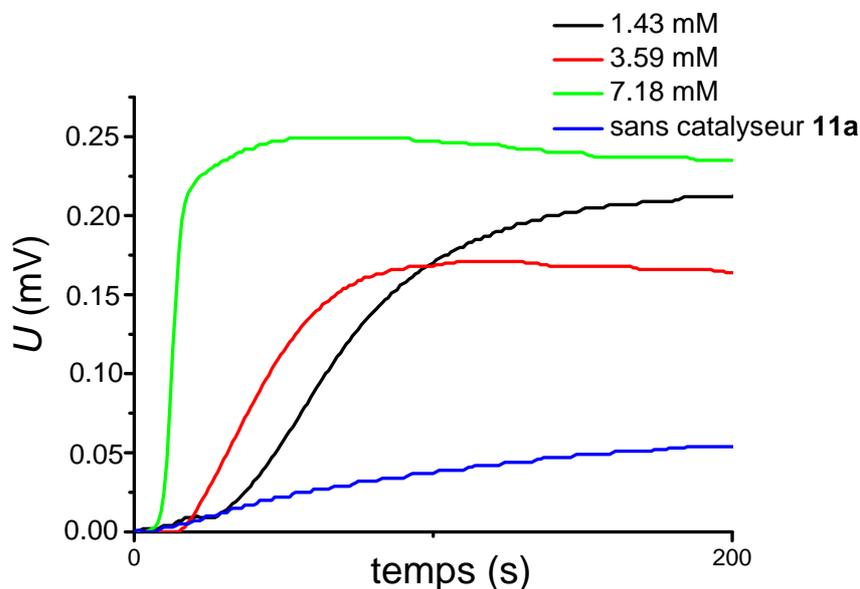


Figure 2. Les courbes d'évolutions du dégagement dihydrogène en fonction du temps. La libération d' H_2 a été suivie par mesure de la variation du potentiel électrique au niveau des connecteurs de la pile à combustible. MeOH (2 mL), Et_3SiH (80 μ L, $c = 250$ mM)

On constate d'après la figure 2 que la vitesse de production du gaz de dihydrogène est liée intrinsèquement à la quantité de masse du catalyseur utilisée.

Dans le but de montrer la formation d'hydrure d'iridium en RMN 1H , nous avons donc mis en oeuvre la réaction du composé **11a** avec du Et_3SiH de manière stœchiométrique dans un solvant polaire aprotique tel que le THF [D_8] en présence de DMAP (4-diméthylaminopyridine) pendant 1 h. Dans ce cas le spectre RMN 1H (en THF [D_8]) montre un signal à $\delta = -15.1$ ppm correspondant à la résonance d'hydruro-iridium (Schéma 22). Le DMAP fait fonction de base de Lewis qui interagit avec le silane (acide de Lewis) pour promouvoir la formation de l'hydruro-d'iridium (Schéma 22). Il faut noter que sans DMAP le silane ne réagit pas avec le complexe **11a** dans le THF. Des travaux antérieurs de notre

Résultats et discussions

laboratoire ont montré que ce type d'hydruire est très réactif et est capable de réagir avec le chloroforme pour donner du dichlorométhane. [45]

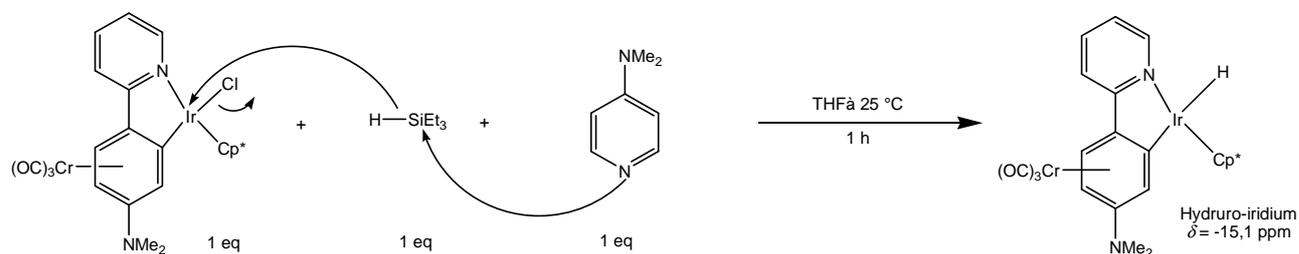


Schéma 22

A la lumière de ces résultats nous proposons le mécanisme suivant (Schéma 23) pour rendre compte des réactions d'hydrosilylation d'imines catalysées

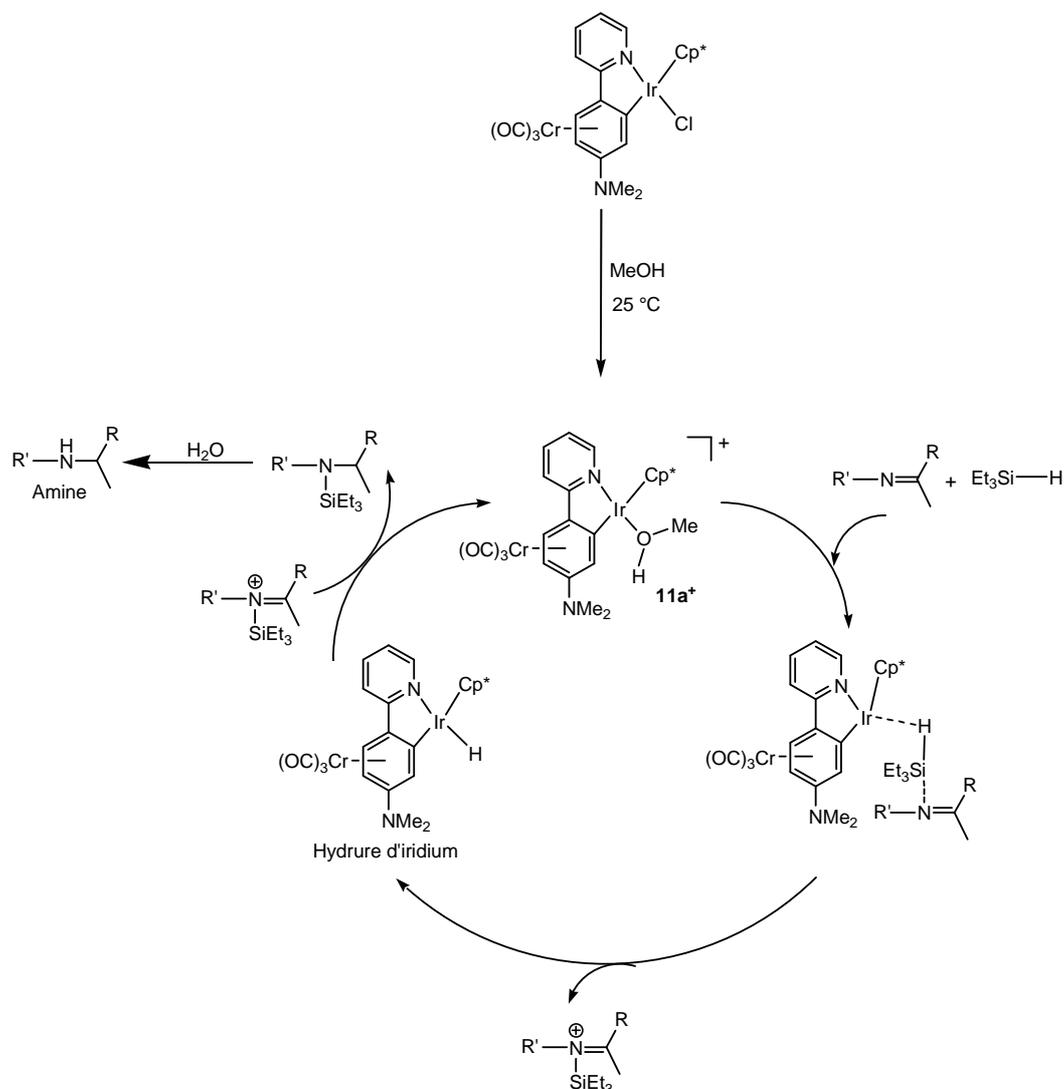


Schéma 23. Mécanisme d'hydrosilylation d'imines

Dans le MeOH le complexe **11a** existe aussi sous la forme **11a**⁺. Un intermédiaire à interaction faible entre le centre métallique et l'hydrogène du silane pourrait être formé sous l'action de Et₃Si-H, intermédiaire qui sous l'effet de la base de Lewis qui est l'imine donnerait lieu à un nouvel intermédiaire hydruro-iridium, pourvoyeur d'H⁻ nécessaire pour convertir l'iminium électrophile ([R'(SiEt₃)N=C(R)(Me)]⁺) en silyl-amine. Il s'en suit une hydrolyse permettant la formation d'une amine secondaire chirale. Nous avons testé un métallacycle sans Cr(CO)₃ qui a révélé une activité catalytique semblable au **11a** dans le cas de la réaction d'hydrosilylation d'imine **I1**.

C.IV.2.3. Hydroamination, hydrosilylation/protodésilylation "one pot"

En chimie, une réaction "one pot" est une stratégie efficace pour améliorer une réaction chimique par lequel un réactif est soumis à des réactions chimiques successives dans un seul réacteur.

Cette réaction est très recherchée dans l'industrie parce qu'elle permet d'éviter des processus de séparation longs et la purification d'intermédiaires chimiques, permettant ainsi d'économiser du temps et des ressources tout en augmentant le rendement chimique.

Peu de réactions d'hydroamination d'alcynes terminaux et d'hydrogénation par hydrosilylation en tandem pour former des amines chirales (qui par ailleurs s'avèrent être obtenues avec de bons rendements) ont été décrites dans la littérature ^[22, 23] dans des conditions très douces, à température ambiante et en seulement 3-5 h de réaction.

L'utilisation de notre système catalytique (complexe **11a** dans du MeOH à température ambiante) a permis la formation d'amines chirales racémiques par le biais d'une réaction "one pot" entre des alcynes vrais, l'aniline et le Et₃SiH. Une seule étape opérationnelle douce nous a permis la formation des amines en question avec un rendement approchant les 90 % après 3-5 h (Schéma 24).

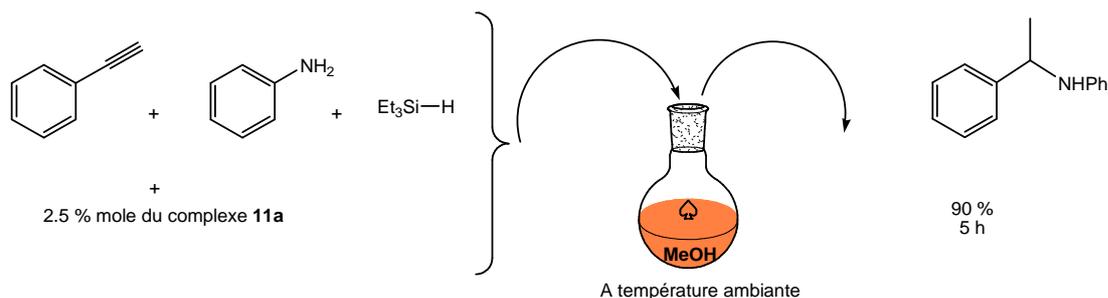


Schéma 24. Formation d'amine par une réaction «one pot»

Le traitement de différents alcynes vrais par de l'aniline et du Et_3SiH en présence de 2.5 % molaire de catalyseur dans le MeOH à 25 °C conduit aux amines chirales racémiques correspondantes (Tableau 5). Dans ce cas l'hydroamination et l'hydrosilylation ont été réalisées successivement dans le même réacteur.

Tableau 5. Production d'amines chirales par une réaction «one pot»

Entrée	R ₁	R ₂	Amine formée ^[b]	Rendement % ^[a]
1	H	H	A1	90
2	OMe	H	A2	80
3	H	Me	A3	50
4	NMe ₂	H	A4	80
5	CF ₃	H	A5	70

[a]: rendement calculé après 3-5 h par spectroscopie RMN ¹H, [b]: amine formée après hydrolyse par l'eau; $n_{(\text{alcyne})} = 0.256 \text{ mmol}$, $n_{(\text{aniline})} = 0.256 \text{ mmol}$, $n_{(\text{silane})} = 0.33 \text{ mmol}$, $n_{(11a)} = 0.007 \text{ mmol}$, $V_{(\text{MeOH})} = 7 \text{ mL}$

D'après le tableau 5, on constate que les amines sont obtenues avec de bons rendements pour n'importe quel substituant situé en position *para* d'alcyne. Par ailleurs, l'alcyne substitué en *méta* a été converti jusqu'à 100 % après 5 h en deux produits qui sont l'imine (**I3**) et l'amine (**A3**) correspondantes avec un rapport 50 : 50. En d'autres termes l'alcyne a été consommé

totalemment en imine dont seulement la moitié subit une hydrosilylation conduisant à l'amine après protodésilylation.

C.IV.3.Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu démontrer que le complexe **11a** est capable de catalyser des réactions d'hydroamination d'alcynes et d'hydrosilylation d'imines dans des conditions douces. Pour les réactions d'hydroamination d'alcynes, un rendement de 100 % est obtenu après 2 h dans MeOH à 25 °C. La régiosélectivité de cette réaction est totale; l'imine Markovnikov est formée exclusivement. La présence du fragment métallique π -coordiné $\text{Cr}(\text{CO})_3$ à l'arène de l'iridacycle donne naissance à un catalyseur (**11a**) très actif pour hydroamination d'alcyne.

Les réactions d'hydrosilylation/protodésilylation d'imines (hydrogénation) ont été réalisées dans des conditions douces, à 25 °C avec la conversion totale des imines en amines chirales en un temps très court. Cette réaction ne se limite pas aux imines benzyliques, elle permet également de réduire une imine cyclique conjuguée en amine correspondante toujours dans des conditions douces. Cette réaction ouvre également de bonnes perspectives pour des réactions d'hydrosilylation énantiosélective d'imines puisqu'elle ne nécessite aucun chauffage. Le complexe **11a** dans MeOH constitue un système bifonctionnel capable de catalyser des réactions en tandem pour former à partir d'alcynes terminaux des amines secondaires chirales racémiques *N*-phénylées avec un rendement approchant les 90 %, toujours dans des conditions douces et avec des temps de réaction courts. Ce système catalytique est l'un des premiers complexes à base d'iridium(III) permettant de catalyser ce type de réaction de formation d'amine à partir d'alcynes.

C.IV.5.Références

- (1) (a) D. M. Hodgson, N. S. Kaka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9958. (b) Mukherjee, S.; Yang, J. W.; Hoffman, S.; B.List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471. (c) C. Spino, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1764. (d) I. Shibata, T. M. Kawakami, D.Tanizawa, T. Suwa, E. Sugiyama, H. Matsuda, A. Baba, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 383. (e) T.Tsukinoki, Y. Mitoma, S. Nagashima, T. Kawaji, I. Hashimoto, M. Tashiro, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8873.
- (2) R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 489.
- (3) G. Raddelien, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2476.
- (4) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 104
- (5) G. Heilen, H. J. Mercker, D. Frank, R. A. Reck, R. Jäckh, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 5th edn., 1985, vol. A2, pp. 1.
- (6) D. Fairfax, M. Stein, T. Livinghouse, M. Jensen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1523.
- (7) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, **1987**; Vol. 17.2, p 842.
- (8) A. M. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1262
- (9) B. Pugin, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 125
- (10) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3222.
- (11) R. Larock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 27.
- (12) X. Li, C. D. Incarvito, T. Vogel, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2005**, *24*, 3066
- (13) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz and R. Rodes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1980**, *1*, 2732
- (14) P. J. Walsh, A. M. Baranger and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1708
- (15) (a) P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5459. (b) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11485.
- (16) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3389.
- (17) A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3059
- (18) Y. Uchimaru, *Chem. Commun.*, **1999**, 1133.
- (19) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3222
- (20) I. Kadota, A. Shibuya, L. M. Lutete, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4570.
- (21) X. Li, A. R. Chianese, T. Vogel, R. H. Crabtree, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5437.
- (22) L. D. Field, B. A. Messerle, S. L. Wren, *Organometallics* **2003**, *22*, 4393.
- (23) R.Y. Lai, K. Surekha, A. Hayashi, F. Ozawa, Y. H. Liu, S. M. Peng, S. T. Liu *Organometallics* **2007**, *26*, 1062.

- (24) H-U. Blaser, F. Spindler, *Topics in Catalysis* **1998**, *4*, 275.
- (25) N. Langlois, T.-P. Dang, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, *14*, 4865.
- (26) X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6784.
- (27) (a) Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1998**, *17*, 3420. (b) H. Hashimoto, I. Aratani, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2003**, *22*, 2199.
- (28) B. H. Lipshutz, H. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2228.
- (29) A. H. Vetter, A. Berkessel, *Synthesis* **1995**, 419.
- (30) J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 767.
- (31) S. A. Bezman, M. R. Churchill, J. A. Osborn and J. Wormald, *J. Am. Chem. Soc.* **1971** *93*, 2063
- (32) W. S. Mahoney, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 291.
- (33) S. Diez-Gonzalez, S-P. Nolan, *Organic Preparations and Procedures International*. **2007**, *6*, 523.
- (34) I. Takei, Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics*. **1999**, *18*, 2271.
- (35) L. D. Field, B. A. Messerle, S. L. Rumble, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2881.
- (36) J. S. M. Samec, J-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2955.
- (37) Y. Kuninobu, P. Yu, K. Takai, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4274.
- (38) A. Lühl, H. P. Nayek, S. Blechert, P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8280.
- (39) W.J. Hoogervorst, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, A.L. Spek, J-M Ernsting, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2004**, *23*, 4550.
- (40) (a) W. J. Hoogervorst, A. L. Koster, M. Lutz, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2004**, *23*, 1161. (b) W. J. Hoogervorst, C. J. Elsevier, M. Lutz, A. L. Spek, *Organometallics* **2001**, *20*, 4437.
- (41) K. Takaki, S. Koizumi, Y. Yamamoto, K. Komeyama, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 7335-7337.
- (42) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338
- (43) W. Zhan, Z. Liang, A. Zhu, S. Kurtkaya, H. Shim, J.P. Snyder, D. C. Liotta, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 5655.
- (44) N. Pannetier, J-B. Sortais, J-T Issenhuth, L. Barloy, C. Sirlin, A. Holuigue, L. Lefort, L. Panella, J. G. de Vries, M. Pfeffer, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2844.

Résultats et discussions

- (45) J-P. Djukic, C. Boulho, D. Sredojevic, C. Scheeren, S. Zaric, L. Ricard, M. Pfeffer *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10830.
- (46) M.H.P. Rietveld, D.M. Grove, G. van Koten, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751
- (47) M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G.van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *264*, 271.
- (48) C. Boulho, J-P. Djukic, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 8893.

Chapitre CV
Catalyse d'oxydation de l'eau

Résultats et discussions

C.V. Oxydation de l'eau, production d'oxygène

La plupart des complexes synthétisés lors de ces études méthodologiques ont été étudiés pour leur activité potentielle comme promoteurs catalytiques de la réaction d'oxydation de l'eau en présence de divers oxydants sacrificiels dont des sels de Ce(IV) comme le CAN (Nitrate mixte d'Ammonium et de Cérium(IV) ou CAN). Nos études ont permis de révéler que tous nos complexes bi-nucléaires possédaient une activité similaire aux iridacycles dont l'activité a déjà été relatée dans la bibliographie. Cependant, il nous est apparu évident que la promotion de l'oxydation de l'eau ne pouvait être le fait de métallacycles mais plutôt d'espèces plus simples découlant d'une démétallation par hydrolyse acide oxydante. C'est cette hypothèse que nous nous sommes proposés de vérifier en ayant recours à une méthode de piégeage non-covalent faisant appel au principe d'inclusion dans des macrocycles cavitants. Ces derniers, du fait de leur cavité lipophile, peuvent former des complexes non-covalents persistants avec toute sorte de substrats organiques.

Cette propriété, si elle est appliquée à la catalyse en milieu oxydant, doit se réaliser avec des cavitants résistants aux acides et à l'oxydation, comme c'est le cas des cucurbit[n]urils. C'est ce que nous avons pu réaliser dans le but d'inhiber la réaction d'oxydation de l'eau afin de démontrer indirectement le rôle clé, au moins dans les phases initiales de la réaction, d'espèces simples portant le motif « Cp*Ir ». Il faut noter que des composés tels que $\{[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2], [\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2\}$ et $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{PF}_6)_2\}$ ont une activité catalytique plus importante que celle des composés cyclométallés. Ces composés ont ainsi été employés comme modèles pour la formation de complexes d'inclusion avec un cucurbituril, processus non-covalent qui fut analysé par analyse microcalorimétrique dans le but de déterminer l'enthalpie d'association du complexe $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ avec un cucurbituril. Des investigations théoriques par des méthodes DFT-D récentes ont permis de proposer un mode d'interaction plus probable dans le système d'inclusion du substrat organométallique dans le cavitant.

Résultats et discussions

Notre étude jette ainsi une lumière nouvelle sur le rôle du fragment Cp*Ir dans une réaction qui connaît aujourd'hui un éclairage particulièrement important. Ce projet a été effectué en collaboration interne avec Predrag Petrovic (doctorant du laboratoire), qui a étudié les possibilités d'oxydation du cucurbituril dans les mêmes conditions catalytiques d'oxydation de l'eau. Il a effectué des mesures calorimétriques afin de déterminer l'enthalpie d'association d'un complexe d'iridium avec un cucurbituril. Les calculs théoriques ont été réalisés par Jean-Pierre Djukic et Stefan Grimme.

C.V. Publication: The inhibition of iridium-promoted water oxidation catalysis (WOC) by cucurbit[*n*]urils.

Wissam Iali,^[a] Predrag Petrović,^[a] Michel Pfeffer,^[a] Stefan Grimme^[b] and Jean-Pierre Djukic*^[a]

^a*Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177 CNRS/UdS), University of Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France, Fax: (+33) 036885001, E-mail:*

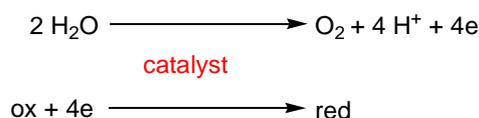
djukic@unistra.fr

^b*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, D-53115 Bonn, Germany*

Abstract: A series of iridacycles bearing π -bonded moieties of variable electron-withdrawing capabilities were tested for their ability to promote water oxidation catalysis (WOC) in the presence of a high loading in sacrificial oxidant under conditions chosen for an optimal dioxygen production. This report shows that none of these complexes performs differently than monometallic iridacycles and that the π -bonded moiety does not affect the overall rate of O₂ production. Furthermore, it is shown that cucurbituril macrocycles significantly inhibit the production of dioxygen independently of the nature of the Cp*Ir(III)-based catalyst used to perform WOC. Theoretical first-principles based DFT-D3 investigations including a complete treatment of solvation with COSMO and COSMO-RS treatments supported by ITC analyses suggest that concealment of the catalyst by curcurbit[7]uril could occur by non-covalent interaction of the Cp*Ir moiety in the hydrophobic pocket of the cavitand. For other cavitands of smaller inner cavity diameter, inclusion may not be the main mode of inhibition. Assuming the intervention of the putative Ir(IV)-oxyl biradical of a Cp*Ir^{IV}(O)(H₂O)₂ species like suggested by many authors, inhibition of WOC by inclusion would probably result from unfavourable coulombic interactions between water and the inclusion complex.

C.V.1.Introduction

Water splitting and particularly water oxidation,¹ a process of importance to the so-called energy technologies, has witnessed a rapid surge of interest very recently after Bernhard's group² reported a comprehensive study of the catalytic effectiveness of Ir(III) bis-chelates in water oxidation catalysis (abbreviated WOC, scheme 1).



Scheme 1

For long, this process has been known to be readily promoted by a number of metal complexes such as those of Ru(II).^{3, 4} The use of iridium(III) complexes² has opened a new chapter⁵ and quite a number of researchers have dwelt on investigating the nature of the active catalytic species involved in WOC in the presence of large excesses of sacrificial cerium (IV) ammonium nitrate. In recent reports, Crabtree et al., who already extensively investigated the multifaceted nature of WOC^{6, 7} reported a method for probing the existence of homogeneous and heterogeneous components⁸ generated in situ that are capable at different stages of the process to carry on the WOC cycle. This issue was repeatedly raised in other reports by Bernhard and Albrecht,⁹ by Grotjahn¹⁰ and by Beller¹¹ whereby the “heterogeneous” active components were generally always suspected to be parent of the WOC-active¹² (IrO_{2-y})_x nanoparticles or colloids.

The latter oxide, used under its nanocrystalline form, is indeed known to promote WOC under photolytic conditions. On the “homogenous side”, large uncertainties still remain on the actual fate and role of the precatalyst and on the actual nature of the molecular active species, i.e inorganic or organometallic ?

Macchioni et al. have recently stressed that a degradation pathway of the catalyst involved the

intramolecular oxidative alteration of the Cp* ligand through preliminary attack at the quaternary atom of the C-CH₃ moiety.^{13, 14} To circumvent such possible issues related to the hydrolysis and oxidation of iridium's ligand-retinue of the coordination complexes used as precatalyst, Hill suggested the combination of the Ir(III) centre to a robust polyoxometallate¹⁵ as a stable inorganic subrogate for an organic ligand.

In the particular case of the half-sandwich metallacyclic precatalysts first outlined by Crabtree et al.,^{6, 16} the identity of the catalytically relevant molecular intermediates remains unknown and the fate of the metallacycle is still unsettled. In this communication, we provide new information on the effect of metal π -coordination over the catalytic activity of iridacyclic precatalysts. As a contribution to the ongoing research on Ir promoters of the WOC, we also aimed at evaluating cucurbit[n]urils' ability "to conceal" in a non-covalent manner possible key WOC intermediates, which could provide some mechanistically relevant information. We provide herein a reasoned study supported by physical and theoretical methods.

C.V.2. Methods

In our investigation, a series of nine compounds (Figure 1) was considered, among which four were recently reported.¹⁷

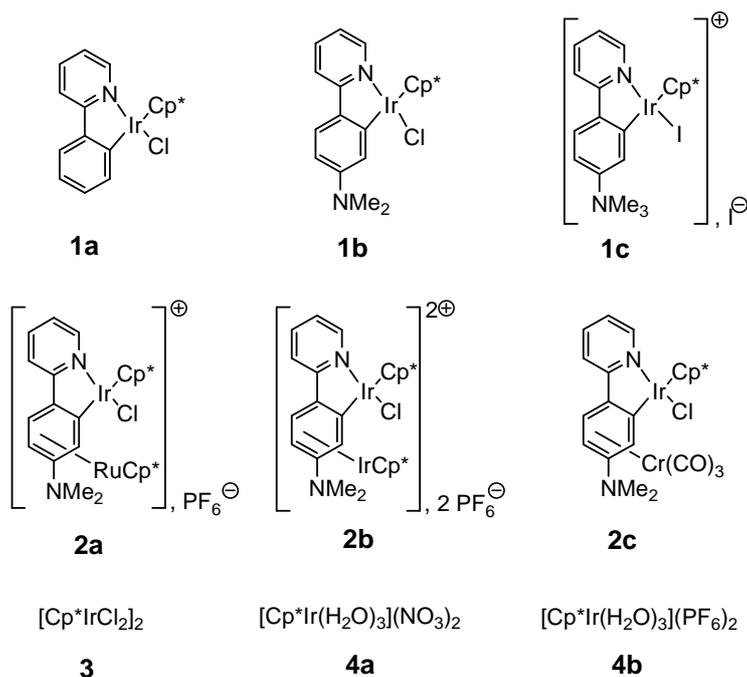


Figure 1. Iridium metalacycles and complexes used in this study.

The structure of complexes **2a-c** differ by the nature of the π -bonded metal centre that displays increasing electron-withdrawing character on going from $\text{Cr}(\text{CO})_3$ and RuCp^{*+} to IrCp^{*2+} . It was expected that a comparison of the efficiency of those complexes in WOC could provide some information about the relevance of the ligand retinue in the overall process of oxygen production. Complexes **1b** and **1c**, which differ by the nature of the substituent at the aryl ring, i.e. the electron donating $-\text{NMe}_2$ and the electron-withdrawing $-\text{NMe}_3^+$, and by their respective neutral and ionic character were considered for a comparison of their performance to complex **1a**. The latter was first outlined as an efficient WOC catalyst by Crabtree et al. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$, i.e **3**, which was shown to present one of the highest activity in several previous reports, was arbitrarily selected as a reference compound herein.

In browsing various sacrificial oxidants, we opted for Ce(IV) ammonium nitrate (CAN), which is water soluble and presents a reasonable stability in water over time, whereas other Ce(IV) sulphate analogues, such as the moderately soluble cerium ammonium sulphate, decomposes into insoluble cerium oxides and displays much less efficiency in WOC. The use

of potassium permanganate under acidic conditions was also considered. It proved to be efficient under acidic conditions (see supporting material) but nonetheless presented the disadvantage of leading to a highly unhomogenous suspension of MnO_2 . Although the use of sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) was also considered, test reactions proved unsatisfactory as no oxygen evolution could be noticed under neutral conditions. Exposure to monochromatic light sources of ca. 1 W of various visible wavelengths (thanks to blue, green and red light emitting diodes) was found to have a negligible promoting effect over O_2 production. All experiments were therefore carried out on natural daylight.

The amount of formed oxygen was determined by volumetry ($v_{\text{O}_2} = f(t)$) using a thermostated (20 °C) volumetric glass vessel equipped with a galvanometric oxygen gas sensor to determine simultaneously the relative oxygen saturation $x_{\text{O}_2} = f(t)$ in the overhead gas volume as a function of time. This class of sensors is known to produce a non-linear response particularly at low values of oxygen saturation. This response was graphically established by collecting simultaneously volumetric and gas saturation data in a single experiment using $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ as model catalyst. Within identical experimental conditions (catalyst's Ir concentration, Ce(IV) salt concentration, volume of solution, overhead inert gas volume, temperature) the use of oxygen gas saturation measures was found to be a fast and reliable expedient to evaluate, in a comparative study, the performances of catalysts.

Turn-over numbers (TONs) and turn-over frequencies (TOFs) were determined from volumetric data exclusively though. These qualitative parameters are only indicative of the relative activity of catalysts within the considered set.

Of course, higher TONs could be achieved, like shown by other authors, by lowering the amount of catalyst. The purpose of using high loadings in CAN and catalyst was to produce dioxygen in detectable (large) amounts from the start and within a reasonable time frame (ca. 2-3 h). Contents in CO and CO_2 in the gas phase were not sought. Indeed, formation of such

gases is to be expected as a result of the decomposition of organic material in acidic and oxidizing media such as that consisting of the 0.5 M solution of cerium ammonium nitrate salt (pH ~ 0.5). However, as no organic solvents were used in our experiments, the production of such gases arising from oxidation of organic matter was considered as negligible *a priori*.

Moreover, it was found that under the conditions used herein, introduction of acetonitrile, like generally advocated by other authors to solubilize the organometallic catalyst, was highly detrimental to the WOC process (*cf.* ESI), leading to its almost complete shutdown: a volume of 0.5 mL of acetonitrile in the conditions of catalysis used here resulted in a maximum dioxygen gas saturation of ca. 2 % ($x_{O_2} = 0.02$) after 200 min of reaction instead of the 25 % achieved with the best catalyst (*vide infra*) in the absence of any co-solvent. This observation suggested that the reactive catalytic system is somewhat diverted from the “WOC pathway”. A possible divergent pathway could be the CAN- and oxygen-promoted catalysed hydroxylation of acetonitrile, in a way similar to that reported by Crabtree.¹² This was not investigated here and organic solvents were simply excluded.

C.V.3. Results and discussion

C.V.3.1. Water oxydation catalysis (WOC)

In all experiments implying complexes of low solubility in water, it was observed that the initial contact of the powder of complex with the stock solution of Ce(IV) would rapidly lead to a drastic change of colour of the suspended complex from its original yellow-orange tint to a dark blue colour, the solution becoming light green within seconds and eventually dark blue as O₂ starts to evolve. In almost all cases, the solution would become apparently homogenous within few minutes.

Figure 2 displays the traces of oxygen production as a function of time for identical experiments carried out with **1a-4b**. From Figure 2a it can be clearly inferred that

metallacyclic compounds induce much slower production of O₂ than unchelated Cp*Ir(III) complexes **3** and **4a-b** independently of the nature of the metallacycle.

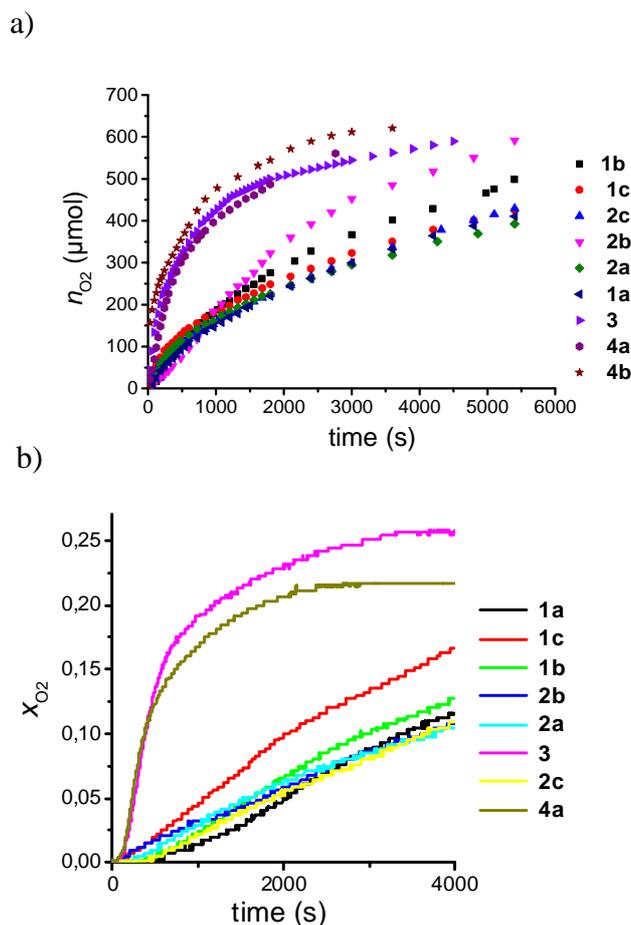


Figure 2. Comparative study of the activity of catalysts **1a-4b** in water oxidation catalysis : a) Gaseous oxygen molar evolution traces for complexes **1a-4b** as measured by volumetric method, ($c_{CAN} = 0.5$ M, $V = 5$ ml, $n_{Ir} = 0.0125$ mmol); b) plot of gaseous oxygen molar fraction (saturation) in argon vs. time, theoretical maximum saturation computed for 5 mL of aqueous solution is $x_{O_2} = 0.25$.

The presence of π -bonded moieties such as $\text{Cr}(\text{CO})_3$, RuCp^{*+} and IrCp^{*2+} does not change the overall picture observed for mononuclear iridacycles such as **1a-c**. Compared to **3** and **4a-b**, which promote the fastest production of O₂, the metallacycles considered here remained moderately active with TONs and TOFs in a range of 18 and 70 h⁻¹ respectively in the conditions used herein, that is about 2-fold and 6-fold less than for reference compound **3**. Precatalysts **3** and **4a-b** displayed similar performances, with a slightly higher activity for the

highly water soluble PF_6^- salt **4b**. Quite interestingly, the low water solubility of the complexes did not appear to influence greatly the TOFs of O_2 formation.

Table 1. Turn-over frequencies and turnover numbers of selected catalysts in the water oxidation reaction in the presence of sacrificial CAN.

Catalyst	TOF (h^{-1}) ^a	TON ^b
3	420	38
1a	46	16
1b	60	20
1c	70	18
2a	75	17
2b	67	20
2c	65	17

^a determined from the volumetric $n_{\text{O}_2}=\text{f}(\text{t})$ curves by dividing the values of the steepest slopes of the quasi-linear segments of the curves by the molar content in catalyst. ^b determined at $t=1500$ s for a non optimized catalyst:CAN ratio.

To gain more information on the nature of the key catalytic species, we resorted to the use of cavitands such as cucurbit[n]urils ($n=5, 6, 7$) (Figure 3),¹⁸⁻²⁰ i.e **CB[n]**, which have shown capability to encapsulate²¹ within their cavity a great number of organic^{22, 23} and organometallic compounds²⁴⁻²⁶ as well as a number of coordination complexes.²⁷⁻³³

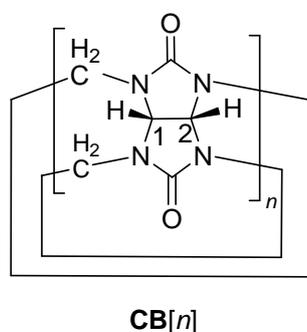


Figure 3. Structure of cucurbituril cavitands **CB[n]**

CB[5-7] possess different intra-annular cavity diameters d (the largest values are for $n=5$ $d=4.4$ Å, $n=6$ $d=5.8$ Å, $n=7$ $d=7.3$ Å)¹⁹ that are associated with different guest affinities.

Host-guest interactions³⁴ with cucurbit[n]urils rely on favourable dispersion and H-bonding interactions, the former being effective within the cavity and the latter in the periphery, i.e around the cucurbituril's carbonyl groups.^{35, 36}

C.V.3.2. Do cucurbit[n]urils withstand treatment with CAN ?

Literature sources suggest that those cavitands should be resistant to the harsh conditions of water oxidation by CAN.³⁷ In fact, little information exists on the actual fate of **CB**[*n*] compounds that are treated by strong oxydants. A report by Kim et al.³⁸ on the reactivity of cucurbit[n]urils towards potassium persulfate indicates that **CB**[6] is more prone to perhydroxylation (into (HO)₁₂**CB**[6]) than **CB**[7] under prolonged treatment in warm (ca. 85°C) aqueous solutions: the yield in the corresponding perhydroxylated cucurbit[n]urils being of ca. 40 % and less than 5 % for **CB**[6] and **CB**[7] respectively. According to Kim et al.,³⁸ who provided sound structural evidence, the sites targeted by hydroxylation are the C-H bonds at positions 1 and 2 (Figure 3).³⁸ The interaction of CAN with cucurbit[n]urils was probed by monitoring the characteristic 290 nm absorption band of a 0.5 mM aqueous solution of CAN in which a slight default amount of **CB**[6-7] was dissolved (CAN:**CB**[6-7] ~ 8:1) Over 500 min, changes in absorbance remained within 5 % of the starting absorbance value, suggesting that CAN was essentially not affected by cucurbiturils alone.

The fate of **CB**[6] and **CB**[7] under the conditions used for WOC was subsequently investigated in order 1) to evaluate the proportion of cavitand that can be converted into hydroxylated cucurbit[n]urils in the presence of iridium catalyst and 2) to evaluate the extent of the possible interference of the hydroxylation reaction with WOC. The experiments were carried out with the previous two cavitands **CB**[6] and **CB**[7] by exposing them to a 0.5 M solution of CAN in the presence of catalyst **3** (ca. 4 μmol, **CB**[*n*):**3** ~ 11:1) at room temperature for 150 min. The aqueous solutions were subsequently diluted and their acidity adjusted to pH ~ 5. Cerium salts were then removed from the aqueous solutions by liquid-liquid extraction with a toluene solution of *n*Bu₃P(O) according to the method advocated by Shinde and Chhatre.³⁹ The resulting clear solutions were added with acetone to induce the selective precipitation of **CB**[*n*]-related material, which was subsequently analysed by ¹H

NMR spectroscopy. The ^1H NMR (see supporting material) of **CB**[6] in $[d_6]\text{DMSO}$ consists of three signals appearing between 4 and 6 ppm, i.e a doublet a singlet and a doublet at δ 4.28, 5.43 and 5.56 ppm, the former and the latter being assigned to the axial and equatorial protons of the CH_2 bridge in Figure 3.^{40, 41} The singlet is assigned to the protons at positions 1 and 2 of Figure 3. Upon hydroxylation, the latter protons are replaced by $-\text{OH}$ groups that show up in $(\text{HO})_{12}\text{CB}$ [6] in $[d_6]\text{DMSO}$ at 7.93 ppm as a broad signal. In the case of **CB**[6] (as well as for **CB**[7]) ^1H NMR analyses of the solution in $[d_6]\text{DMSO}$ clearly indicated that the cavitand was essentially not altered.

C.V.3.3. Inhibition of WOC by cucurbit[n]urils

Figure 4 shows the effect of various cucurbiturils on WOC promoted by complex **1b**. About 3 to 4-fold inhibition of WOC was observed when **CB**[6] and **CB**[7] were used, independent of the manner by which those cavitands were introduced in the reaction mixture. **CB**[5], the cavitand of smaller intra-annular diameter displayed the lowest inhibiting capability, decreasing only by two the nominal efficiency[‡] of compound **1b** when introduced in a two fold excess. A 4-fold inhibition could be obtained for water-soluble **1c**, for which O_2 saturation data are displayed in Figure 5 in the presence and in the absence of **CB**[7].

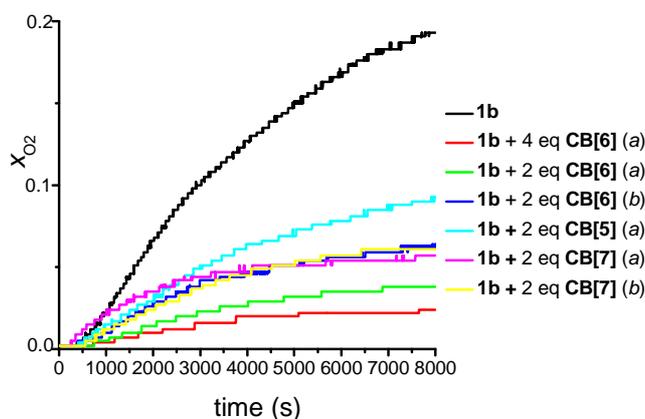


Figure 4. Evolution of O_2 saturation x_{O_2} as a function of time at various **1b**:**CB**[n] ratios. Curves tagged (a) and (b) differ by the sequence of addition of **CB**[n]: (a) the cavitand was present from the start in the medium; (b) the cavitand was added to a mixture of 1 mL of CAN's solution with **1b** after it turned blue in less than 1 min, followed by the addition of the remaining 4 mL of CAN's solution.

Whether the cavitands are added to the catalyst prior to the addition of CAN or simultaneously, the damping of O₂ formation remains the same (Figure 4).

To explain the inhibition of WOC, the formation of an inclusion complex between the metalacycle **1c** and **CB[7]** was first considered and subsequently ruled out by investigation of the mutual interaction of the latter two compounds by ¹H NMR spectroscopy and by isotherm titration calorimetry.

Indeed the ¹H NMR analysis of a mixture of **1c** and **CB[7]** in D₂O did not show any sensible changes in the spectrum of either of the components of the mixture that could have been symptomatic of the formation of a dynamic host-guest complex (ESI). Furthermore, isothermal calorimetric titration of a dilute solution of **CB[7]** in pure water by a concentrated solution of **1c** in water did not show the exothermic feature that is generally expected for the formation of inclusion complexes. An endothermic feature typical of the dilution of salt **1c** was recorded instead. Further experiments suggested that the active species could well result from the hydrolytic dechelation of the Ir centre under the conditions used here, i.e of high loading in CAN. The treatment of **1a** with 15 eq of CAN in 1 mL of D₂O for 30 min produced a dark blue-green solution that was analysed by ¹H NMR in D₂O after filtration through Celite of a dark-blue solid material. The spectrum displayed a broad singlet appearing at 1.61 ppm, i.e in the area typical for the Ir-bound Cp* ligands, and no other signals that could be related to the 2-phenylpyridine (ESI).

In similar a experiment carried out in H₂O, the dark blue solution was basified to pH ca. 8-9, which initiated a colour change and yielded a turbid light brown solution that was subsequently filtered and extracted with CH₂Cl₂. Analysis of the organic residue of the extraction revealed only the presence of residual amounts of catalyst **1a**. The yellow-brown solid happened to be insoluble in either [*d*₆]DMSO or D₂O and was no further investigated; the fate of the 2-phenylpyridine remained unsettled at this stage.

Investigations of the inhibition of WOC by **CB[7]** were also carried out with complex **4b** (figure 6). Using the latter salt, higher amounts of **CB[7]**, i.e a 4-fold excess, were required to achieve a 3-fold inhibition of WOC compared to the cavitand-free experiment.

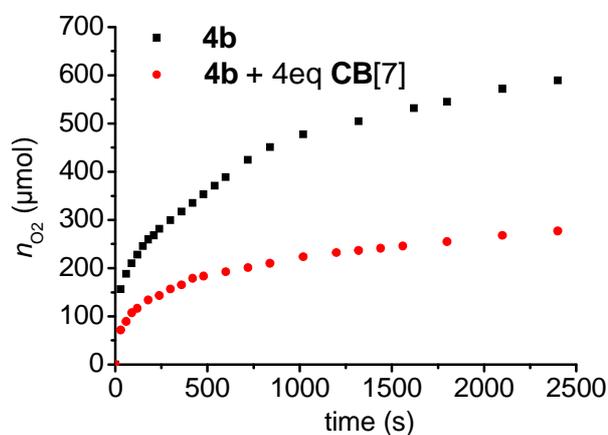


Figure 6. Plot of the molar amount of released O_2 vs. time inferred from volumetric measurements. Inhibition by **CB[7]** of oxygen production catalysed by **4b**: $c_{CAN} = 0.5$ M; $V = 5$ ml; $n_{Ir} = 0.0125$ mmol; $n_{CB[7]} = 0.05$ mmol.

Dynamic host-guest interaction implying fast chemical exchange at room temperature at 300 MHz between **CB[7]** and **4b** was suggested by 1H NMR spectroscopy. A 1:4 mixture of **4b** and **CB[7]** in D_2O provided sensible drifts at room temperature and broadenings of some 1H NMR signals of the cavitand and of the Cp^* ligand of the iridium complex (cf. Supporting Material) consistent with a fast in-out equilibrium.

Isotherm calorimetric titration (ITC) of a 2 mM solution of **CB[7]** in pure water by a 10 mM solution of **4b** produced a significant exothermic response, which was found to be largely dependent on the concentration of **CB[7]**. The thermograph displayed in Figure 7 contains two important contributions that have to be considered here: the first one, on the left hand side of Figure 7, is the exothermic feature corresponding to the host-guest interaction, the second one is the endothermic feature produced by the dilution of the solution of **4b** into the solution of **CB[7]**.

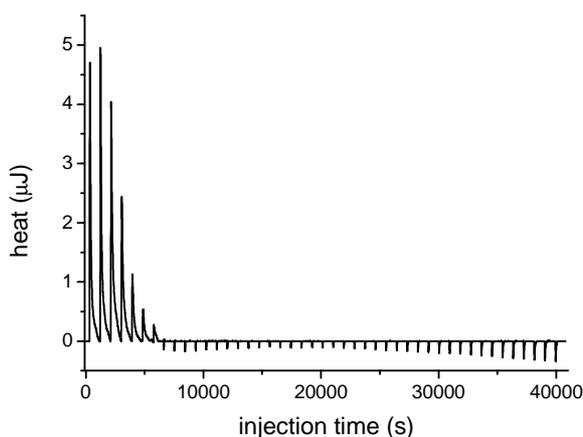


Figure 7. Thermograph of the titration of an aqueous solution of **CB[7]** (2 mM) by an aqueous solution of **4b** (10 mM), *i.e.* $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{PF}_6)_2$, at 25°C. Interval between injections was 900 seconds with 45 injections of the iridium complex (2.03 μl each).

The net enthalpy of formation of the inclusion complex was approximated by subtracting the thermographic trace of the dilution of the same solution of **4b** in pure water. This provided an approximate value of the enthalpy of host-guest complex formation between **CB[7]** and **4b** of $-3.70(7)$ kcal/mol at 25°C in water, which remains in the typical values for the non-covalent inclusion of coordination complexes within such a class of cavitands.²⁷

Unfortunately, the exact value of the Gibbs free enthalpy could not be determined by ITC because the variation of ionic strength during the titration on the association equilibrium constant could not be accounted for in any accurate way.[§]

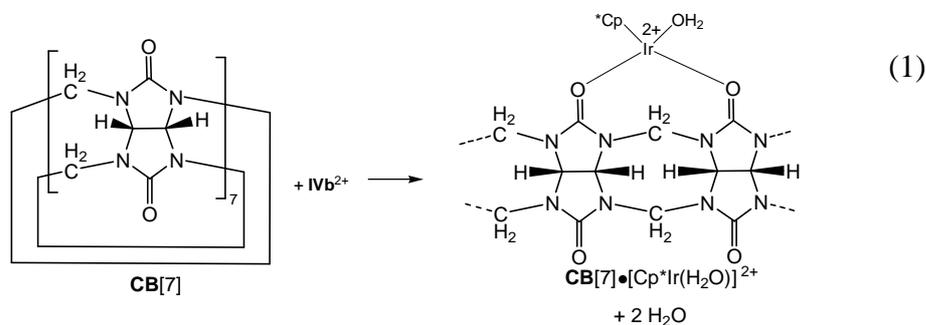
Worthy to note, a sensible shift of ca. 10 cm^{-1} in C-O elongation frequency of the carbonyl function was noted in the solid-state IR spectrum for **CB[7]** after exposure to either **4b** or to the catalytic medium initiated with complex **3**. This shift corresponds to the value obtained by theory for the vibrational data computed for $\{\text{IVb@CB[7]}\}^{2+}$ and **CB[7]** in the gas phase (cf. ESI).

C.V.3.4. Computational investigations

Because all our attempts to crystallize an inclusion complex failed, we resorted to molecular modeling to gain some understanding of the interaction between the iridium moiety and the

cavitand, i.e here **CB[7]**. It is however obvious that inclusion of any Cp^*Ir species within the cavities of **CB[5]** and **CB[6]** would be more difficult than with **CB[7]** and that other interactions could account for the non negligible effects of those two former cavitands on WOC.

Computations using the methods of the dispersion-corrected Density Functional Theory⁴²⁻⁴⁴ (DFT-D3, i.e: (ZORA) B⁴⁵LYP⁴⁶-D(0)3/ all electron TZP) were carried out using care in assessing the ground state nature of the species by systematically calculating for pertinent systems the complete vibrational modes, a task of peculiar computational strain.⁴¹ Thermodynamic parameters in the gas phase were all computed by conventional statistical thermodynamic treatments. A model system consisting of the biscation $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ of **4b**, named here **IVb**²⁺, **CB[7]** and the corresponding host-guest complex $\{\text{IVb}@\text{CB}[7]\}^{2+}$ was considered. This model provides, in our opinion, a simple but correct model of the interaction between the cavitand and a possible key organometallic catalytic species arising from either the hydrolytic-de-metallation of the considered metallacycles or from complexes **3-4b**. The geometry of **IVb**²⁺ was faithfully reproduced⁴⁷ at the chosen level of theory, which offered rather reliable reproduction of H-bonding for an acceptable computational time-strain. Possible chelation of the Ir centre by a pair of carbonyl oxygen atoms of **CB[7]** was first considered (Equ. 1).



The thermochemistry of this chelation reaction, that entails the release of two molecules of water from model **IVb**²⁺, was evaluated in the gas phase, assuming that the remaining aquo ligand at Ir was oriented towards the inner side of the cavitand to favor H-bonding

stabilisation. The resulting energy of formation of adduct $\text{CB}[7]\cdot[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, i.e. $\Delta E_f = -93.9$ kcal/mol, was computed from singlet ground state-relaxed geometries in the gas phase. This formation energy is significantly less favorable by ca. 33 kcal/mol than that obtained for the non-covalent inclusion of IVb^{2+} into the cavity of $\text{CB}[7]$ (vide infra). It is not excluded that $\text{CB}[6]$ and $\text{CB}[5]$ bind to the putative Cp^*Ir -containing intermediate by such external covalent interaction given the reduced internal cavity diameter that precludes a non-covalent inclusion of the large Cp^*Ir moiety (computations for $\text{CB}[6]$ not shown here support this statement). By way of consequence this covalent binding is certainly the major mode of interaction of the Cp^*Ir moiety with $\text{CB}[5-6]$, it may partly explain the significant inhibitions observed experimentally.

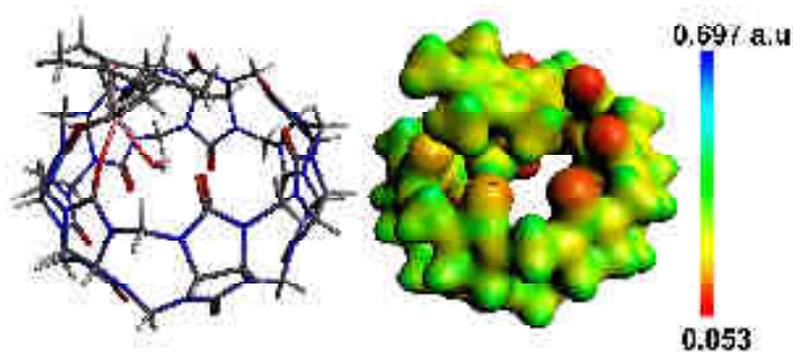


Figure 8. Left: stick-representation of the singlet ground state geometry of $\text{CB}[7]\cdot[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Right: Coulombic potential map of the latter cation drawn over an isosurface of the SCF electron density (isosurface: 0.03 e/Bohr^3).

Gas phase calculations on the ground state relaxed geometry (Figure 9) indicate that formation of the host–guest complex is promoted by dispersion, a.k.a *London* force, which makes about 50 % of the interaction energy ($\Delta E_{\text{int}} = -160.5$ kcal/mol, $\Delta E_{\text{disp}} = -86.8$ kcal/mol) between “prepared structures” of IVb^{2+} and $\text{CB}[7]$ in the inclusion complex.

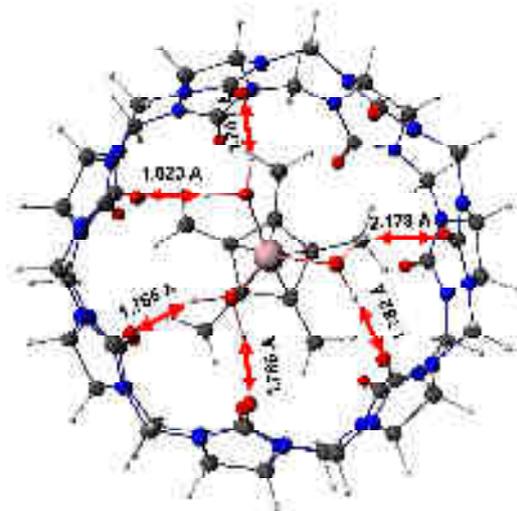


Figure 9. Gas phase ground state structure of inclusion complex $\{\text{IVb@CB[7]}\}^{2+}$ computed at the (ZORA) BLYP-D3(0) / all-electron TZP level. H-bond interactions partly contribute to the stabilization of the host-guest complex; according to ETS NOCV analysis the shortest OH...O distances of ca. 1.75 Å are related to the most efficient H-bonding between the guest and the host.

Analysis of inter-fragment dispersion interaction energy terms in $\{\text{IVb@CB[7]}\}^{2+}$ was performed using the *dftd3* code.^{42, 48} It was found that about 79 % of the attractive dispersion energy term arises from the **CB[7]**-Cp* interaction and that the remaining 21 % were provided by the **CB[7]**-[Ir(H₂O)₃] interaction. This exemplifies well the stabilizing “lipophilic” character of the cucurbit[*n*]uril cavity, which is advantageously complemented by the two outer “crowns” of 7 oxygen atoms each that may provide further stabilisation of an inclusion complex such as $\{\text{IVb@CB[7]}\}^{2+}$ by 5-to-6 additional H-bonds. ETS-NOCV analysis⁴⁹ of the interaction between **IVb**²⁺ and **CB[7]** indicated that the strongest orbital interactions are between the terminal H atoms of the coordinated water ligands of Ir and 5 oxygen atoms located on a flank of the cavitand with individual orbital interaction energies spanning -7.4 to -5.9 kcal/mol.

C.V.3.5.The issue of solvation

The gas-phase value of the formation energy $\Delta E_f^{\text{gas}} = -127.5$ kcal/mol (Table 2) for host-guest complex formation suggests a thermodynamically favoured formation of inclusion complex

{**IVb@CB[7]**}²⁺ in the gas phase. However this result does not account for the effect of water solvation, which challenges the formation of the inclusion complex according to the calorimetric measurements.

A more realistic value of energy may be approached addressing the issue of solvation by the use of the *conductor-like screening model for realistic solvents* (COSMO-RS)⁵⁰. This approach includes continuum electrostatic as well as solvent-cavitation and solute-solvent dispersion effects through surface-proportional terms (and further expressed by the screening-charges through the so-called sigma-profiles⁵¹) and is parametrized to directly produce free solvation enthalpies. It was recently applied together with DFT-D3 gas phase computations to large systems (supramolecular associations^{52, 53} and metal-ligand exchange reactions⁵⁴) and very good results for neutral as well as charged (mono-cationic) species have been obtained. COSMO-RS seems currently to be the most accurate routinely applicable solvation model consistent with accurate gas phase quantum chemical data. However, in test calculations for multiply charged complexes we found, not unexpectedly, a degradation of accuracy due to very large solvation energies (large compensating surface charges). This problem can be solved by including counter-ions which greatly diminishes the electrostatic potential on the COSMO surface thereby reducing the solvation energies to reasonable values. By this technique good agreement between experimental and theoretical Gibbs free association enthalpies could be obtained even for a quadruply-charged porphyrine-dimer complex recently⁵³. The Gibbs free solvation enthalpy (G_{solv}) is the primary quantity in COSMO-RS and solvation enthalpies can only be obtained indirectly (by the temperature dependence of G_{solv}). Therefore, computed enthalpies, even when including counterions, are inaccurate and consequently not reported (Table 2).

To improve the accuracy of the treatment of solvation, the system was converted into a neutral version consisting of the same structures associated with two chloride atoms

(mimicking the PF_6^- anion) that were located away from the aquo ligands and in areas of low charge density of local energy minima geometries.

Table 2. Thermodynamic data (in kcal/mol) related to the formation of inclusion complex $\{\text{IVb@CB}[7]\}^{2+}$ and $\{\text{IVb@CB}[7]\}\text{Cl}_2$ at $T=298.15$ K.

gas phase	ΔE_f^{gas}		ΔH_f^{gas} [a]	ΔG_f^{gas} [a]
$\{\text{IVb@CB}[7]\}^{2+}$	-127.5		-117.5	-96.3
water (COSMO-RS)	$\Delta G_{\text{RRHO}}^{\text{[b]}}$	$\Delta E_f^{\text{COSMO[c]}}$	$\Delta G_{\text{RS}}^{\text{COSMO-RS[b]}}$	$\Delta G_f^{\text{water}}$
$\{\text{IVb@CB}[7]\}\text{Cl}_2^{\text{[d]}}$	+23.3	-69.2 ^[e]	+50.1	+4.2
$\{\text{IVb@CB}[7]\}\text{Cl}_2^{\text{[e]}}$		-85.7 ^[e]	+71.9	+9.5
$\{\text{IVb@CB}[7]\}\text{Cl}_2^{\text{[f]}}$		-136.8 ^[e]	+121.5	+8.0

[a] enthalpy and Gibbs free enthalpy corrections to electronic formation energy were deduced from the statistical thermodynamic data computed at the (ZORA) BLYP-D3(0)/AE-TZP level for $\{\text{IVb@CB}[7]\}^{2+}$. [b] ΔG_{RRHO} is the sum of corrections from energy to Gibbs free enthalpy in the rigid-rotor-harmonic-oscillator approximation (RRHO) also including zero-point-vibrational energy for each species in the gas phase at 298.15 K, as determined from statistical thermodynamic data computed at the PM6-D3H level of theory;^{52, 53} corrections for solvation Gibbs free enthalpy were computed with COSMO-RS for geometries optimized with COSMO; $\Delta G_f^{\text{water}} = \Delta E_f^{\text{COSMO}} + \Delta G_{\text{RRHO}} + \Delta G_{\text{solv}}^{\text{COSMO-RS}}$. [c] gas phase (ZORA) BLYP-D3(0)/AE-TZP energies computed from the structures optimized with COSMO. [d] two chlorides at aquo ligands (Figure 10b). [e] one chloride at aquo ligand and one above the Cp^* ligand (Figure 10c). [f] two chlorides above the Cp^* ligand (Figure 10d)

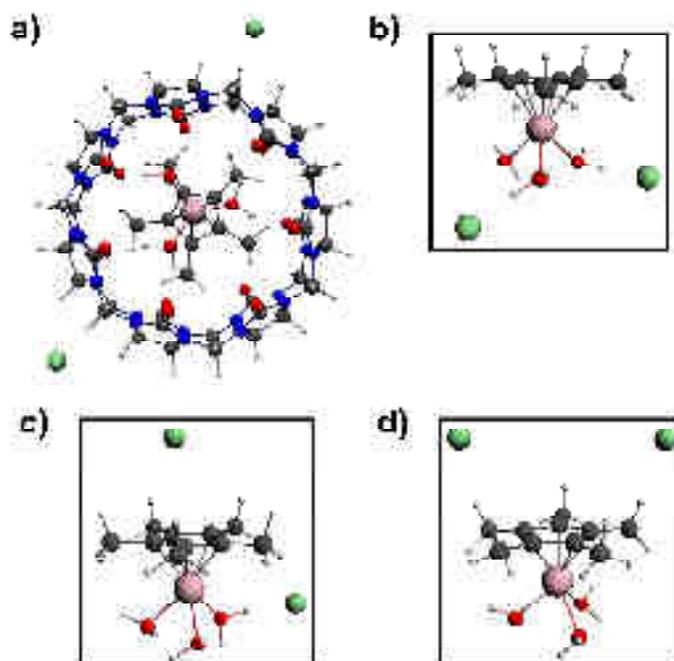


Figure 10. COSMO (water) geometries of $\{\text{IVb@CB}[7]\}\text{Cl}_2$ (a) and $[\text{IVb}]\text{Cl}_2$: b) two chlorides at aquo ligands; c) one Cl⁻ at an aquo ligand, one Cl⁻ above the Cp^* ligand; d) two chlorides on the side opposite to aquo ligands. Atom colour code: dark grey, C; light grey, H; blue, N; red, O; green Cl; pink, Ir.

Geometry optimizations of those neutral ion pair structures as local minima with a COSMO⁵¹.

^{55, 56} treatment of solvation were followed by a new treatment using the COSMO-RS platform to extract the enthalpy and Gibbs free enthalpy corrections for solvation. This treatment led to values of Gibbs free enthalpy for the formation of the host-guest complex {**IVb@CB[7]**}Cl₂, that is ΔG_f (T= 298.15 K) that were found to depend greatly on the relative position of the chloride anion relative to the aquo ligands. Although the gas phase complexation energies for the three systems with different locations of the counterions greatly vary between -69 and -137 kcal/mol, the corresponding complexation free enthalpies $\Delta G_f^{\text{water}}$ in water show only small variations. This demonstrates the accuracy of the COSMO-RS model which compensates an unfavorable cation-chloride interaction by a corresponding better solvation Gibbs enthalpy and thus provides realistic values for $\Delta G_f^{\text{water}}$.

C.V.3.6. Effect of inclusion on the WOC mechanism

The inhibition of O₂ production by cucurbit[*n*]urils described herewith brings a new insight into the yet unsettled mechanism of water oxidation. Crabtree et al.⁷ stressed that Ir-oxo intermediate could play a decisive role in water activation, whereby the latter would act as a nucleophile with a necessary assistance of H-bonding to compensate the strong coulombic repulsion between interacting oxygen atoms.⁷ The Ir-oxo complex considered here would arise from the oxidation of [Cp*Ir(H₂O)₃]²⁺ into [Cp*Ir(O)(H₂O)₂]²⁺; it is better described as a ground state triplet bis-radical iridium(IV)oxyl according to spin unrestricted computations at either the hybrid UPBE0^{57, 58}/AE-TZP or the (ZORA) UBLYP-D3(0)/AE-TZP method (Figure 11a). The “broken symmetry”⁵⁹⁻⁶¹ singlet *alter-ego* computed by the spin-flip method corresponds to an excited state (Figure 11b).

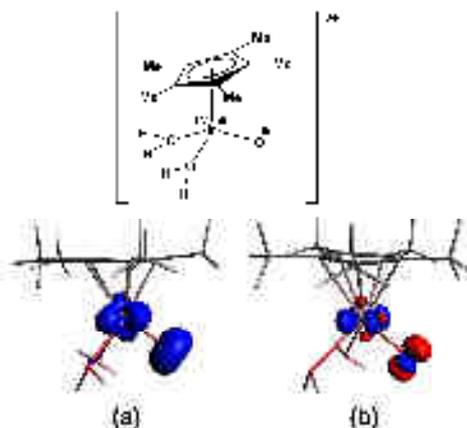


Figure 11. Spin polarisation at the putative Ir(IV)-oxo intermediate computed at the spin unrestricted (ZORA) UPBE0/AE-TZP level from a (ZORA) UBLYP-D3(0)/AE-TZP-relaxed geometry: α and β spin isosurfaces are coloured in blue and red respectively. a) triplet ground state $S^2=2.0405$; b) broken symmetry (spin flip) singlet state, $S^2= 1.0026$.

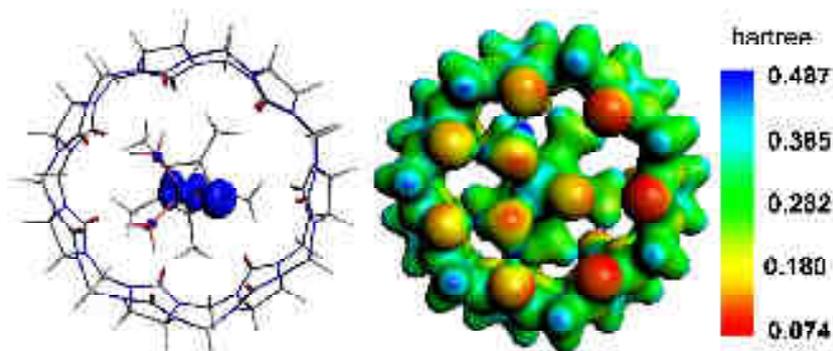


Figure 12. Gas-phase triplet ground state optimized geometry of inclusion complex $\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})@\text{CB}[7]\}^{2+}$ computed at the (ZORA) UBLYP-D3(0)/AE-TZP level: left, isosurface of the spin density polarisation ($0.035 \text{ e}/\text{bohr}^3$); right, coulombic potential map drawn on an isosurface of the total density ($0.02 \text{ e}/\text{bohr}^3$).

As a consequence, a possible “non-covalent concealment” of a putative Ir-oxo species within **CB[7]** would result into a new inclusion complex with a formation energy in the gas phase of 118 kcal/mol. In this inclusion complex the oxo ligand is now surrounded with three oxygen atoms of the “polyimide crown” introducing strong coulombic repulsion (Figure 12) that precludes efficient interaction of H_2O to form the key hydroperoxo intermediate Ir-O-O-H.

The possible formation of a bis-iridium(IV) peroxo species by coupling of the Ir-oxo intermediate was also considered and eventually ruled out in view of unfavourable energetics.

Indeed, direct dimerisation of the triplet Ir-oxo species into the singlet $[\text{Cp}^*(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O-O-}$

$\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cp}^*]^{4+}$ would correspond to an unfavourable process with a formation energy of +156 kcal/mol in the gas phase ((ZORA) BLYP-D3(0)/AE-TZP) mostly owing to strong coulombic repulsion between the terminal oxygen atoms.

C.V.4. Conclusion

In this contribution, it is shown that WOC promoters based on iridacycles containing the “Cp*Ir” moiety most probably undergo hydrolytic demetallation under the conditions of high CAN loading used herein. However, these conditions are not detrimental to the production of O₂ unless a large amount of solvent is introduced in the aqueous medium. It is shown that cucurbit[*n*]urils produce significant WOC inhibition without any sensible transformation of the considered cucurbiturils into their most plausible oxidation products. Several experimental facts suggest that some key catalytic species appearing in the early stages of this reaction could well possess a Cp*Ir motive. However the inhibition operated by cucurbiturils, may be rationalised in terms of “non-covalent concealment” only in the case of CB[7] which possesses a large enough cavity to allow the the Cp*Ir to enter it and be sequestered by means of the attractive dispersion force and H-bonds. Theoretical investigations using first-principles based DFT-D3 theory suggest indeed that such *non-covalent concealment* is way more favorable thermodynamically than the trapping of the Ir complex by chelation at cavitand at least for **CB**[7]. For other cavitands of smaller internal diameter, such as **CB**[5] and **CB**[6], interactions with the outer carbonyl functions are otherwise more likely. In the future, further efforts will be made to probe the concept of *non-covalent concealment* with the aim of developping a better understanding of chemical transformation.

References

Electronic Supplementary Information (ESI) available: [Partial crystallographic data for **1c**, selected NMR spectra, thermographs, cartesian coordinates for computed structures with pertinent vibrational and thermodynamic data]. See DOI: 10.1039/b000000x/

‡ The term "nominal efficiency" used here is meant to designate the initial capability of the catalytic system to produce a given amount of O₂ in the absence of any inhibitor: the latter can be determined at long reaction times when the reaction has consumed most of the sacrificial oxidant.

§ ITC gives access to Gibbs free enthalpies only in an indirect way, i.e. from the association constants *K* that are computed by performing a least-square fit of the thermographic curves to a theoretical model of interaction. In the cases treated herein there was no available models capable to handle equilibria involving electrolytes.

- (1) A. Llobet and S. Romain, in *Energy Production and Storage - Inorganic Chemical Strategies for a Warming World*, ed. R. H. Crabtree, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2010, pp. 35-52.
- (2) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **130**, 210-217.
- (3) J. J. Conception, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocino, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton and T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1954-1965.
- (4) R. A. Binstead, C. W. Chronister, J. Ni, C. M. Hartshorn and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8464-8473.
- (5) K. E. de Krafft, C. Wang, Z. Xie, X. Su, B. J. Hinds and W. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 608-613.
- (6) J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8730-8731.
- (7) J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16017-16029.
- (8) N. D. Schley, J. D. Blakemore, N. K. Subbaiyan, C. D. Incarvito, F. D'Souza, R. H. Crabtree and G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 10473-10481.
- (9) R. Lalrempuia, N. D. McDaniel, H. Müller-Bunz, S. Bernhardt and M. Albrecht, *Angew. Chem. int. Ed.*, 2010, **49**, 9765-9768.
- (10) D. B. Grotjahn, D. B. Brown, J. K. Martin, D. C. Marelius, M.-C. Abadjian, H. N. Tran,

- G. Kalyuzhny, K. S. Vecchio, Z. G. Specht, S. A. Cortes-Llamas, V. Miranda-Soto, C. van Niekerk, C. E. Moore and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19024-19027.
- (11) N. Marquet, F. Gärtner, S. Losse, M. M. Pohl, H. Junge and M. Beller, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1598 - 1600.
- (12) F. A. Frame, T. K. Townsend, R. L. Chamousis, E. M. Sabio, T. Dittrich, N. D. Browning and F. E. Osterloh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 7264-7267.
- (13) C. Zuccaccia, G. Bellachioma, S. Bolano, L. Rocchigiani, A. Savini and A. Macchioni, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 1462-1468.
- (14) A. Savini, P. Belanzoni, G. Bellachioma, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia and A. Macchioni, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 3360-3374.
- (15) R. Cao, H. Ma, Y. V. Geletii, K. I. Hardcastle and C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5596-5598.
- (16) M. Zhou, N. D. Schley and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12550-12551.
- (17) J.-P. Djukic, W. Iali, M. Pfeffer and X.-F. L. Goff, *Chem. -Eur. J.*, 2012, **18**, 6063-6078.
- (18) J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H. J. Kim and K. Kim, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 621-630.
- (19) D. Bardelang, K. A. Udachin, D. M. Leek, J. C. Margeson, G. Chan, C. I. Ratcliffe and J. A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 5598-5614.
- (20) F. Davis and S. Higson, *Macrocycles : construction, chemistry, and nanotechnology applications*, John Wiley & Sons, 2011
- (21) E. Masson, X. Ling, R. Joseph, L. Kyeremeh-Mensah and X. Lu, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 1213-1247.
- (22) G. A. Vincil and A. R. Urbach, *Supramol. Chem.*, 2008, **20**, 681-687.
- (23) D. H. Macartney, *Isr. J. Chem.*, 2011, **51**, 600-615.
- (24) D. P. Buck, P. M. Abeyasinghe, C. Cullinane, A. I. Day, J. G. Collins and M. M. Harding, *Dalton Trans.*, 2008, 2328-2334.
- (25) S. Gadde and A. E. Kaifer, *Curr. Org. Chem.*, 2011, **15**, 27-38.
- (26) S. Yi, B. Captain and A. E. Kaifer, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5500-5502.
- (27) Y. J. Jeon, S. Y. Kim, Y. H. Ko, S. Sakamoto, K. Yamaguchi and K. Kim, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 2122-2125.
- (28) O. A. Gerasko, A. V. Virovets, D. G. Samsonenko, A. A. Tripol'skaya, V. P. Fedin and D. Fenske, *Russ. Chem. Bull.*, 2003, **52**, 585-593.
- (29) N. J. Wheate, A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, C. Cullinane and J. G. Collins,

Chem. Commun., 2004, 1424-1425.

(30) N. J. Wheate, D. P. Buck, A. I. Day and J. G. Collins, *Dalton Trans.*, 2006, 451-458.

(31) O. A. Gerasko, E. A. Mainicheva, D. Y. Naumov and V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull.*, 2007, **56**, 1972-1977.

(32) S. Kemp, N. J. Wheate, S. Wang, J. G. Collins, S. F. Ralph, A. I. Day, V. J. Higgins and J. R. Aldrich-Wright, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2007, **12**, 969-979.

(33) Y. Zhao, M. S. Bali, C. Cullinane, A. I. Day and J. G. Collins, *Dalton Trans.*, 2009, 5190-5198.

(34) D. Das and O. A. Scherman, *Isr. J. Chem.*, 2011, **51**, 537-550.

(35) M. I. El-Barghouthi, K. I. Assaf and A. M. M. Rawashdeh, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 984-992.

(36) V. V. Gobre, R. V. Pinjari and S. P. Gejji, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4464-4470.

(37) Y. J. Jeon, P. K. Bharadwaj, S. W. Choi, J. W. Lee and K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4474-4476.

(38) S. Y. Jon, N. Selvapalam, D. H. Oh, J. K. Kang, S. Y. Kim, Y. J. Jeon, J. W. Lee and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10186-10187.

(39) M. H. Chhatre and V. M. Shinde, *Solv. Extract. Ion Exchange*, 2000, **18**, 41-54.

(40) H. J. Buschmann, A. Wego, A. Zielesny and E. Schollmeyer, *J. Incl. Phen. Macrocyclic Chem.*, 2006, **54**, 85-88.

(41) V. V. Gobre, R. V. Pinjari and S. P. Gejji, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4464-4470.

(42) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.

(43) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787-1799.

(44) S. Grimme, R. Huenerbein and S. Ehrlich, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 1258-1261.

(45) A. D. Becke, *Phys. Rev.*, 1988, **A 38**, 3098-3100

(46) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.*, 1988, **B 37**, 785-789.

(47) S. Ogo, N. Makihara and Y. Watanabe, *Organometallics*, 1999, **18**, 5470-5474.

(48) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *DFT-D3 - A dispersion correction for DFT-functionals* <http://toc.uni-muenster.de/DFTD3/>.

(49) M. P. Mitoraj, A. Michalak and T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 962-975.

(50) A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger and J. C. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 5074-5085.

(51) A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 2224-2235.

(52) S. Grimme, *Chem. Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201200497.

- (53) S. Ehrlich, J. Moellmann and S. Grimme, *Acc. Chem. Res.*, DOI: 10.1021/ar3000844.
- (54) S. Grimme, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 1407-1409.
- (55) A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc.: Perkin Trans.* , 1993, 799-805.
- (56) A. Klamt and V. Jones, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9972-9981.
- (57) M. Ernzerhof and G. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 5029-5036.
- (58) C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158-6170.
- (59) L. Noodleman and E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2316-2327.
- (60) L. Noodleman, D. A. Case and A. Aizman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1001-1005.
- (61) Y. K. T. Soda, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, , *Chem.Phys. Lett.*, 2000, **319**, 223-230.
- (62) A. Savini, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia and A. Macchioni, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 9218-9219.
- (63) R. Kawahara, K. Fujita and R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3643-3646.
- (64) SCM, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, ADF2003.01 edn., 2003.
- (65) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca-Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 931-967.
- (66) E. J. Baerends, J. Autschbach, A. Bérces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. F. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, G. van Kessel, F. Kootstra, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, J. Neugebauer, V. P. Nicu, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. teVelde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev and T. Ziegler, in *Amsterdam Density Functional*, ed. SCM, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, ADF2010.02 edn., 2010.
- (67) E. vanLenthe, A. E. Ehlers and E. J. Baerends, *J. Chem.Phys.*, 1999, **110**, 8943-8953.
- (68) E. vanLenthe and E. J. Baerends, *J. Comp. Chem.*, 2003, **24**, 1142-1156.
- (69) F. Eckert and A. Klamt, *AIChE Journal* 2002, **48**, 369-385

Résultats et discussions

- (70) F. Eckert and A. Klamt, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Germany, Version C2.1, Release 01.11 edn., 2010.
- (71) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822-8824.
- (72) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **34**, 7406-7406.
- (73) A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* , 1994, **100**, 5829-5835.
- (74) J. J. P. Stewart, *J. Mol. Mod.* , 2007, **13**, 1173-1213.
- (75) J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 11.038L See [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).

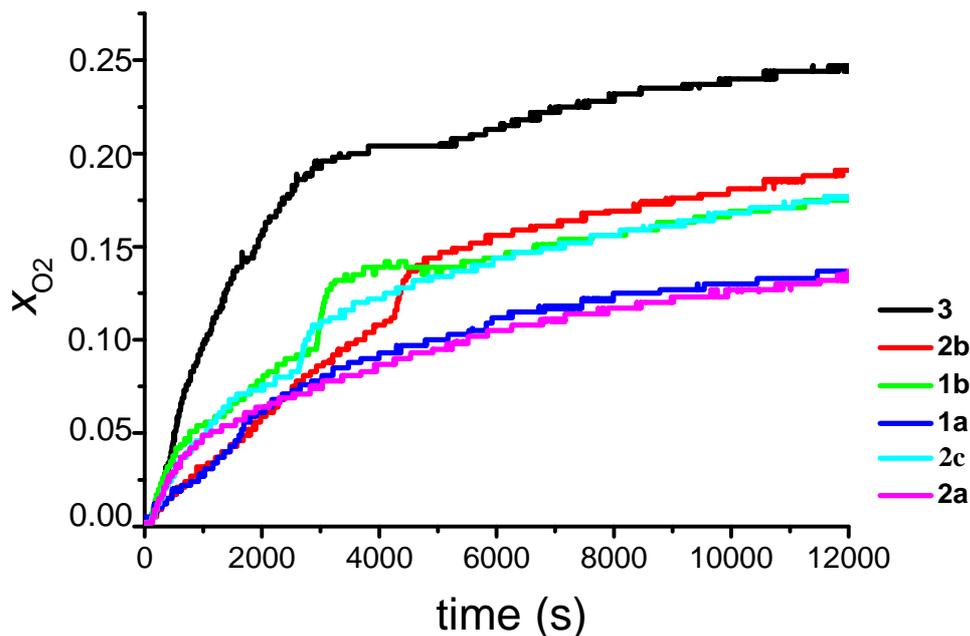
1. KMnO_4 as a sacrificial oxidant

Figure 1. Oxygen evolution traces for complex **1a-3** as measured by sensor oxygen; $[\text{KMnO}_4] = 0.166 \text{ M}$, $V = 5 \text{ ml}$, $n(\text{H}^+) = 3 \text{ M}$, $n(\text{Ir}) = 0.0125 \text{ mmol}$

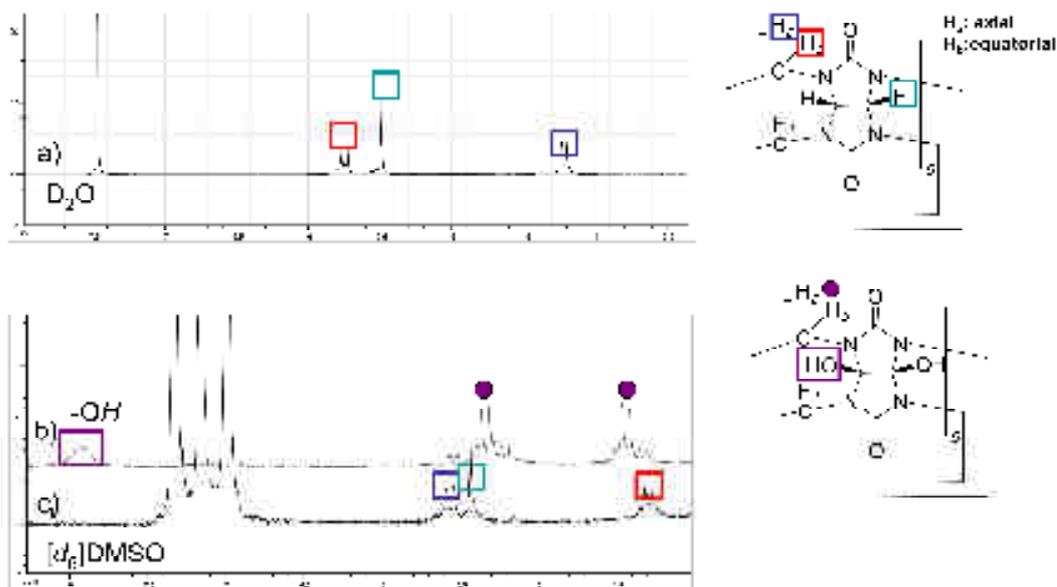
2. ^1H NMR spectrum of $\text{CB}[6]$ after treatment with CAN and catalyst **3** in the conditions of WOC.

Figure 2. a) ^1H NMR spectrum of a solution of $\text{CB}[6]$ in D_2O . b) ^1H NMR spectrum of a solution of $(\text{OH})_6\text{CB}[6]$ in $[d_6]\text{DMSO}$ contaminated with $\text{CB}[6]$. c) ^1H NMR spectrum of the solid material recovered after a WOC experiment and upon extraction of the $\text{Ce}(\text{III})$ salts with a toluene solution of $n\text{Bu}_3\text{P}(\text{O})$.

3. Effect of acetonitrile on WOC efficiency.

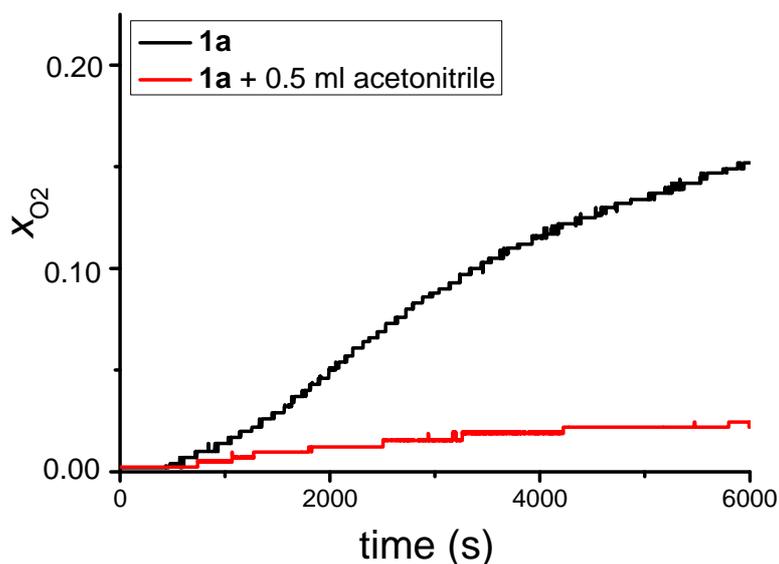


Figure 3. Oxygen evolution traces recorded for a typical WOC experiment carried out without (black plot) and with (red plot) acetonitrile (0.5 mL) in the presence of metallacycle **1a**. Under the latter condition the maximum saturation in O_2 reaches barely 2 %.

4. WOC

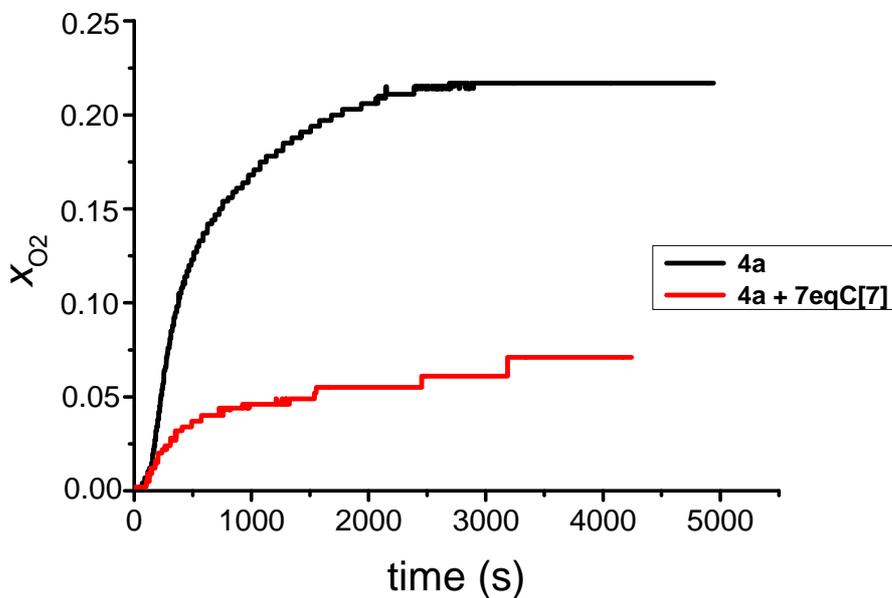


Figure 4. The effect of **CB[7]** on the production of oxygen catalysis by **4a**; the oxygen evolution was monitored with gas galvanometric sensor; $[CAN] = 0.5 \text{ M}$ $V = 5 \text{ ml}$, $n(\text{Ir}) = 0.0125 \text{ mmol}$, $n(\text{CB}[7]) = 0.0875 \text{ mmol}$

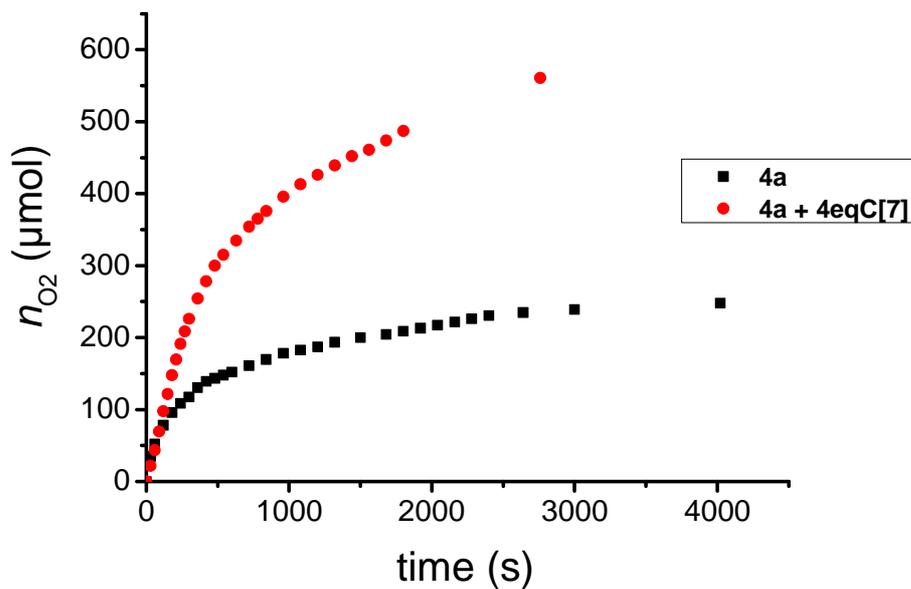


Figure 5. The effect of CB[7] on the production of O₂ catalysed by **4a** ; oxygen evolution was determined by the volumetric method; [CAN] = 0.5 M V = 5 ml, $n(\text{Ir}) = 0.0125$ mmol, $n(\text{CB}[7]) = 0.05$ mmol

5. Lack of interaction between CB[7] and **1c**

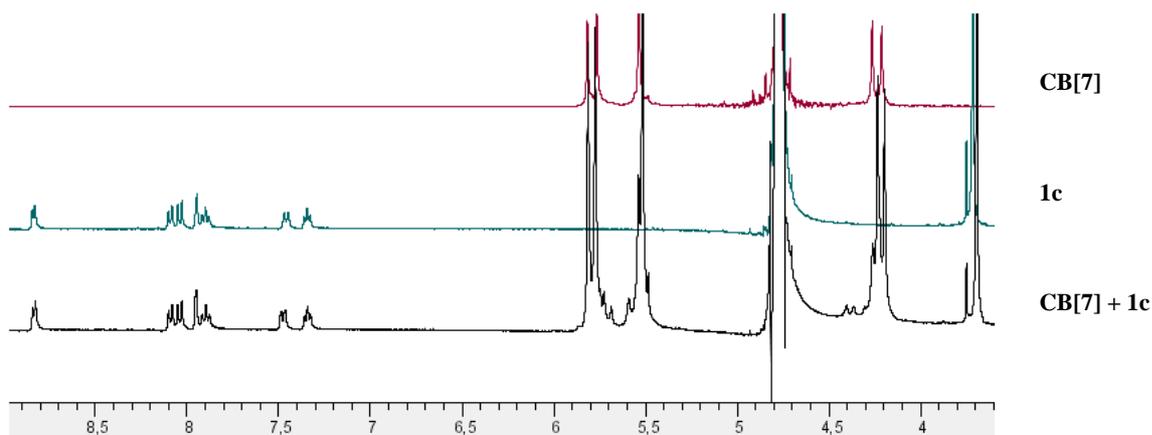


Figure 6: ¹H NMR (400 MHz) in D₂O for **1c** + CB[7] at room temperature

6. ¹H NMR spectrum in D₂O of the WOC reaction medium after 30 min of reaction time with **1a** as catalyst.

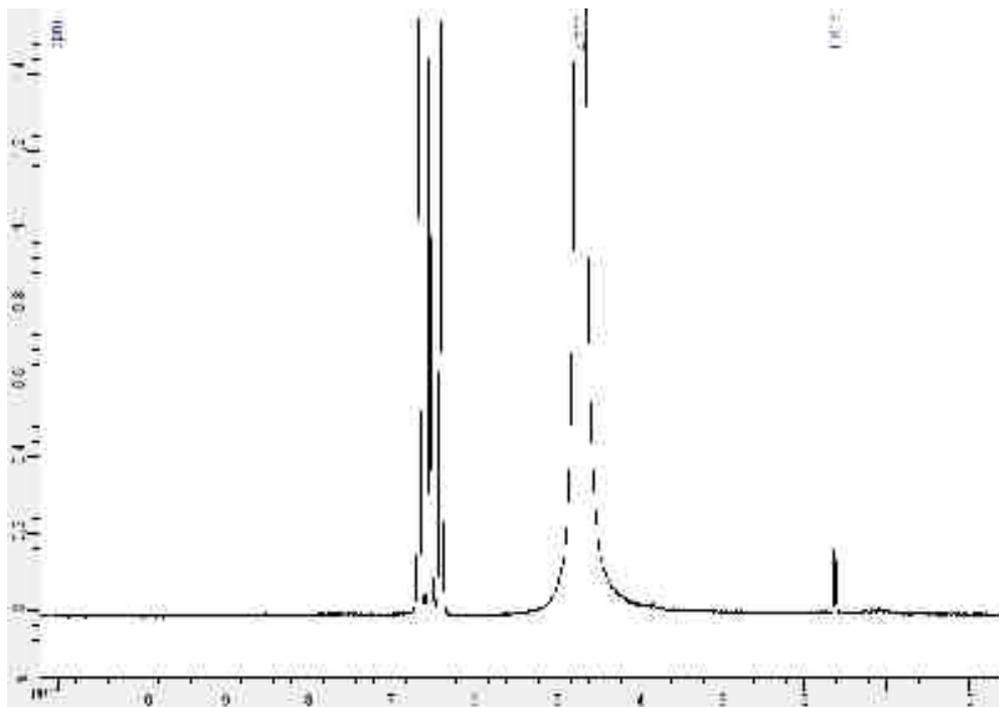


Figure 7. The signal at 1.64 ppm is indicative of the presence of a dissolved “Cp*Ir” moiety.

7. Interaction of IrCp*(H₂O)₃(PF₆)₂ with CB[7] in water

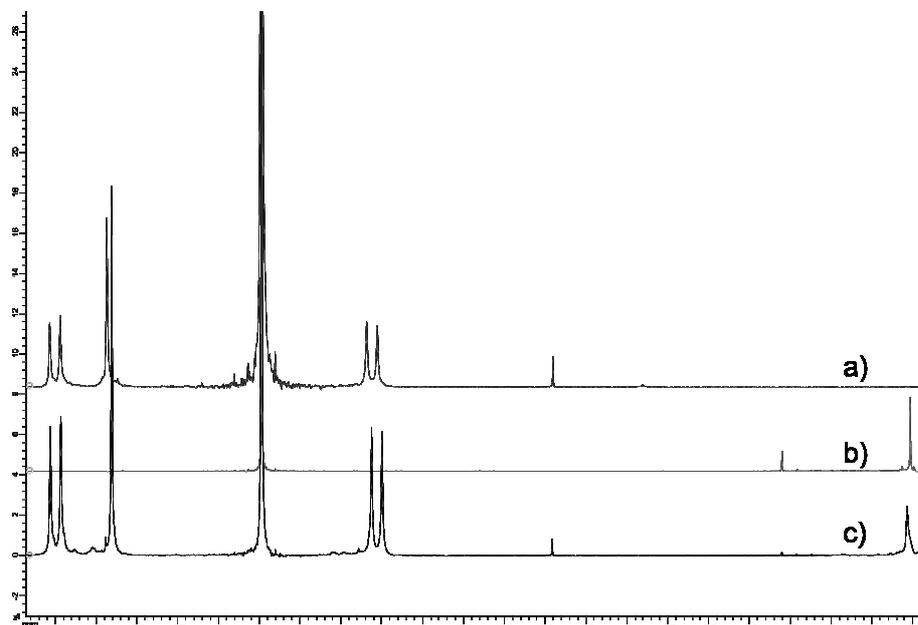


Figure 8. ¹H NMR (300 MHz) spectra of IrCp*(H₂O)₃(PF₆)₂ and CB[7] (1:4 ratio) in solution in D₂O; a) spectrum of cucurbit[7]uril ; b) spectrum of IrCp*(H₂O)₃(PF₆)₂; c) spectrum of IrCp*(H₂O)₃(PF₆)₂ with CB[7]

8. Infrared spectroscopy on CB[7] under exposure to Ir catalysts.

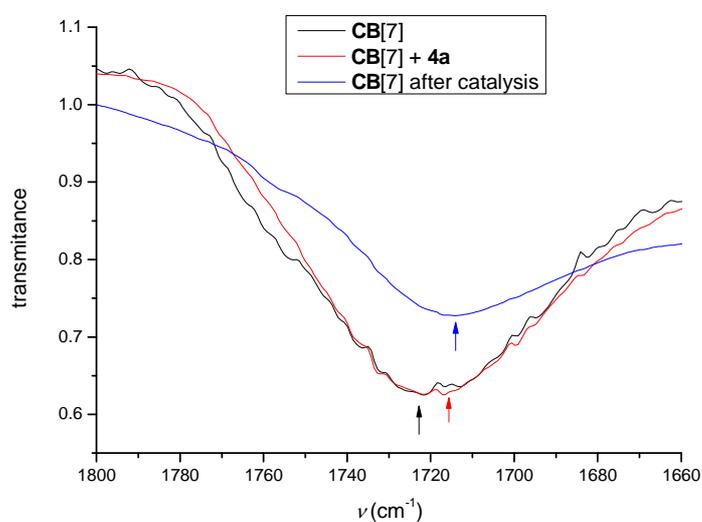


Figure 9. Plot of the elongation vibrational band for the C=O function in **CB[7]** in three situations: in the neat solid material, upon exposure to **4a** and upon WOC run initiated with complex **3**. In the latter situation, the initial dark blue solution was first treated with $n\text{Bu}_3\text{P}(\text{O})$ in toluene to remove cerium salts and the resulting aqueous solution was treated with acetone to precipitate the insoluble material containing **CB[7]** and other inorganic salts. Spectra were measured on an ATR cell.

9. Partial structure of complex 1c

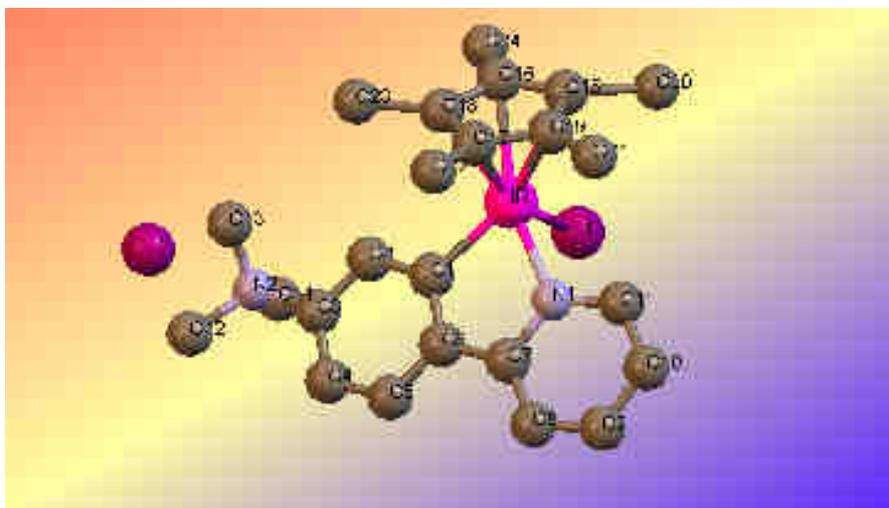


Figure 10. Ball and sticks diagram of the structure of **1c**.

Supporting material for C.V

Chapitre D
Conclusions et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le défi majeur de cette thèse, a été l'élaboration de nouvelles approches sélectives de la synthèse de complexes métallacycliques à chiralité planaire comportant un métal chélaté dans un environnement non carré-plan, de préférence pseudo-*T*-4, afin de fournir de nouveaux complexes qui pourraient ouvrir de nouveaux horizons en terme d'applications à la catalyse de réactions organiques.

Le présent projet de thèse s'est initié lors de l'étude d'une réaction inhabituelle de cycloruthénation d'un ligand dérivé de la 2-phénylpyridine qui produit en une seule étape un complexe ruthénacyclique triscationique à chiralité planaire uniquement lorsqu'un groupement électro-donneur présent sur le ligand de départ. Nous avons conclu que ce prérequis électronique permettait en principe la synthèse de tout nouveau complexe métallacyclique cationique à chiralité planaire.

Nous avons montré la π -coordination des fragments positifs $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ et $[\text{Cp}^*\text{Ir}]^{2+}$ à un iridacycle par une réaction facile, efficace ainsi que stéréosélective. Les produits cationiques de cette réaction appaurent sous la forme d'un isomère unique *endo*. L'origine de cette stéréosélectivité, étudiée expérimentalement et par les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité, découle du jeu entre diverses interactions attractives ou répulsives où l'asymétrie créée par la combinaison d'un ligand chlorure à forte densité de charge et d'un ligand stériquement encombrant pentaméthylcyclopentadiényle sur le centre Ir joue un rôle central.

Des études expérimentales et théoriques suggèrent que la π -coordination par l'entité métallique électro-attractrice $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$ ralentit très fortement la libre rotation du groupement NMe_2 au point que ce dernier pourrait être le siège d'une chiralité constitutionnelle à l'azote si les groupes des substituants étaient modifiés. En perspective, l'effet électro-attracteur du fragment $[\text{IrCp}^*]^{2+}$ ouvre l'horizon vers une nouvelle approche de chiralité qui est la chiralité planaire déportée à l'azote.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons étudié la réactivité de nos complexes cycloiridés vis-vis d'alcynes terminaux dans un solvant polaire protique. Le complexe iridacyclique π -coordonné par l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ donne accès à de nouveaux composés acyl-iridium. En revanche les complexes iridacycliques simples (non π -coordonné) ont une réactivité similaire à ce qui est observé par Davies et Jones. Les complexes cationiques n'ont pas montré de réactivité avec l'alcyne.

Nous avons pu mettre en évidence des nouvelles propriétés catalytiques pour des complexes iridacycliques π -coordonnés par le fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en hydroamination d'alcynes et en hydrosilylation/protodésilylation d'imines et avons en particulier mis à jour la possibilité de mettre en œuvre une réaction "one pot" associant ces deux réactions. En perspective, on focalise sur la synthèse d'iridacycle π -coordonné par le $\text{Cr}(\text{CO})_3$ à chiralité planaire énantio-enrichi pour faire l'hydrosilylation énantiosélective d'imines.

Enfin, nos études sur l'oxydation catalytique de l'eau ont permis de révéler que tous nos complexes bi-nucléaires possédaient une activité similaire aux iridacycles dont l'activité a déjà été relatée dans la bibliographie. Cependant, il nous est apparu évident que la promotion de l'oxydation de l'eau ne pouvait être le fait de métallacycles mais plutôt d'espèces plus simples découlant d'une démétallation par hydrolyse acide oxydante. C'est cette hypothèse que nous nous sommes proposés de vérifier en ayant recours à une méthode de piégeage non-covalent faisant appel au principe d'inclusion dans des macrocycles cavitants. Des investigations théoriques par des méthodes DFT-D récentes ont permis de proposer un mode d'interaction probable dans le système d'inclusion du substrat organométallique dans le cavitant. Notre étude jette ainsi une lumière nouvelle sur le rôle du fragment Cp^*Ir dans une réaction qui connaît aujourd'hui un éclairage particulièrement important.

Abstract: One of the main research domain in the laboratory of «Synthèse Metallo-Induites» consists in the development of new planar chiral metallacycles complexes. The challenge of this thesis was the development of new selective approaches for the synthesis of new cationic and neutral planar chiral metallacycles complexes in which the chelated metal is a pseudo-tetrahedral stereogenic center.

The thesis project was initiated by the study of the unusual cycloruthenation of a 2-phenylpyridine ligand which was able to produce a tris-cationic homobimetallic planar chiral ruthenacycle as secondary product in a one step reaction starting from simple substrates. This type of homobimetallic product is only formed when a strong electro-donation group as NMe₂ is present on the starting ligand. In view of this result, we engaged a systematic study by synthesizing new planar chiral iridacycles compounds. The positively charged metal fragments (Cp*Ir²⁺, Cp*Ru⁺) and neutral (Cr(CO)₃) may π -coordinate the electronic rich aryl fragment of the iridacyclic compound by virtue of the coulombic imbalance in the coordination sphere of the chelated metal center. One of the unexpected consequence of this research is the emergence of the concept "deported constitutional chirality", which appeared during the study of the conformational behaviour of an *endo*-dicationic iridacyclic complex where the methyl groups carried by the *N,N*-dimethylamino substituent diastereotopicity.

To this fundamental quest for selectivity an explanation of the catalytic proprieties of our complexes was added. They were found to be good precatalysts for the promotion of the water oxidation catalysis and to be promising catalysts for tandem hydroamination/hydrosilation of terminal alkynes.

Keywords: planar chirality, cyclometallation, π -coordination, iridium, arene, hydroamination, hydrosilation/protodesilation, water oxidation catalysis.