



HAL
open science

Préparation de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques bidentes, étude de leur complexation et catalyse

Joffrey Wolf

► **To cite this version:**

Joffrey Wolf. Préparation de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques bidentes, étude de leur complexation et catalyse. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00168421

HAL Id: tel-00168421

<https://theses.hal.science/tel-00168421>

Submitted on 28 Aug 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

en vue de l'obtention

DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

par

Joffrey Wolf

**PREPARATION DE PRECURSEURS DE CARBENES N-
HETEROCYCLIQUES BIDENTES, ETUDE DE LEUR COMPLEXATION
ET CATALYSE.**

Date de soutenance : le 16 mars 2007 devant la Commission d'Examen :

Mme M. **Gómez**, Professeur à l'université de Toulouse

M. S. **Nolan**, Professeur à l'ICIQ, Tarragone (Espagne)

M. C. **Bruneau**, Directeur de recherches CNRS à l'université de Rennes

M. M. **Taillefer**, Directeur de recherches CNRS à l'ENSCM, Montpellier

M. R. **Poli**, Professeur à l'ENSIACET, Toulouse

Mlle. A. **Labande**, Chargée de recherches CNRS, Toulouse

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Codirectrice de thèse*

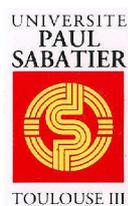
Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS

205, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cedex 4.



Fonds social européen

* Membre invité



Année : 2007



THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

en vue de l'obtention

DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

par

Joffrey Wolf

PREPARATION DE PRECURSEURS DE CARBENES N-HETEROCYCLIQUES BIDENTES, ETUDE DE LEUR COMPLEXATION ET CATALYSE.

Date de soutenance : le 16 mars 2007 devant la Commission d'Examen :

Mme M. **Gómez**, Professeur à l'Université de Toulouse

M. S. **Nolan**, Professeur à l'ICIQ, Tarragone (Espagne)

M. C. **Bruneau**, Directeur de recherches CNRS à l'université de Rennes

M. M. **Taillefer**, Directeur de recherches CNRS à l'ENSCM, Montpellier

M. R. **Poli**, Professeur de l'ENSIACET, Toulouse

Mlle. A. **Labande**, Chargée de recherches CNRS, Toulouse

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Codirectrice de thèse*

Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cedex 4.



* Membre invité

MERCI

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S. à Toulouse, dirigé par le Professeur **J.J. Bonnet**.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **R. Poli** et aux Docteurs **J.C. Daran** et **J.J. Brunet** pour m'avoir accueilli dans leur équipe « Ligands chiraux, Complexes et Catalyse ».

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

- Le Professeur **M. Gomez** pour avoir présidé le jury de thèse.
- Le Professeur **S.P. Nolan** et le Docteur **C. Bruneau** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.
- Le Docteur **M. Taillefer** pour sa présence dans ce jury.

Je suis très reconnaissant au Professeur **R. Poli** et au Docteur **A. Labande** pour m'avoir laissé une très grande liberté dans ce travail et pour leur aide et précieux conseils pendant ces trois années. Je les remercie encore pour l'aide qu'ils m'ont apporté durant la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à assurer toute ma gratitude au Professeur **M.P. Doyle** pour m'avoir accueilli dans son équipe à l'université du Maryland, ainsi qu'à **Jason, Arturo, Darren, Yuanhua** et **Yang** pour leur aide et conseils lors des travaux sur les complexes de dirhodium.

Ma reconnaissance va également aux Docteur **G. Lavigne** et **N. Lugan** pour leur aide et conseils sur la réactivité des complexes du ruthénium, ainsi que Mlle **L. Benhamou** pour son aide lors des expériences avec le complexe de Roper.

Je remercie, à nouveau, le Docteur **J.C. Daran**, ainsi que le Docteur **P.Y. Zavalij** pour les études cristallographiques.

Mes remerciements vont aussi au Docteur **Y. Coppel** pour son aide lors de certaines expériences de RMN, le Docteur **B. Varughese** pour les analyses de spectroscopie à photoélectrons X, Mlle **S. Seyrac** pour les analyses élémentaires et Mme **C. Claparols** pour les analyses de masse.

Je témoigne toute ma gratitude aux personnes étudiantes qui ont participé à ce travail : **Michael, Guillaume** et **Marine**.

Enfin je remercie tous les autres :

- les compagnons qui ont fait un bout de chemin avec moi : les docteurs **Chau Chu, Raluca Malacea, Sébastien Maria** et **Emmanuel Robé** et les futurs docteurs **Chiara Dinoï, Lisa Diab**.
- les membres de l'équipe : les Docteur **E. Manoury, M. Gouygou, M. Rodriguez i Zubiri**, et Mme **S. Vincendeau** pour leur présence et les discussions au quotidien qui ont permis d'ouvrir mon esprit à d'autres thématiques mais également pour les divertissements que nous avons partagé.
- ceux qui n'ont fait que passer : **Olivier, Bahar, Yunus, Gulnur, Miguel, Jenny, Jose, Nuno, Sergio, Uli, Maria, Erwan, Magali, Stéphane, Christine** et tous les autres.
- tous les membres de l'amicale de foot du LCC pour les matchs du mercredi midi.

Un grand merci à **Anne** et **Claire** avec qui j'ai passé trois agréables années, ainsi que tous les « colocs » qui ont fait un bout de chemin avec moi au sein de cette famille : **Vanessa, Virginie, Paul, Leila, Hugo, Guillaume** et **Marion**.

J'ai enfin une tendre pensée mes parents (**Martine** et **Pierre**), mes soeurs (**Géraldine, Diane** et **Lorraine**), et toute ma famille, ainsi qu'à toute la Team Strike : **Nico, Jérôme** et **Matt**.

Résumé

Nom : **WOLF**

Prénom : **Joffrey**

Sujet : **Préparation de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques bidentes, étude de leur complexation et catalyse.**

Les avancées dans la recherche de complexes doués de grandes activités catalytiques ont conduit à l'utilisation intensive des carbènes N-hétérocycliques (NHCs). Depuis une quinzaine d'années cette classe de ligands a fait ses preuves en donnant accès à des complexes d'une grande stabilité et très actif en comparaison à d'autres ligands.

Les récents travaux sur la synthèse de ligands bidentes comportant un NHC et un groupement azoté coordonnant, puis de complexes de palladium, rhodium et iridium très actifs en catalyse, nous ont orientés vers la préparation de ligands analogues avec des hétéroatomes différents.

Dans cette thématique nouvellement développée au sein de notre équipe, nous avons mis au point deux méthodes de synthèse originales donnant accès à de nouveaux précurseurs de carbènes N-hétérocycliques, composés d'un groupement imidazolium et d'un second groupement coordonnant qui sera soit une phosphine, soit un thioéther.

L'étude de ces ligands a permis de développer une chimie de coordination riche avec Ni, Pd, Rh, Ru et Ir. Ainsi, quatre modes de coordination ont été mis en évidence : soit une monocoordination de l'hétéroatome ou du NHC, soit une double coordination de l'hétéroatome et du carbène N-hétérocyclique selon des modes dit « normal » ou « anormal ». Nos études ont montré que le mode de coordination adopté par les ligands dépendait des conditions expérimentales, de la réactivité du métal et de son affinité pour l'hétéroatome.

L'obtention de tels complexes a permis d'effectuer quelques tests préliminaires en hydrosilylation et hydrogénation avec le rhodium(I). Une étude approfondie de la réaction de couplage d'un organomagnésien et d'un halogénure d'aryle (réaction de Kumada-Corriu-Tamao) a été menée avec les complexes du nickel(II).

Mots clés : carbène N-hétérocyclique ; carbène anormal; phosphine ; thioéther ; imidazolium ; ligands bidentes ; complexes ; catalyse.

Summary

Joffrey WOLF

Subject: Bidentate N-heterocyclics carbenes precursors synthesis, study of their coordination chemistry and catalysis.

Advances in the search of highly efficient complexes for catalysis have led to an intensive use of N-heterocyclic carbenes (NHCs). In the last fifteen years, this kind of ligands has gained a lot of attention, in comparison to others, by their ability to give access to highly stable and highly active complexes.

Recent studies on the synthesis of bidentates ligands bearing one NHC unit and a coordinating nitrogen, and their highly active complexes, have oriented us on the preparation of the similar ligands with others heteroatoms.

As part of this newly developed theme in our group, we have prepared two original synthetic pathways leading to new N-heterocyclic carbene precursors, composed of an imidazolium group and another coordinating group which will be a phosphine or a thioether.

The study of these ligands has enabled the development of a rich coordination chemistry with Ni, Pd, Rh, Ru and Ir. Four coordination modes have been shown: the coordination with only the heteroatom or the NHC, or a coordination of both the heteroatom and NHC *via* a “normal” mode or an “abnormal” mode. Our studies have shown that the coordination mode adopted by the ligands was correlated to the experimental conditions, the metal reactivity and its affinity for the heteroatom.

The preparation of such complexes allowed us to carry out some preliminary tests in hydrosilylation and hydrogenation with rhodium(I) complexes. A thorough study of the coupling reaction of a Grignard reagent with an aryl halide (Kumada-Corriu-Tamao reaction) was undertaken with the nickel(II) complexes.

Keywords: N-heterocyclic carbene ; abnormal carbene ; phosphine ; thioether ; imidazolium ; bidentates ligands; complexes ; catalysis.

ABREVIATIONS

Ad	Adamantyle
Alk	Alkyle
Ar	Aryle
BINAM	1,1'-bis-(2-aminonaphtalène)
^tBu	<i>Tert</i> -butyle
cm	Centimètre
COD	1,5-cyclooctadiène
Cp*	1,2,3,4,5-pentaméthyl-cyclopentadiène
Cy	Cyclohexyle
DCI	Ionisation chimique
DIPP	2,6-diisopropylphényle
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
eq	Equivalent
Et	Ethyle
ESI	Electrospray Ionisation
eV	Electron volt
FAB	Fast Atom Bombardment
GC	Chromatographie gazeuse
Gp	Groupement partant
h	Heure
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution
Hz	Hertz
ΔH	Variation d'enthalpie
IAd	1,3-bis-(adamantyl)-imidazol-2-ylidène
I^tBu	1,3-bis-(<i>tert</i> -butyl)-imidazol-2-ylidène
ICy	1,3-bis-(cyclohexyl)-imidazol-2-ylidène
IMes	1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène
IMesCl	4,5-dichloro-1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène
IPr	1,3-bis-(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène
IPrCl	4,5-dichloro-1,3-bis-(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène
IR	Infra-rouge
ITol	1,3-bis-(<i>p</i> -méthyl-phényl)-imidazol-2-ylidène
<i>m</i>	Méta
Me	Méthyle
Mes	Mésityle
mn	Minute
mNBA	Alcool <i>m</i> -nitrobenzylique
Ms	Mésyle
MS	Spectrométrie de masse
NHC	Carbène N-hétérocyclique
<i>o</i>	Ortho
<i>p</i>	Para
Ph	Phényle
ppm	Partie par million
ⁱPr	Isopropyle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire

ABBREVIATIONS

SIMes	1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazolidin-2-ylidène
SIPr	1,3-bis-(2,6-diisoproylphényl)-imidazolidin-2-ylidène
t.a.	Température ambiante
THF	Tétrahydrofurane
Ts	Tosyle
UV	Ultra violet
wt	In weight (en masse)
Å	Angström
δ	Déplacement chimique

SOMMAIRE

Chapitre I : Introduction à la chimie des carbènes N-hétérocycliques.

I.1. Historique	5
I.2. Complexes de métaux de transition liés à des NHCs monodentes	8
I.2.1. Stabilité des carbènes libres	8
I.2.2. Méthodes de préparation des complexes	9
I.2.3. Liaisons NHC-métal et effets des substituants des ligands	11
I.2.4. Applications en catalyse	14
I.3. Complexes de métaux de transition avec des NHCs chélatants	22
I.3.1. Les carbènes N-hétérocycliques : des ligands non inertes	22
I.3.1.1. Décomposition de complexes comportant un carbène N-hétérocyclique	22
I.3.1.2. Les carbènes « anormaux », un nouveau concept	24
I.3.2. Applications en catalyse	27
I.3.3. Conclusion	29
I.4. Références	31

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des ligands.

II.1. Généralités	39
II.1.1. Ligands phosphine-imidazolium	39
II.1.2. Ligands thioéther-imidazolium	41
II.2. Synthèse des ligands phosphine-imidazolium	43
II.2.1. Développement d'un nouveau procédé pour la préparation du bromure de 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium 16	44
II.2.2. Généralisation de la méthode de synthèse	48
II.3. Synthèse des ligands thioéther-imidazolium	51
II.3.1. Mise au point de la synthèse	51
II.3.2. Adaptation du procédé à d'autres précurseurs	55
II.3.3. Conclusion	57
II.4. Partie expérimentale	58
II.5. Références	77

Chapitre III : Etude de la complexation des ligands sur les métaux de la colonne 10 et catalyse.

III.1. Complexation sur du nickel(II)	80
III.1.1. Complexation avec les ligands phosphine-imidazolium	80
III.1.1.1. Etude de la déprotonation du ligand 16	80
III.1.1.2. Etude de la complexation avec du nickel(II)	83

III.1.1.2.1. Complexation à partir du carbène « libre »	83
III.1.1.2.2. Complexation à partir des sels d'imidazoliums	86
III.1.2. Complexation avec les ligands thioéther-imidazolium	92
III.2. Complexation sur du palladium(II)	96
III.2.1. Complexation avec des ligands thioéther-imidazolium	96
III.2.1.1. Complexation des sels d'imidazoliums	96
III.2.1.2. Synthèse des complexes thioéther-carbène	99
III.2.2. Complexation avec des ligands phosphine-imidazolium	102
III.3. Etudes catalytiques avec les complexes du nickel(II)	106
III.3.1. Etude préliminaire	108
III.3.2. Etudes cinétiques de la réaction de Kumada-Corriu-Tamao	109
III.3.3. Résultats de catalyse de la réaction de Kumada-Corriu-Tamao	111
III.3.4. Conclusion	115
III.4. Partie expérimentale	117
III.5. Références	130

Chapitre IV : Etude de la complexation des ligands sur les métaux des colonnes 8 et 9.

IV.1. Généralités	132
IV.2. Chimie de coordination de ligands phosphine-imidazolium avec un précurseur de ruthénium(0) : le complexe de Roper	134
IV.2.1. Introduction	134
IV.2.2. Réduction du dichloro ruthénium tricarbonyle assistée par une base en présence du composé 16	136
IV.2.3. Coordination de ligands phosphine-NHC et phosphine-imidazolium sur le complexe de Roper	138
IV.2.3.1. Coordination avec les carbènes de 16 et 17	138
IV.2.3.2. Coordination avec les sels d'imidazoliums 16 et 17	143
IV.3. Chimie de coordination du rhodium(I) et de l'iridium(I), complexation avec les ligands phosphine-imidazolium	147
IV.4. Chimie de coordination du rhodium(I), complexation avec les ligands thioéther-imidazolium	155
IV.5. Conclusion	159
IV.6. Partie expérimentale	161
IV.7. Références	176

Chapitre V : Préparation de complexe de dirhodium aux degrés d'oxydation (II/III) et (III/III).

V.1. Introduction et objectifs	178
---------------------------------------	------------

V.1.1. Le système de « dirhodium »	178
V.1.2. Travaux de l'équipe du Pr. Doyle	181
V.2. Synthèse de complexes de dirhodium ioniques au degré d'oxydation (II/III)	187
V.2.1. Oxydation par du cuivre(II)	188
V.2.2. Oxydation par le tétrafluoroborate de phényldiazonium	189
V.2.3. Oxydation avec le tétrafluoroborate de nitrosyle	194
V.3. Synthèse de complexes de dirhodium au degré d'oxydation (III/III)	198
V.3.1. Synthèse des complexes de dirhodium (III/III)	198
V.3.2. Etude structurale des complexes de dirhodium (III/III), comparaison avec les complexes au degré d'oxydation inférieur	205
V.3.2.1. Etude des structures obtenues par diffraction des rayons X	205
V.3.2.2. Etude par spectrométrie photoélectronique X et calculs théoriques	210
V.3.2.3. Conclusion	217
V.4. Partie expérimentale	218
V.5. Références	229
Conclusion générale.	230

Annexes.

ANNEXE 1 : Appareillages, techniques, solvants et réactifs.	I
ANNEXE 2 : Données cristallographiques.	II

INTRODUCTION GENERALE

La catalyse homogène constitue un enjeu économique important dans le monde de l'industrie et de la pharmacologie. Elle implique l'utilisation de métaux de transition associés à des ligands, et constitue un outil de choix pour le développement de composés difficilement accessibles par des voies de synthèse organique classiques. Bien que de faibles quantités de complexe soient généralement utilisées, les métaux catalytiques restent souvent coûteux.

Les phosphines associées aux métaux de transition se sont révélées être des systèmes particulièrement efficaces pour les réactions de catalyse. Cependant, leur tendance à la dissociation du métal ou leur dégradation pendant les réactions catalytiques nécessite leur présence en excès par rapport au métal. Le coût élevé de ce type de ligands a poussé les chimistes à s'orienter vers la recherche de nouveaux ligands aussi efficaces, moins coûteux et conduisant à des complexes plus stables.

Les carbènes N-hétérocycliques sont des ligands dont la synthèse est peu coûteuse et qui sont facilement préparés. Leur association aux métaux de transition conduit à des complexes généralement plus stables que leurs analogues avec des phosphines, et leur utilisation en catalyse a montré ces vingt dernières années que leurs performances peuvent égaler et dépasser celles des phosphines. Parmi ces récents travaux, des ligands chélatants ont été développés, et ils ont permis d'obtenir des complexes très actifs pour diverses réactions catalytiques.

Notre projet de recherche s'inscrit dans le cadre de ces travaux. Nous avons choisi de préparer de nouveaux ligands bidentes comportant un carbène N-hétérocyclique et un hétéroatome coordonnant, afin de pouvoir combiner leurs propriétés pour la catalyse.

Dans le premier chapitre, nous présenterons un résumé bibliographique sur la chimie des carbènes N-hétérocycliques. Il introduira brièvement l'historique de cette classe de ligands, leur préparation, puis quelques exemples d'applications catalytiques des complexes correspondants.

Nous décrivons les voies synthétiques qui ont été suivies afin de développer de nouveaux précurseurs de ligands carbènes N-hétérocycliques associés à des phosphines ou à des thioéthers, dans le second chapitre. Deux familles de ligands ont ainsi pu être préparées : les phosphine-imidazolium et les thioéther-imidazolium.

Dans le troisième chapitre, nous avons abordé la chimie de coordination de ces ligands avec le nickel et le palladium. De nombreux complexes ont ainsi été préparés, et certains ont été utilisés

pour une étude catalytique poussée de la réaction de Kumada-Corriu-Tamao (couplage d'halogénures d'aryles avec un arylmagnésien).

Le quatrième chapitre décrit la chimie de coordination de nos ligands avec des métaux des colonnes 8 et 9. Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié la réactivité des ligands phosphine-imidazolium avec le ruthénium et l'iridium. Nous avons également préparé des complexes de rhodium portant des ligands thioéther-carbène, qui ont été engagés dans des réactions d'hydrosilylation.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à une autre thématique. Il constitue la synthèse des travaux que nous avons effectués en collaboration avec le groupe du professeur Mike P. Doyle, au « department of Chemistry and Biochemistry » de l'université du Maryland (Etats-Unis). Il traite de l'oxydation de complexes de dirhodium (II/II) vers des états d'oxydation (II/III) et (III/III).

Chapitre I. Introduction à la chimie des carbènes N-hétérocycliques

La préparation de molécules capables de se lier aux métaux de transition, dans le but d'améliorer leurs capacités catalytiques, a toujours été un des moteurs de la chimie organométallique. Les phosphines sont des composés de choix pour cette tâche. En effet, leur fort caractère σ -donneur et faible caractère π -accepteur permet de former des complexes riches en électrons généralement très actifs en catalyse.¹⁻³ De plus, leur géométrie permet de faire varier facilement l'encombrement qu'elles apportent autour du métal.

Pourtant, elles présentent des inconvénients non négligeables. En effet, leur relative labilité conduit parfois à leur décoordination avec précipitation du métal catalytique et généralement désactivation et/ou perte des propriétés du catalyseur. Dans des conditions de température un peu dures, des réactions secondaires ont également pu être observées (clivage de liaisons P-C) conduisant à la destruction du catalyseur.⁴ De façon générale, les complexes qu'elles forment ne sont pas toujours stables (à l'air, à l'eau, à la température, etc...) induisant des contraintes en catalyse. De plus, du fait du faible coût énergétique pour effectuer une inversion de la configuration au phosphore, il est difficile de préparer des phosphines comportant un centre de chiralité au phosphore, ce qui ajoute des contraintes pour leur utilisation en catalyse asymétrique. Pour finir, les phosphines restent des composés coûteux et relativement polluants, ce qui va à l'encontre d'un concept de plus en plus recherché dans le milieu industriel, une « chimie verte ». Tous ces faits ont orienté les chimistes vers la recherche d'alternatives à l'utilisation de ces ligands.

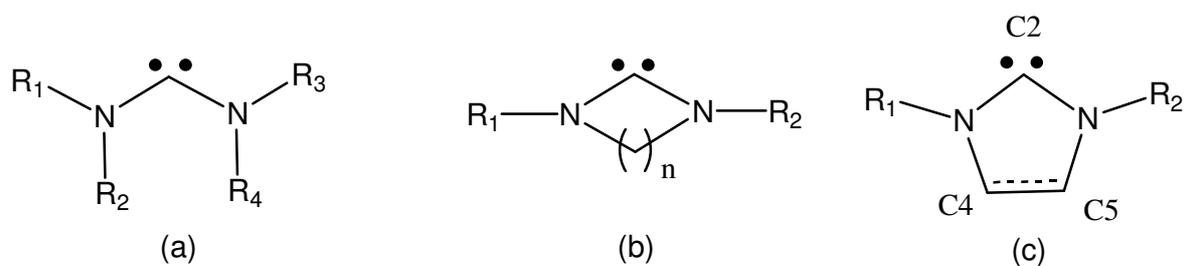


Schéma 1 : Représentations générales des diaminocarbènes (a) et carbènes N-hétérocycliques (b). Numérotation des carbones dans les imidazol-2-ylidènes (c).

Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) sont une sous-classe de diaminocarbènes pour laquelle les deux azotes, en position α et α' du carbone carbénique, sont pontés par une chaîne généralement carbonée (*Schéma 1*). Depuis une quinzaine d'années, ces composés font l'objet d'un grand intérêt pour leur aptitude en tant que ligand des métaux de transition, et les propriétés catalytiques qui en découlent. Ces espèces sont en fait connues depuis un demi siècle, durant lequel ils ont été assez peu étudiés.

I. 1. Historique

Dès la fin des années 60, Wanzlick et Öfele ont isolé les premiers complexes possédant des carbènes N-hétérocycliques.⁵ A ce moment-là, Öfele travaillait sur des réactions de décomposition de complexes ioniques du chrome (*Schéma 2*). Il utilisait des hydrures de chrome pour réduire des ions pyridiniums par transfert d'hydrogène. Toutefois, en essayant d'étendre cette méthode aux imidazoliums, il a observé une réaction d'abstraction de proton au lieu du transfert d'hydruire attendu.

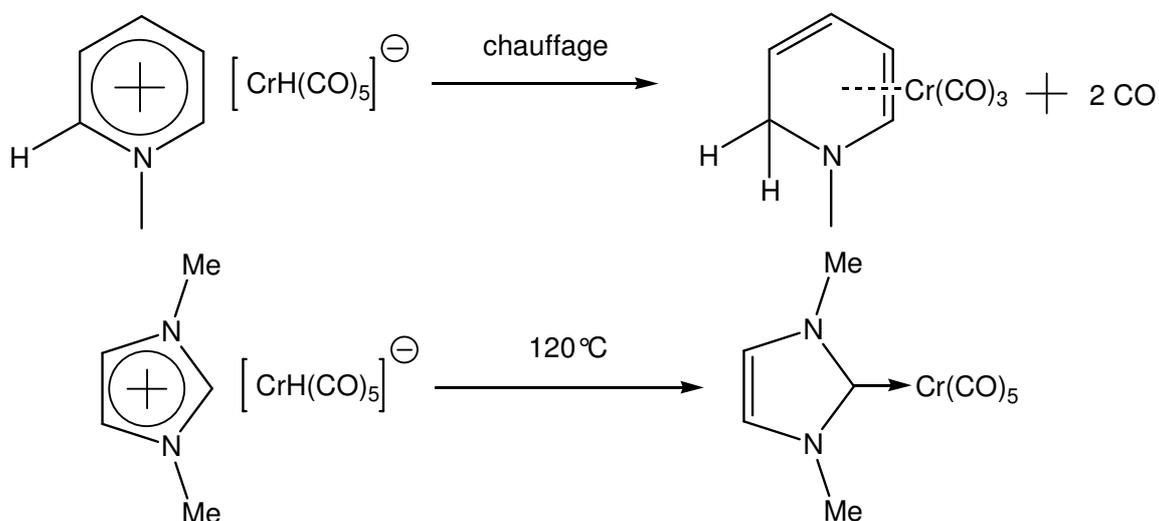


Schéma 2 : Synthèse du premier complexe de chrome portant un carbène N-hétérocyclique par Öfele.^{5a}

A la même période, Wanzlick travaillait sur la chimie des carbènes, et essayait de mettre au point une méthode de synthèse de complexes carbéniques en une étape. L'ajout d'un sel d'imidazolium sur de l'acétate de mercure a donné lieu à une réaction d'abstraction de proton, suivie de la coordination du carbène N-hétérocyclique ainsi généré (*Schéma 3*).

Tous deux ont décrit les produits de coordination comme étant des complexes robustes. A l'inverse des complexes portant des carbènes de Fisher (électrophiles) ou de Schrock (nucléophiles), ceux-ci étaient stables à l'air, à la température, et aux attaques nucléophiles.

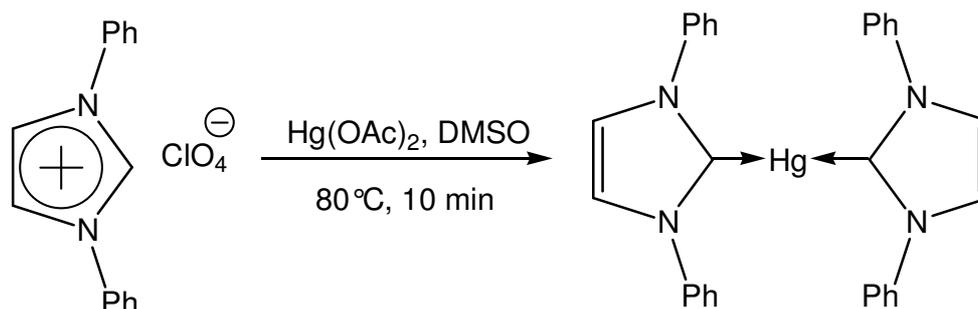


Schéma 3 : Synthèse du premier complexe de mercure portant un carbène N-hétérocyclique par Wanzlick.^{5b}

Suite à ces travaux, Wanzlick a consacré sa carrière à décrire les propriétés des carbènes N-hétérocycliques, et a essayé d'isoler un carbène libre stable.^{6,7} Au début des années 70, le groupe de Lappert s'est intéressé à la chimie de coordination de ces ligands.⁸ Ils ont essentiellement travaillé sur des composés dérivés du platine,⁹ du palladium⁹ et du ruthénium.¹⁰ Ainsi, ils ont décrit la formation d'un complexe de platine(II) par dissociation de l'oléfine du bis-(*N,N*-diphényl)-imidazole (*Schéma 4*). Ce type de réactivité n'avait jamais été observé auparavant avec des composés similaires acycliques; seule une coordination de type π entre l'oléfine et le métal avait été obtenue. Par la suite, cette méthode a été étendue à d'autres métaux et avec différentes oléfines.¹¹

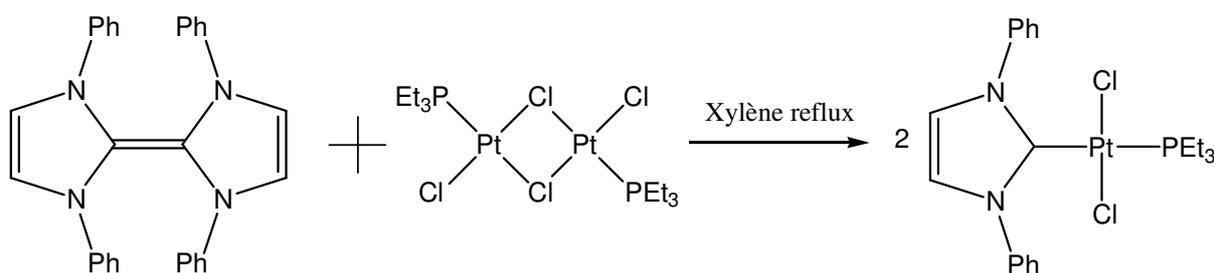


Schéma 4 : Préparation d'un complexe de platine par la méthode de Lappert.^{8b}

Le mécanisme de cette réaction implique la dissociation de l'oléfine en deux espèces carbéniques puis la complexation au métal. Toutefois, à cette période, la théorie soutenue par Wanzlick d'un équilibre entre la forme oléfinique et la forme carbénique était sujette à controverse,¹² car la présence du carbène libre n'avait pu être clairement mise en évidence. Cependant, Denk et Hahn ont récemment prouvé l'existence de cet équilibre en utilisant des oléfines portant des substituants encombrants sur les azotes.¹³ L'exemple décrit par Hahn est le plus significatif : dans son cas, l'oléfine évolue spontanément, à température ambiante, vers la forme carbénique (*Schéma 5*).^{13b}

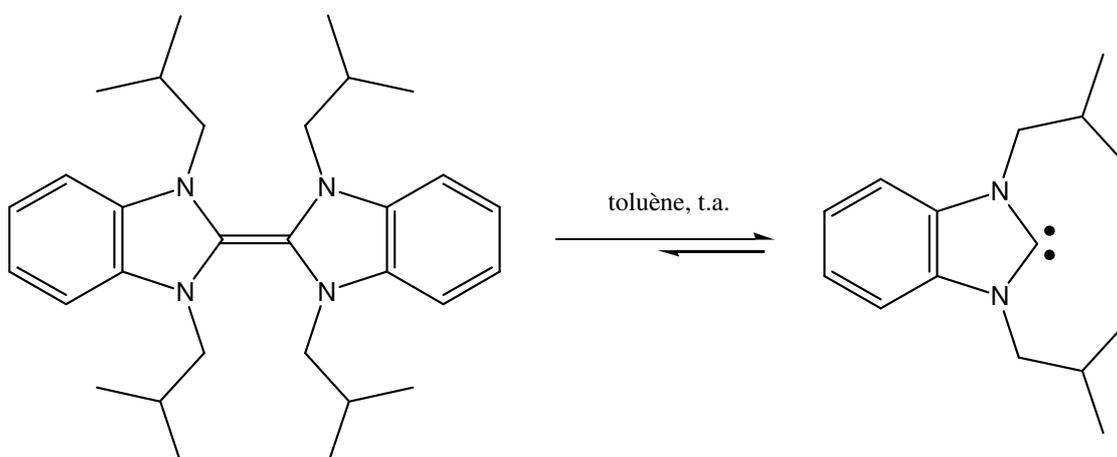


Schéma 5 : Représentation de l'équilibre de Wanzlick dans le cas de l'oléfine décrite par Hahn.¹³

Malgré les travaux de Wanzlick et Lappert, il faudra attendre 1988 pour que Bertrand *et al.* caractérisent le premier carbène libre.^{14b} Il s'agit d'un phosphinocarbène obtenu par thermolyse d'un précurseur diazo (*Schéma 6 (a)*); toutefois, il n'a pas été utilisé en tant que ligand en raison de sa réactivité. Finalement, au début des années 90, Arduengo *et al.* ont isolé le premier carbène N-hétérocyclique stable et cristallin (*Schéma 6 (b)*).^{15a} Ce composé a été obtenu par déprotonation du sel d'imidazolium correspondant. Sa stabilité est renforcée par les deux groupements adamantyles très encombrants, positionnés sur les azotes, empêchant la réaction de dimérisation qui avait été observée jusque là.

L'obtention de cristaux a permis d'établir la structure du carbène d'Arduengo : une augmentation de la longueur des liaisons N-C du carbène par rapport au sel d'imidazolium a été observée. Ce phénomène est attribué à la diminution de la délocalisation des électrons π des azotes dans les orbitales p du carbone carbénique.

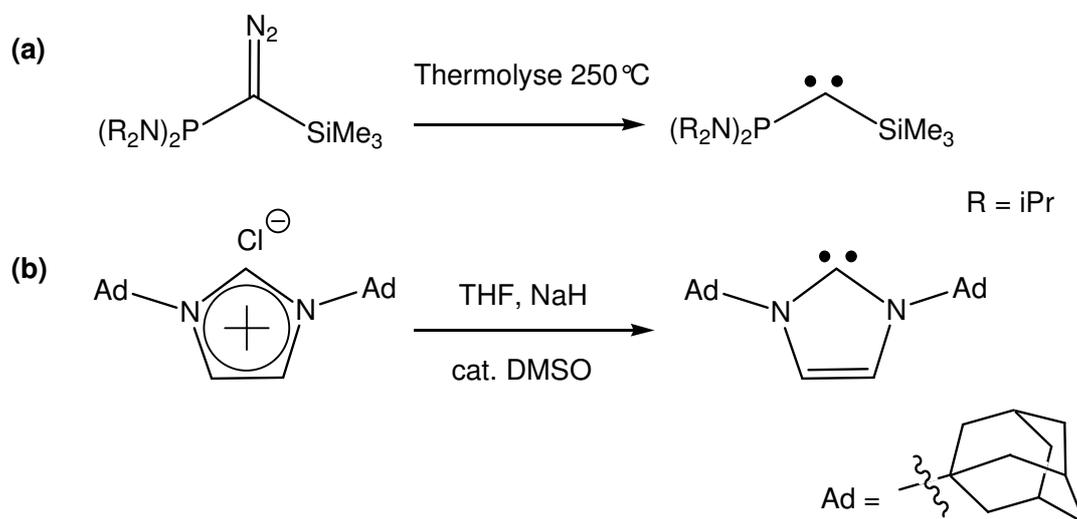


Schéma 6 : Préparation des deux premiers carbènes libres isolés par Bertrand (a) et Arduengo (b).

Cette découverte a conduit à une recrudescence d'intérêt pour les carbènes N-hétérocycliques. Actuellement, un très grand nombre de précurseurs de NHCs a été développé et il est possible de trouver quelques structures de carbènes libres.¹⁵⁻¹⁷ De plus, la chimie de coordination autour de ces ligands a également bien été développée, permettant de définir quelques-unes de leurs propriétés. De nombreuses revues regroupent les principaux travaux qui ont été effectués sur ce sujet au cours des vingt dernières années.¹⁸⁻²¹

I. 2. Complexes de métaux de transition comportant des NHCs monodentes

La génération de complexes de métaux de transition comportant des carbènes N-hétérocycliques a été intensivement étudiée. Il n'existe pas de méthode générale de préparation, mais plutôt une multitude de synthèses différentes qui permettent de les obtenir (addition oxydante, transmétallation, réaction acido-basique, etc...). L'une d'entre elles implique l'utilisation du carbène libre en présence d'un métal, ce qui implique l'isolation dudit carbène. Nous discuterons donc un peu de la stabilité de ces carbènes avant de présenter les voies de préparation des complexes. De plus, nous parlerons essentiellement des travaux effectués avec des sels d'imidazoliums car ils sont les précurseurs les plus utilisés.

I. 2.1. Stabilité des carbènes libres

En comparaison à des carbones tétravalents, les carbènes sont des espèces déficientes en électrons. Dans leur état fondamental, ils possèdent deux électrons qui n'interviennent pas dans des liaisons et qui peuvent avoir deux arrangements. Le premier est dit singulet : les deux électrons sont dans la même orbitale p avec des spins antiparallèles, et il reste une orbitale p vide (carbènes de Fisher). Le second est dit triplet : dans ce cas, les deux électrons ont des spins parallèles et occupent chacun une orbitale p (carbènes de Schrock).

Les carbènes N-hétérocycliques sont fondamentalement dans un état singulet,^{22a} ce qui fait d'eux des ligands L avec un très fort caractère σ -donneur. En théorie, la présence d'atomes adjacents à caractère fortement π -donneur devrait être nécessaire pour stabiliser un carbène (Schéma 7). Ce dernier point est encore sujet à discussion dans le cas des NHCs. Si certains groupes de recherche acceptent le concept d'une telle stabilisation, par le biais des azotes adjacents au carbène,²³ divers travaux, essentiellement conduits par Arduengo *et al.*,²² indiquent que la délocalisation des électrons π des azotes dans les orbitales p(π) du carbène est faible, et que celle-ci n'a donc qu'un faible apport dans la stabilisation de ce dernier.

De plus, dans de récents travaux de Bertrand *et al.*, un des azotes du NHC a été remplacé par un carbone fortement σ -donneur.²⁴ Une étude infra-rouge d'un complexe d'iridium, portant un groupement CO et un tel ligand, a permis d'établir qu'il a un caractère σ -donneur supérieur aux NHCs classiques.^{24a} Toutefois, il est décrit que le carbone qui remplace l'azote

doit nécessairement être quaternaire. Ceci tend à montrer une stabilisation par une plus grande contribution, de la part des atomes adjacents au carbène, dans ses orbitales σ .

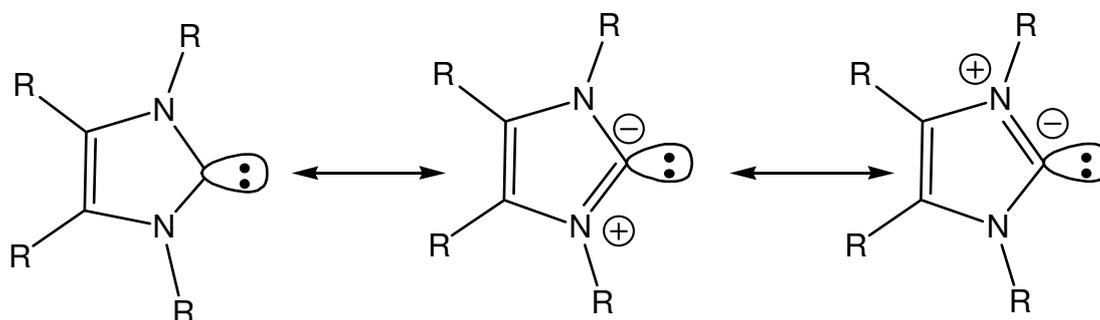


Schéma 7 : Représentation des formes de résonance d'un carbène N-hétérocyclique.²¹

Le facteur stérique apporté par les substituants sur les azotes, ainsi que la présence de la double liaison dans le cycle imidazol-2-ylidène, ont aussi été considérés comme des contributions majeures pour la stabilisation de l'espèce carbénique. Toutefois, l'isolation de carbènes stables avec des groupements mésityles,^{15b} moins encombrants que les adamantyles du carbène d'Arduengo,^{15a} ainsi qu'avec un cycle imidazolidin-2-ylidène,^{15c} a prouvé que ces deux facteurs étaient également de moindre importance.

Finalement, la stabilité des carbènes N-hétérocycliques semblerait être la résultante d'une combinaison de tous ces effets sans qu'un seul soit indispensable.

I. 2.2. Méthodes de préparation des complexes.

Les complexes de métaux de transition peuvent être obtenus par diverses méthodes, dont certaines ont déjà été évoquées plus tôt dans ce chapitre.⁵⁻¹¹ La plus courante consiste en l'abstraction du proton, sur le carbone 2, d'un sel d'imidazolium, puis la complexation du carbène (voir Schéma 1 pour la numérotation des carbones).

Cette voie peut être abordée de plusieurs façons : il est possible de générer le carbène par action d'une base sur l'imidazolium puis de le faire réagir sur le métal,²⁵ ou de mélanger les trois réactifs en synthèse « one pot ».²⁶ Finalement, les complexes peuvent être obtenus par réaction du sel d'imidazolium avec un précurseur métallique portant des ligands basiques (Schéma 8).^{5,27} Dans les cas où le carbène libre est suffisamment stable pour être isolé, les complexations ont souvent été effectuées à partir du carbène purifié.²⁸ En effet, cela permet de limiter les impuretés dans les réactions et de diminuer le risque de réactions parasites.

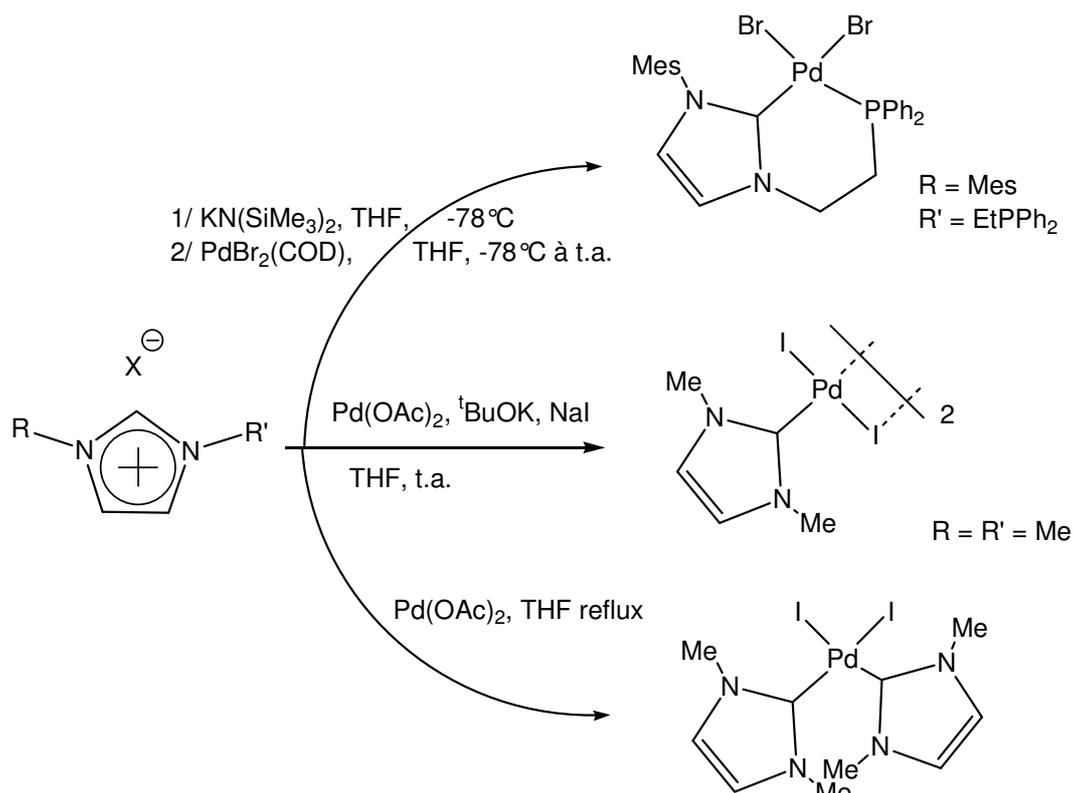


Schéma 8 : Préparation de complexes du palladium par abstraction de proton.²⁵⁻²⁷

Dans certains cas, le carbène a été utilisé sous forme « masquée ». Ce système a été développé par Grubbs *et al.*^{29a} en se basant sur des travaux de Lappert.^{9a, 29b} Par exemple, un groupement partant va s'éliminer avec l'hydrogène restant sur le carbone procarbénique pour générer le carbène libre (Schéma 9 a). Un précurseur décrit par Crabtree *et al.* présente une protection par un groupement carboxylate qui va s'éliminer sous l'effet de la température pour restituer le carbène libre (Schéma 9 b).^{29c}

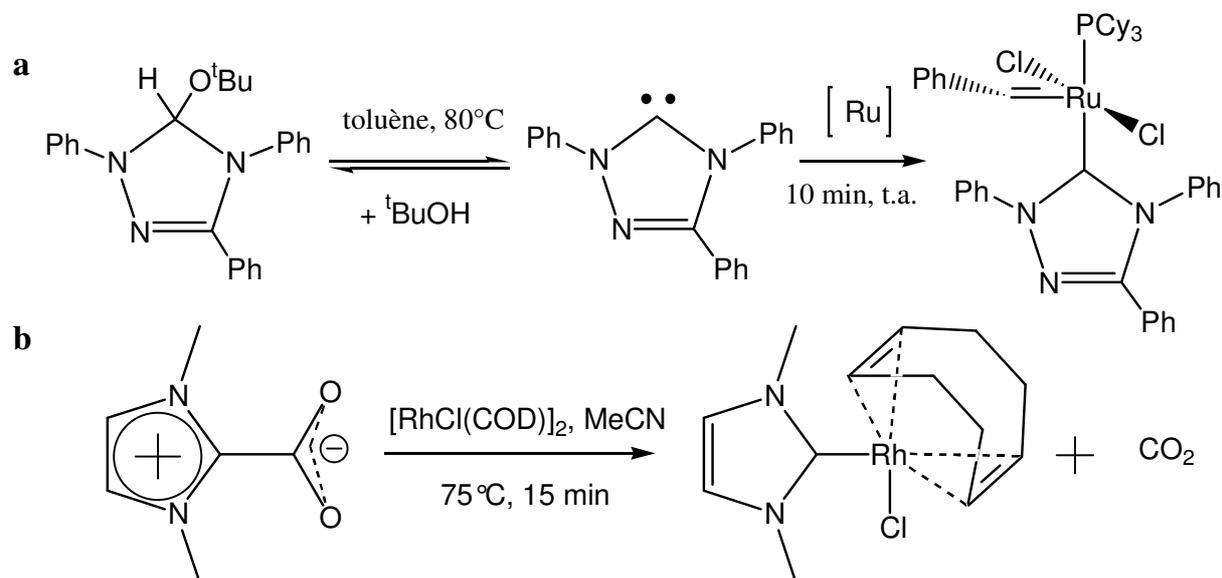


Schéma 9 : Equilibre de protection/ déprotection d'un NHC et complexation avec du ruthénium.

La seconde méthode, déjà évoquée plus tôt, est l'insertion dans la double liaison d'une oléfine riche en électrons, développée par Lappert.⁹⁻¹¹

Une autre voie développée consiste en l'addition oxydante d'un sel d'imidazolium sur un métal à bas degré d'oxydation.³⁰ Cependant, cette méthode est limitée par le nombre de précurseurs métalliques disponibles, et ne permet d'obtenir que des complexes de métaux de transition à haut degré d'oxydation.

Pour finir, la transmétallation à partir d'un complexe d'argent est une méthode de plus en plus utilisée.³¹ Premièrement décrite par Wang et Lin à la fin des années 90,^{31b} elle permet d'obtenir des complexes de métaux de transition par une réaction très propre (*Schéma 10*). Toutefois, elle nécessite la synthèse du complexe intermédiaire d'argent, qui est généralement effectuée par abstraction de proton.^{31a}

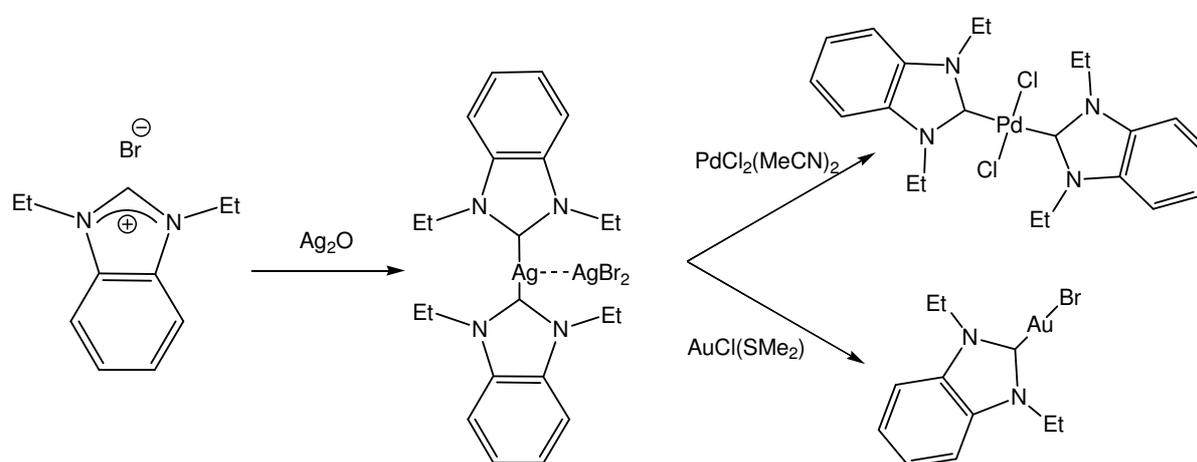


Schéma 10 : Préparation de complexes d'or et palladium par transmétallation.^{31b}

L'ensemble de ces méthodes a permis l'obtention et l'étude de nombreux complexes. Les informations apportées par ces derniers nous ont renseignés sur le comportement des ligands vis-à-vis des métaux de transition et sur les effets de l'environnement du carbène sur la stabilité et parfois l'activité en catalyse des complexes.

I.2.3. Liaison NHC-métal et effets des substituants des ligands

Les carbènes sont des ligands σ -donneurs et π -accepteurs. Toutefois, l'aptitude des carbènes N-hétérocycliques à coordonner des métaux incapables de rétrodonation π , comme le magnésium,³² le bore³³ ou encore l'aluminium,³⁴ a longtemps laissé penser que les NHCs étaient des ligands σ -donneurs purs (*Schéma 11*).

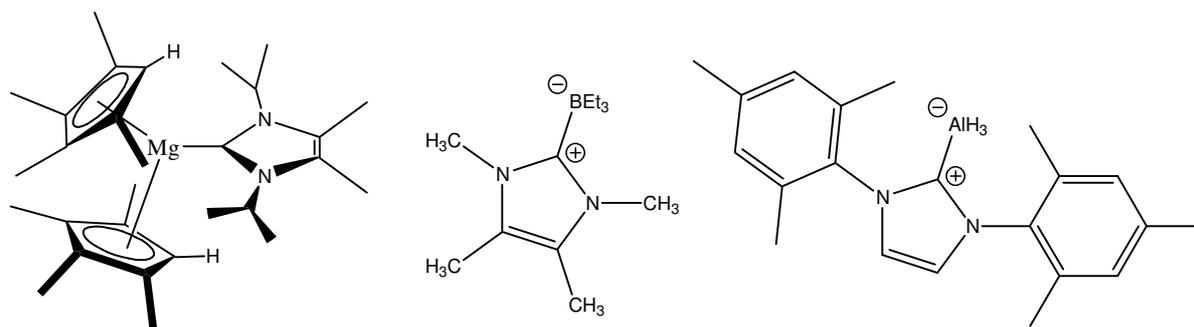


Schéma 11 : Représentation de complexes de magnésium, bore et aluminium.³²⁻³⁴

Cependant, de nombreuses études théoriques ont été effectuées, et il est maintenant certain que les NHCs possèdent un caractère π -accepteur.³⁵⁻³⁹ Dans le cas des métaux incapables de rétrodonation π , des calculs théoriques, effectués sur des complexes de béryllium,⁴⁰ ont montré que ce sont les azotes qui augmentent la délocalisation électronique dans l'orbitale $p(\pi)$ du carbène pour stabiliser les complexes.^{35a} Des travaux d'Herrmann sur un complexe du nickel suggèrent le même phénomène.^{35b}

D'autre part, les travaux de Meyer, Youngs et Danopoulos sur les métaux de la colonne 11³⁷ ont mis en évidence une rétrodonation π significative du métal vers le carbène N-hétérocyclique (de l'ordre de 15-30% pour ces métaux). Il a également été montré que la rétrodonation π du métal pouvait être négligeable dans le cas d'autres métaux de transitions (notamment ceux de la colonne 10).³⁹

En raison des caractères fortement σ -donneur et faiblement π -accepteur des NHCs, ils ont été comparés aux phosphines.⁴¹ Diverses études expérimentales ont été effectuées pour connaître leur pouvoir coordonnant sur les métaux.⁴²⁻⁴⁴

Nolan *et al.* ont montré, par des études calorimétriques, que les carbènes N-hétérocycliques ont un pouvoir coordonnant supérieur aux phosphines.⁴² En effet, l'étude de la réaction de complexation d'un ligand L, donneur de deux électrons, sur un précurseur de ruthénium a permis d'établir, par mesure des enthalpies de réaction, que tous les NHCs sont plus coordonnants que les phosphines les plus complexantes (Tableau 1). Une exception est à noter avec le ligand IAd ; celle-ci peut être expliquée par le fort encombrement stérique imposé par le groupement adamantyle.

Tableau 1 : Enthalpies de substitution des ligands et enthalpies relatives des réactions (kcal.mol⁻¹).⁴²

$[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4 + 4 \text{ L}$	$\xrightarrow[30^\circ\text{C}]{\text{THF}}$	$4 \text{ Cp}^*\text{Ru(L)Cl}$
L^{a}	$-\Delta H_{\text{rxn}}^{\text{b}}$	ED^{c}
ICy	85.0(0.2)	21.2
ITol	75.3(0.4)	18.8
IPrCl	74.3(0.3)	18.6
IPr	44.5(0.4)	11.1
SIPr	48.5(0.4)	12.1
IMesCl	48.5(0.4)	12.1
IMes	62.6(0.2)	15.6
SIMes	67.1(0.3)	16.8
PCy ₃	41.9(0.2)	10.5
P ⁱ Pr ₃	37.4(0.3)	9.4
IAd	27.4(0.4)	6.8

a) note : la signification des abréviations de ces ligands est disponible dans le glossaire. b) Ecart type entre parenthèses. c) ED = Energie de Dissociation relative.

Ces travaux ont également permis de mettre en évidence certains effets électroniques et stériques dus à la nature des substituants portés par le carbène N-hétérocyclique. Un fait notable est la faible différence entre les énergies de dissociation des versions saturées et insaturées de ces NHCs (IMes/SIMes ; IPr/SIPr). En effet, seulement 1 kcal.mol⁻¹ les sépare, bien que les complexes correspondants montrent des activités très différentes en catalyse.

L'infrarouge est une autre méthode de choix, essentiellement qualitative, pour mesurer le pouvoir coordonnant des NHCs.⁴³ Des réactions de substitution sur du nickel tétracarbonyle ont abouti aux mêmes conclusions que les travaux précédents (*Tableau 2*).

Plus récemment, Dixneuf *et al.* ont également confirmé le fort caractère σ -donneur des NHCs par des mesures électrochimiques. En effet, le potentiel red/ox du couple Ru^{III}/Ru^{II}, pour des complexes du ruthénium(II) substitués par divers ligands (amines, phosphines, NHCs), est le plus bas dans le cas où des NHCs sont utilisés comme ligands.⁴⁴ Cela implique qu'ils stabilisent mieux les espèces à haut degré d'oxydation et donc que leur contribution électronique est plus importante.

Tableau 2 : Etude du déplacement des bandes CO en infrarouge lors de l'introduction d'un ligand NHC ou phosphine.⁴³

$\text{Ni(CO)}_4 + \text{L}$	THF →	$\text{Ni(CO)}_3\text{L} + \text{CO}$
L^{a}	$\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1)^{\text{b}}$	$\nu_{\text{CO}}(\text{E})^{\text{b}}$
ICy	2049.6	2964.6
IMes	2050.7	1969.8
IPr	2051.5	1970.0
SIMes	2051.5	1970.6
SIPr	2052.2	1971.3
P^tBu_3	2056.1	1971
PCy_3	2056.4	1973
PPh_3	2068.9	1990

a) La signification des abréviations de ces ligands est disponible dans le glossaire. b) mesure en cm^{-1} , effectuée dans du dichlorométhane.

Globalement, il ressort de ces études que les groupements portés par les azotes affaiblissent la liaison métal-NHC lorsque leur encombrement et/ou les effets électroniques donneurs augmentent.

I. 2. 4. Applications en catalyse

A l'image des phosphines ou des groupements cyclopentadiène (Cp), les carbènes N-hétérocycliques sont généralement considérés comme des ligands spectateurs.⁴¹ Toutefois, leur caractère σ -donneur, plus important que celui des ligands précédemment cités, leur permet d'activer et de stabiliser des états de transition requérant des métaux plus riches en électrons.

La plupart des systèmes catalytiques connus ont été testés avec des NHCs monodentes.⁴⁵ Toutefois, deux métaux de transition ont particulièrement été étudiés : le palladium et le ruthénium.

Le palladium est impliqué dans un grand nombre de systèmes catalytiques⁴⁶ conduisant à la création de liaisons C-C. Nous pouvons citer la réaction de substitution

allylique de Tsuji-Trost⁴⁷ ou encore les réactions de couplage de Heck,⁴⁸ Suzuki,⁴⁹ Negishi,⁵⁰ Sonogashira⁵¹ et Stille,⁵² utilisant respectivement des alcènes, des organoboranes, organozinciques, organocuprates et organostannates (*Schéma 12*). La plupart de ces réactions font intervenir des dérivés halogénés, où la réactivité de l'halogène évolue selon l'ordre suivant : I>Br>Cl. D'un point de vue économique, le coût des dérivés chlorés est généralement inférieur à celui des autres dérivés halogénés, mais ils sont aussi moins réactifs. La préparation de complexes capables d'activer cette catégorie de substrats est de nos jours l'une des principales motivations en catalyse non asymétrique.

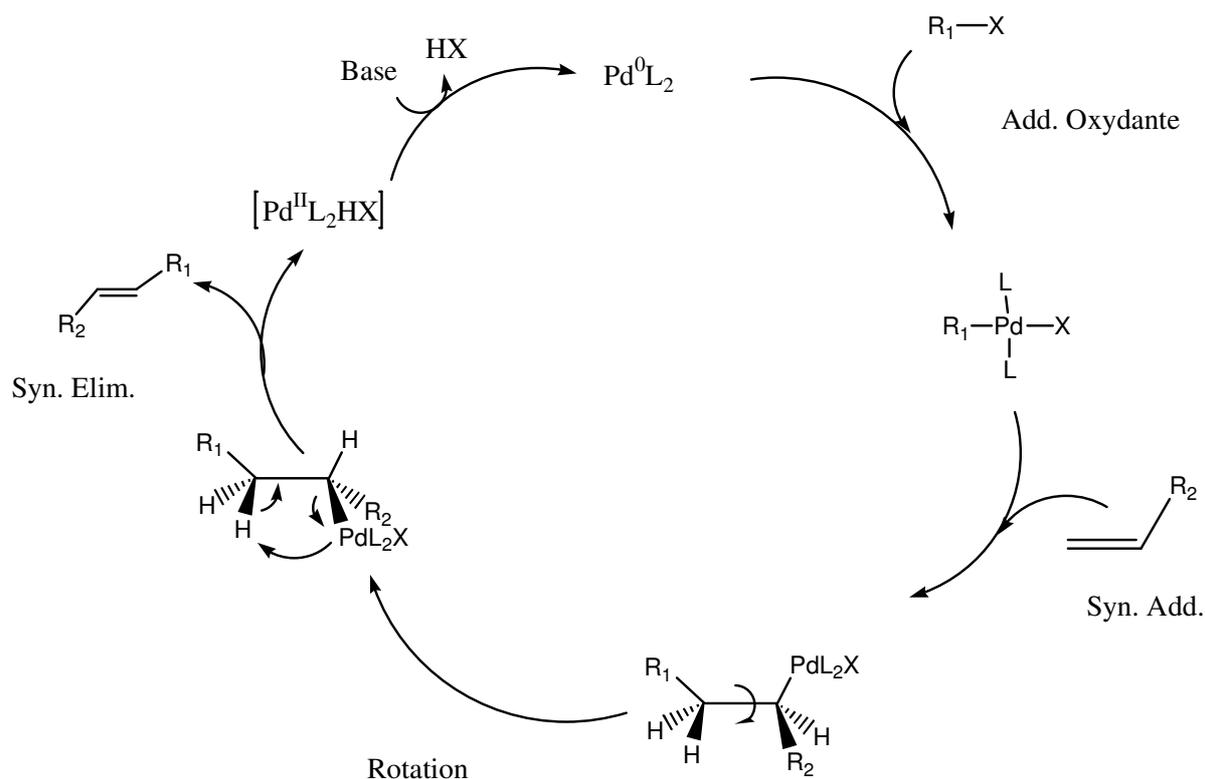


Schéma 12 : Cycle catalytique du palladium dans la réaction de Heck.

Le ruthénium est surtout utilisé pour les réactions de métathèse des oléfines,⁵³ mais il est également capable de catalyser des réactions d'oxydo-réduction (hydrogénation, hydrosilylation) ou encore de cyclisation (*Schéma 13*).⁵⁴

Depuis l'apparition des premiers catalyseurs de Grubbs de première génération,⁵⁵ la conception de complexes du ruthénium a considérablement regagné en intérêt. En effet, ce métal a permis d'obtenir des complexes beaucoup plus stables et tolérants que les complexes de métaux de transition précédemment utilisés en métathèse des oléfines (catalyseurs de Schrock au tungstène ou molybdène),⁵⁶ mais toutefois moins actifs (*Schéma 14*).

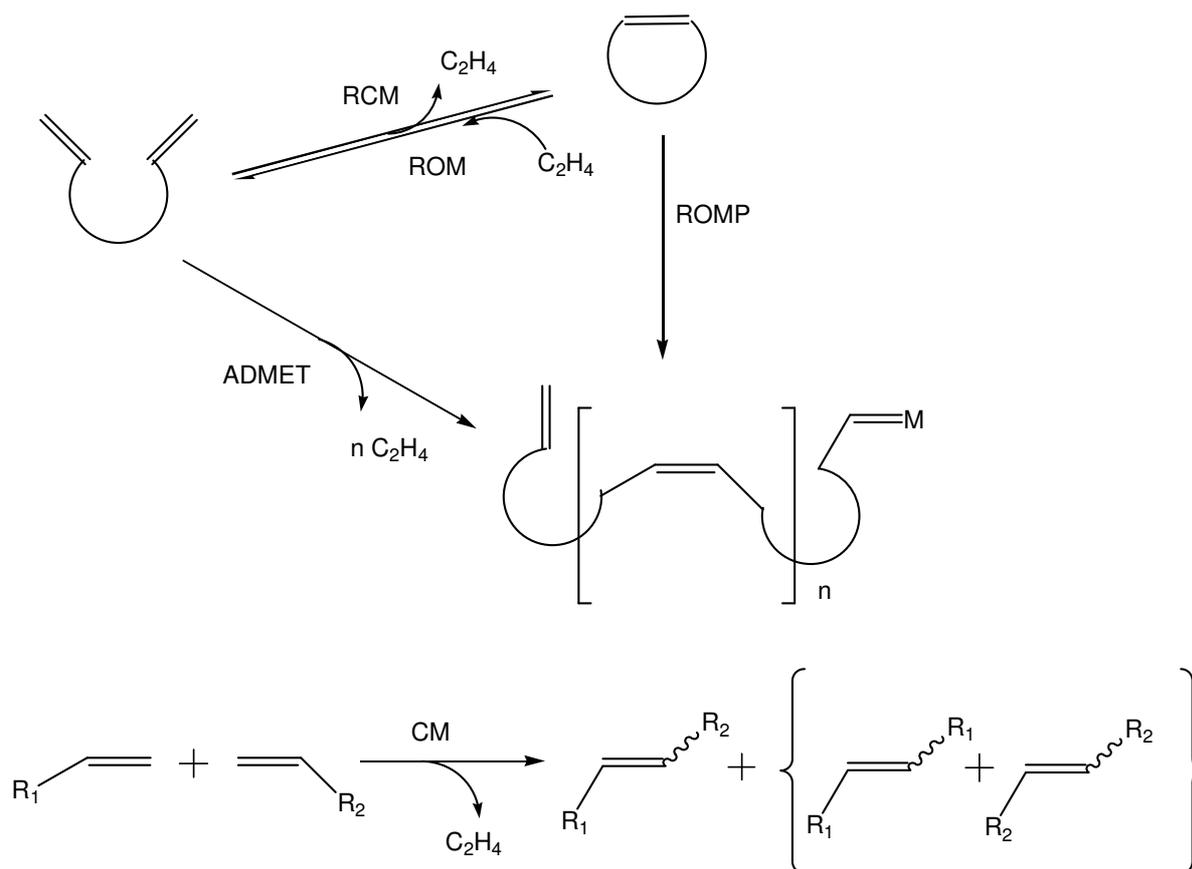


Schéma 13 : Différentes réactions de métathèse. RCM = Ring-Closing Metathesis; ROM = Ring-Opening Metathesis; ROMP = Ring-Opening Metathesis Polymerization; ADMET = Acyclic Diene Metathesis; CM = Cross Metathesis.^{53d}

Des études, à la fois théoriques et expérimentales, ont permis d'élucider le cycle catalytique de la réaction.⁵⁷ Dès lors, de nouveaux complexes ont été préparés avec une seule phosphine au lieu des deux présentes dans les catalyseurs d'origine (*Schéma 15*).⁵⁸ Le remplacement de cette phosphine par des groupements plus labiles (éther, aromatique) permet d'augmenter l'activité du catalyseur, mais conduit aussi à une diminution de la protection du métal, donc une diminution de la stabilité du complexe.

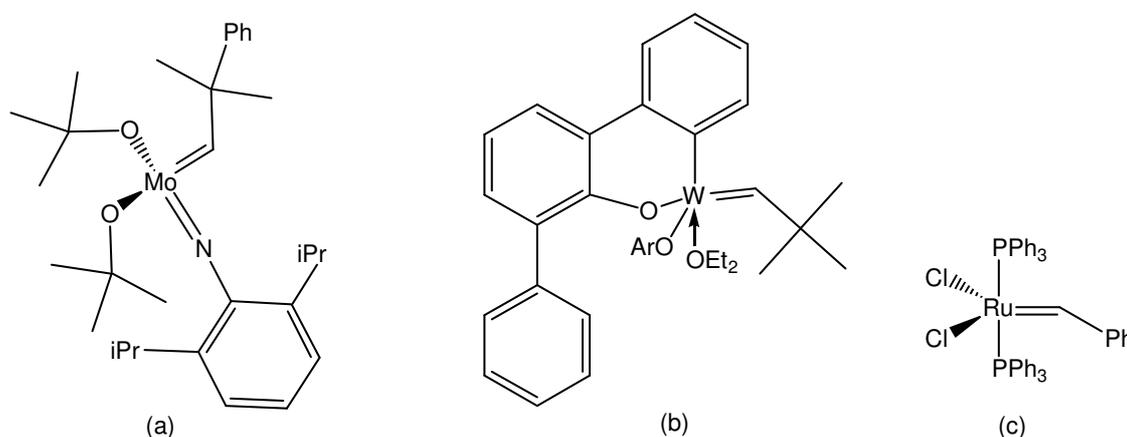


Schéma 14 : Représentation des catalyseurs de Schrock (a,b) et de Grubbs (c).^{53d}

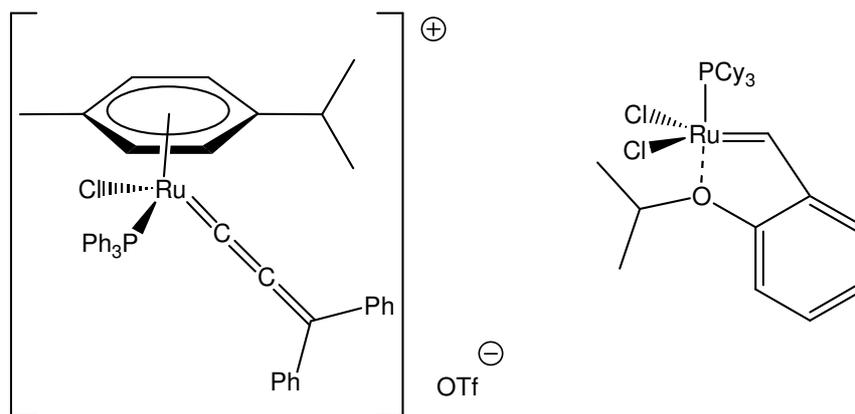


Schéma 15 : Exemples de catalyseurs de ruthénium de première génération comportant une phosphine et un groupement labile.^{58d,e}

Herrmann est à l'origine du développement des NHCs en catalyse. Dès 1994, il a utilisé des complexes carbéniques du palladium pour la réaction de Heck (Schéma 16).⁵⁹ Cette réaction de couplage C-C, impliquant une oléfine et un dérivé halogéné, est généralement effectuée à haute température, ce qui nécessite des catalyseurs très stables thermiquement. Les travaux de Herrmann ont permis de montrer que les complexes portant des NHCs étaient thermiquement stables et peu sensibles à l'air ou encore à l'eau, ce qui n'est généralement pas le cas avec les analogues portant des phosphines. De plus, ces complexes ont montré une activité catalytique intéressante (Tableau 3). Le complexe A possède une activité modérée (entrées 1,4), mais, lorsque sa forme réduite est utilisée (B), on observe une bonne activité avec les bromures d'aryle (entrées 2,3,5). Dans le cas de l'entrée 3, l'activité du catalyseur est supérieure aux complexes analogues portant des phosphines; le TON pour cette réaction est de l'ordre de 250000 avec B.

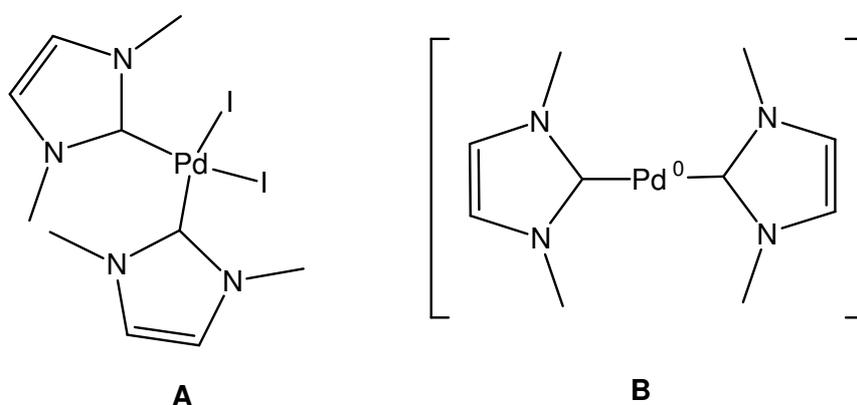
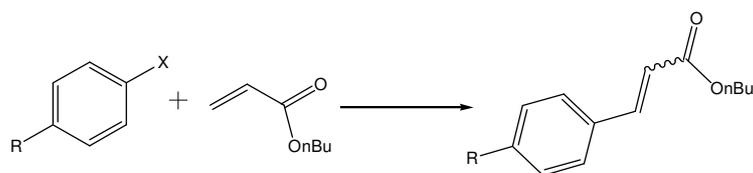


Schéma 16 : Catalyseurs utilisés par Herrmann pour les réactions de Heck du tableau 3.^{59c}

Tableau 3 : Quelques résultats de réactions de Heck, entre du n-butylacrylate et des halogénures d'aryle, catalysées par des complexes du palladium portant des carbènes N-hétérocycliques.^{59c}



	Catalyseurs, (%)	X	R	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
1	A (0.5)	Br	CHO	10	>99
2	B (0.1)	Br	CHO	3	>99
3	B (4×10^{-4})	Br	C(O)CH ₃	43	>99
4	A (2×10^{-3})	Br	OCH ₃	50	60
5	B (2×10^{-3})	Br	OCH ₃	8	78
6	A (1)	Cl	CHO	24	12
7	A (1)	Cl	CHO	24	>99 ^a

a) Avec N(nBu)₄Br comme additif dans la réaction.

Le complexe A est aussi capable d'activer les liaisons C-Cl, toutefois, la présence d'un additif est nécessaire (*entrées 6-7*).

Par la suite, les complexes du palladium comportant des NHCs ont été testés dans toutes les réactions catalysées par ce métal. Les diverses études effectuées ont montré que les complexes du palladium les plus actifs portaient généralement un ou deux NHCs encombrants. Les ligands les plus couramment utilisés sont représentés schéma 18.

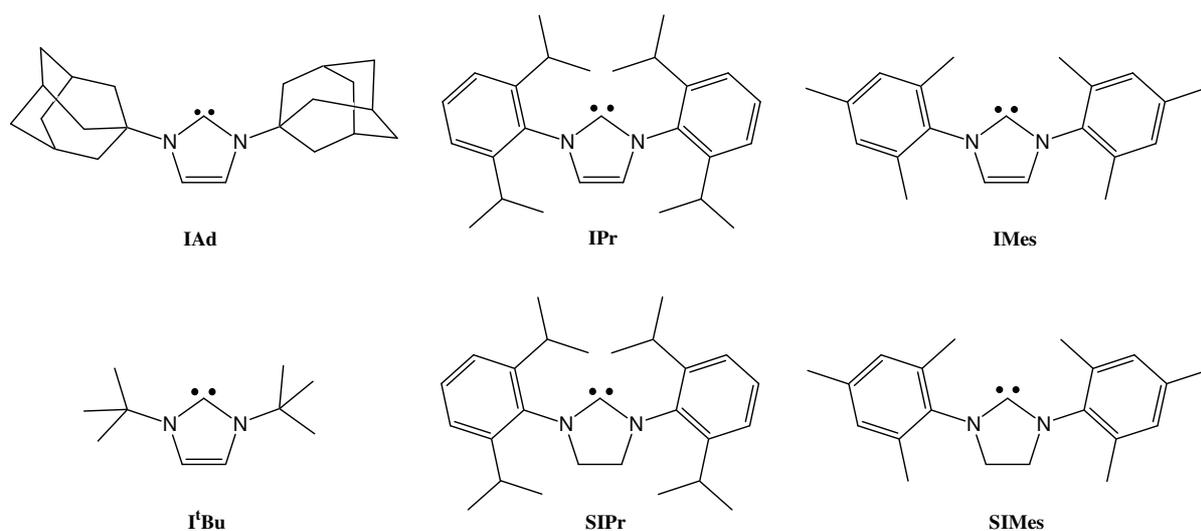


Schéma 18 : Carbènes N-hétérocycliques couramment utilisés pour les catalyses au palladium.

Nolan puis Herrmann ont utilisé IMes et I^tBu, sous leur forme protonée ou carbénique, pour la réaction de Suzuki. Avec ces ligands, le palladium est capable d'activer les liaisons C-Cl à 80°C, avec de très bons rendements pour IMes, même avec des substrats encombrés.^{60b,c} Plus tard, Herrmann puis Nolan ont montré que les complexes Pd(IAd)₂ et Pd(IPr)₂, qui sont encore plus encombrés, sont capables de faire ces mêmes réactions à température ambiante.^{60d,e} Toutefois, le complexe Pd(IAd)₂ est plus sensible à l'encombrement stérique du substrat.

Le catalyseur Pd(I^tBu)₂, décrit par Herrmann,^{60c} a également été utilisé par Caddick *et al.*^{61a} pour des réactions de Sonogashira.⁶¹ Toutefois, l'activité du catalyseur est décrite comme équivalente à celle de Pd(PPh₃)₄. L'utilisation des formes protonées de IMes et SIMes, en présence de Pd(OAc)₂, a permis de réaliser des couplages de Sonogashira sans utiliser de cuivre comme co-catalyseur.^{61b}

Les versions protonées des NHCs sont généralement utilisées, en présence d'une base, pour générer les catalyseurs *in situ*. Ainsi, Nolan et Huang ont montré que IMes(HCl) et IPr(HCl) pouvaient être utilisés en présence de palladium(0) pour effectuer la réaction de Kumada-Corriu-Tamao avec des chlorures d'aryles.^{62a} Le ligand IPr(HCl) conduit aux meilleurs résultats, et il est actif avec les substrats encombrés. Toutefois, les réactions doivent être chauffées à 80°C pour obtenir des rendements optimaux. Plus tard, Herrmann a utilisé les mêmes ligands avec du nickel(II).^{62b} Ces complexes se sont révélés bien plus actifs que ceux du palladium : les catalyses ont pu être effectuées à température ambiante, et des liaisons C-F ont pu être activées de façon catalytique.^{62c} Cependant, ils sont plus sensibles à l'encombrement, et une double substitution des positions *ortho* du substrat les rend inefficaces.

Des catalyseurs (Ru, Rh) contenant des NHCs avaient déjà été utilisés antérieurement, notamment par Lappert, pour des réactions d'hydrosilylation.⁶³ Toutefois, les résultats reportés étaient décrits comme équivalents à ceux de complexes possédant des phosphines.

Suite aux premiers résultats d'Herrmann, l'utilisation de complexes carbéniques en catalyse s'est rapidement développée. C'est à cette période que sont apparus les catalyseurs de Grubbs de deuxième génération.⁶⁴⁻⁶⁶ Développés simultanément par Herrmann, Grubbs, et Nolan, ces complexes du ruthénium(II) résultent d'une modification des catalyseurs précédemment décrits (*Schéma 14c*).⁵⁵ Herrmann a effectué le remplacement des deux phosphines du complexe initial, puis les trois ont effectué la monosubstitution d'une des phosphines par un NHC (*Schéma 17*).

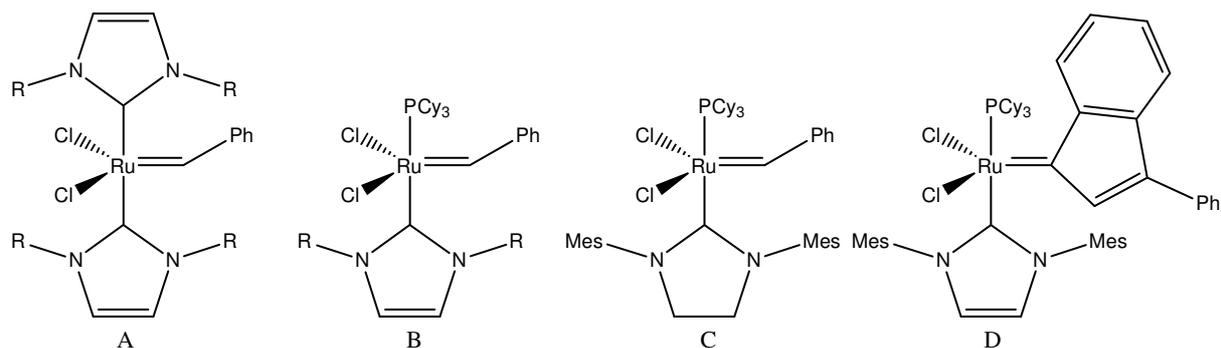


Schéma 17 : Premiers complexes Ru(II)/NHCs d'Herrmann (A), Grubbs (C), et Nolan (B, R = Mes, tolyl, D).⁶⁴⁻⁶⁶

Ces catalyseurs ont tous été utilisés en réaction de métathèse des oléfines. Ils ont montré une plus grande réactivité que les catalyseurs de Grubbs de première génération ainsi qu'une plus grande stabilité. Ils ont généralement une activité égale ou supérieure au catalyseur au molybdène de Schrock précédemment décrit (*Schéma 14 a*). De plus, ils donnent accès à des oléfines tri- ou tétrasubstituées, ce que la première génération de Grubbs n'était pas capable d'accomplir.⁶⁵⁻⁶⁷ Quelques exemples de produits formés à partir des complexes du ruthénium(II) (*schéma 17*) sont présentés dans le tableau 4 (note : les complexes de Grubbs de première génération n'y donnent pas accès).

Tableau 4 : Quelques exemples de produits obtenus par RCM avec les catalyseurs de Grubbs de seconde génération.⁶⁵⁻⁶⁷

Produits	Catalyseur (%)	R	Rendement (%)
	B (2.5%)	Mésityl	96 ^a
	D (2.5%)	-	97 ^a
	C (5%)	-	90 ^b
	D (5%)	-	89 ^a
	B (5%)	Mésityl	95 ^b
	B (5%)	Mésityl	92 ^a
	B (5%)	Mésityl	63 ^a

a) Réactions effectuées à 80°C dans le toluène pendant 2 heures. b) Réactions effectuées à reflux du dichlorométhane pendant 2 heures.

Par la suite, les ligands carbéniques monodentes ont été utilisés pour la préparation de nombreux complexes du ruthénium.^{19b,d} Grubbs *et al.* ont ainsi montré que l'activité des complexes comportant un NHC saturé est généralement supérieure à celle des complexes avec la version insaturée du cycle imidazol-2-ylidène, bien que la différence d'énergie de dissociation métal-ligand soit insignifiante (environ 1 kcal/mol).^{42,68a} Cela prouve que de faibles variations structurales sur le ligand peuvent avoir des conséquences importantes sur l'activité du catalyseur.

Finalement, ces premiers travaux avec le palladium et le ruthénium ont définitivement montré que les NHCs sont généralement supérieurs aux phosphines en bien des aspects.

D'un point de vue général, les principales applications connues des carbènes N-hétérocycliques monodentes sont les réactions catalysées par des complexes du palladium^{59-62,69-73} et du ruthénium.^{19b,d,64-68} Le nickel a également été étudié pour divers systèmes catalytiques^{62c,d,74} ainsi que le rhodium^{63,75,76} et l'iridium.^{77,78} Toutefois, ces deux derniers ont trouvé plus d'applications avec des carbènes N-hétérocycliques chélatants.

I. 3. Complexes de métaux de transition avec des NHCs chélatants

Très rapidement, des NHCs bidentes et tridentes sont apparus, après les premiers résultats décrits par Herrmann.⁵⁹

L'utilisation de ligands bidentes permet de combiner un NHC et un autre groupement coordonnant possédant un hétéroatome (N, O, S, P), ceci dans le but d'améliorer les performances catalytiques des complexes. Cela permet aussi de varier les effets de position des groupements coordonnants sur les complexes. Les ligands bidentes conduisent généralement à une coordination en *cis*, tandis que celle de deux groupements coordonnants sera essentiellement régie par leur encombrement respectif et par l'effet *trans*. L'utilisation de ligands bi- ou tridentes permet également d'accroître la stabilité des complexes. En effet, la coordination d'un premier fragment du ligand va faciliter la coordination du second par effet de proximité. Réciproquement, la décoordination du ligand sera plus difficile que dans le cas de ligands monodentes grâce à cet effet chélate.

I.3.1. Les carbènes N-hétérocycliques : des ligands non inertes

I.3.1.1 Décomposition de complexes comportant un carbène N-hétérocyclique

Pendant un certain temps, les NHCs ont été considérés comme des ligands inertes. Toutefois, de plus en plus de rapports indiquent des réactions secondaires où le ligand est soit déplacé, soit éliminé *via* une élimination réductrice, entraînant la destruction du catalyseur.^{20a,b} Ces constats concernent essentiellement des complexes du palladium, du ruthénium et du nickel (*Schéma 19*).⁷⁹⁻⁸⁵ Le déplacement de NHCs monodentes par un autre ligand a également été observé dans certains cas.^{10a,86}

McGuinness *et al.* ont étudié intensivement les complexes du palladium et nickel représentés sur le schéma 19 ainsi que des analogues portant d'autres substituants sur les azotes.⁷⁹⁻⁸¹ Il a été montré que les complexes du palladium comportant un NHC et un groupement alkyle directement lié au métal sont facilement sujets à décomposition. De plus, si le complexe est ionique, la décomposition est plus rapide. Comme il a été observé pour la première fois par McGuinness *et al.*,⁷⁹ avec un groupement méthyle, ce phénomène a été

appelé « l'effet méthyle ». Le mécanisme de décomposition a également été étudié, et la combinaison d'études expérimentales et théoriques a permis de montrer qu'il s'agissait d'une réaction d'élimination réductrice.⁸¹

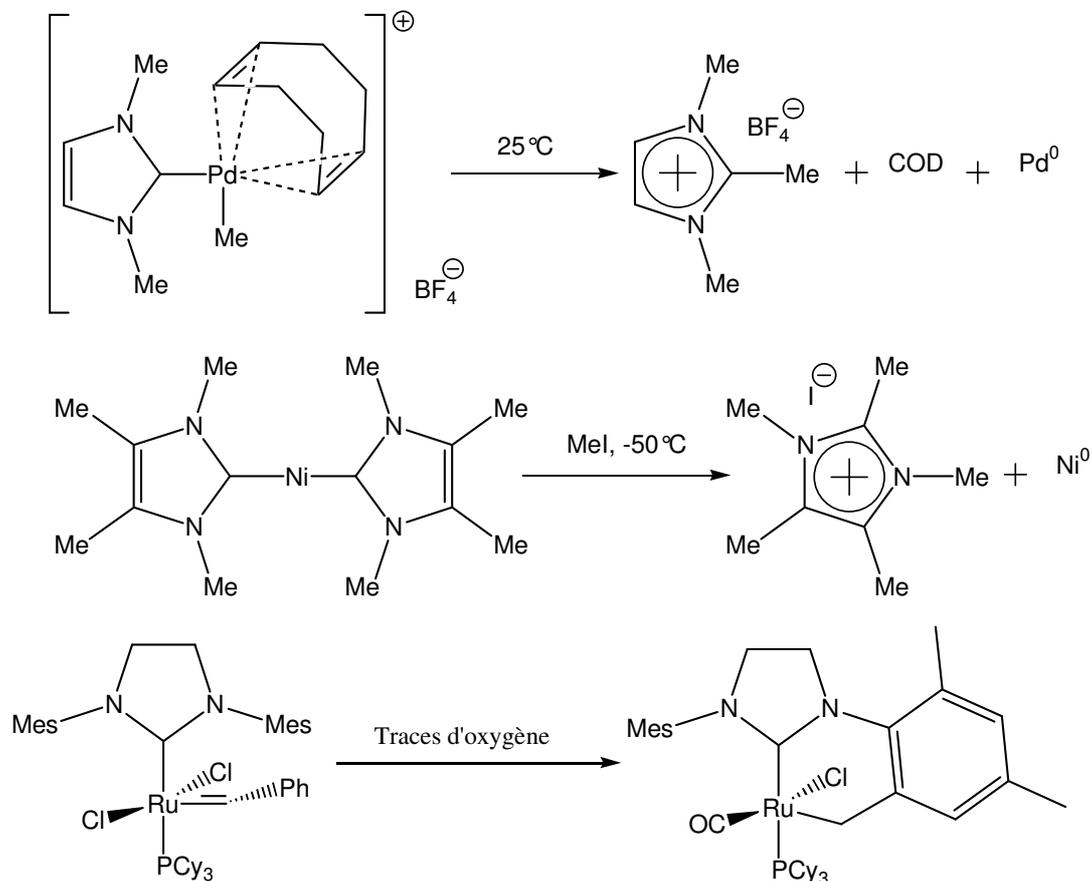


Schéma 19 : Exemples de réactions secondaires conduisant à la destruction du catalyseur.^{29a,79a, 80a}

Ces réactions d'élimination ont généralement été observées avec des NHCs monodentes. Toutefois, des exemples d'élimination avec des ligands chélatants ont été observés,⁸² mais les conditions de température nécessaires sont généralement plus dures (*Schéma 20*).

L'isolation du complexe **B** par Danopoulos *et al.* (*Schéma 20*) suggère que, dans le cas des ligands chélatants, le mécanisme est différent. Il y a migration puis insertion et non élimination réductrice.⁸³

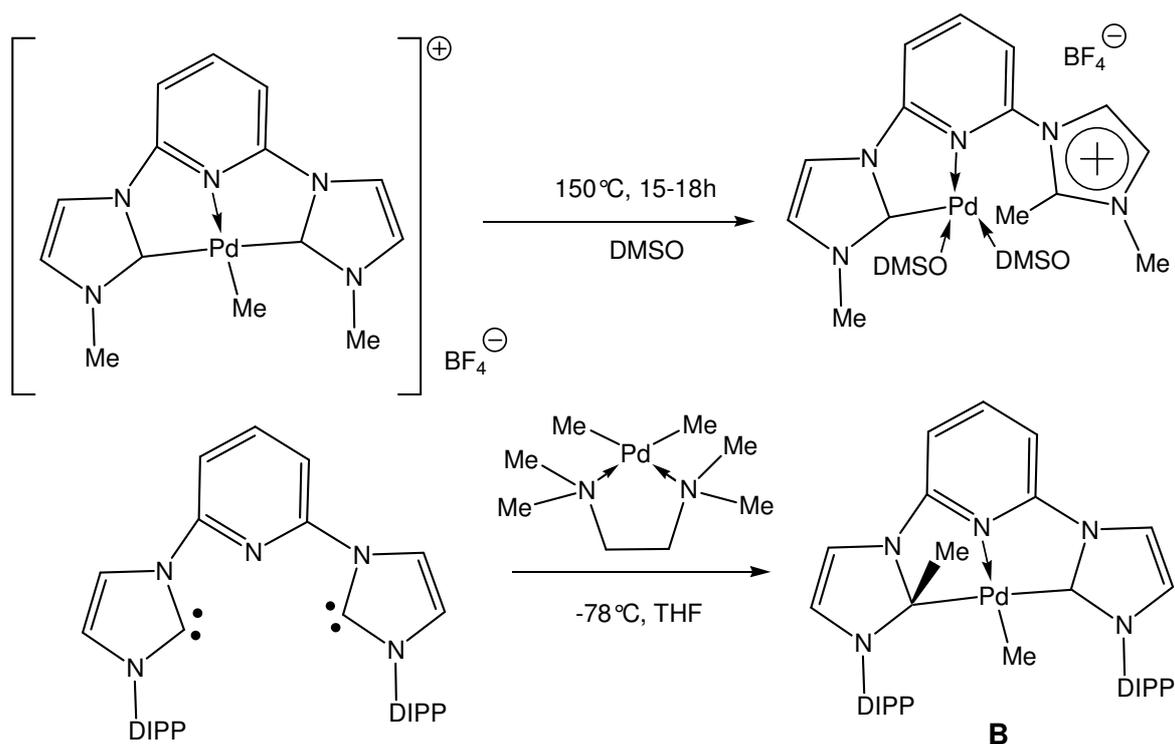


Schéma 20 : Exemples de réactions secondaires avec des ligands chélatants.^{82,83}

D'un point de vue général, les recherches bibliographiques ont montré que les complexes comportant un carbène chélatant sont moins sujets à la décomposition que leurs analogues possédant un carbène monodente.

I.3.1.2. Les carbènes « anormaux », un nouveau concept

Le développement de ligands NHCs bidentes a permis de mettre en évidence plusieurs modes de coordination sur les métaux de transition.⁸⁷⁻⁹⁰ Les coordinations classiquement observées sont la coordination en *cis* des deux groupements chélatants (Schéma 21 a).^{60a,87} Toutefois, dans certains cas, seule la coordination du carbène N-hétérocyclique est observée (b).⁸⁸ Il est aussi possible d'utiliser les ligands sous la forme de sels d'imidazoliums : dans ce cas, des complexes simplement coordonnés par l'hétéroatome ont été obtenus (c).^{88c,89}

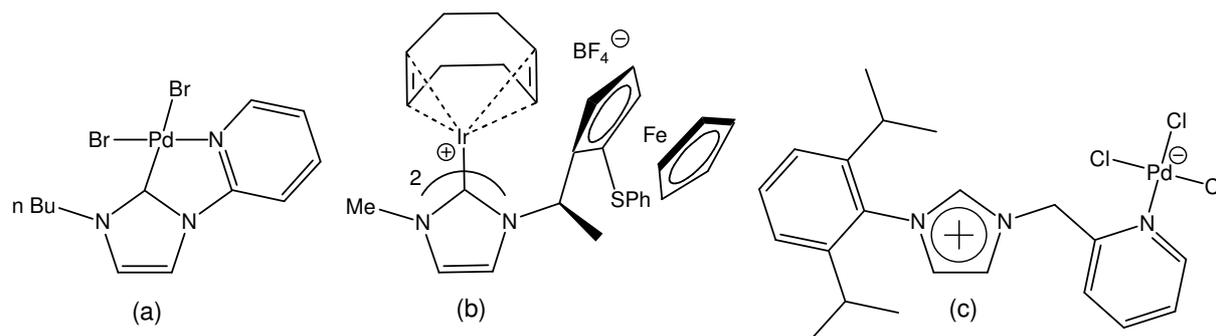


Schéma 21 : Modes de coordination classique avec des ligands chélatants comportant un imidazolium ou un NHC.^{87b,88b,c}

Au début des années 2000, Crabtree *et al.* ont observé une nouvelle forme de coordination.^{90a} Ils ont décrit un complexe où le métal n'est pas lié par le carbone 2 mais par un des deux autres carbones du cycle imidazolium (*Schéma 22*). Ce mode de coordination provient d'une addition oxydante du métal dans l'une des liaisons CH. Dans le cas des ligands (essentiellement des NHCs avec des pyridines) et du précurseur d'iridium ($\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$) utilisés par Crabtree, il a été montré que la formation de complexe normaux, où le métal est lié au carbone 2, ou de complexe anormaux, où le métal est lié sur les carbones 4 ou 5, était dépendante du contre-ion du sel d'imidazolium utilisé lors de la réaction.⁹⁰ En effet, l'utilisation de dérivés halogénés a conduit aux complexes normaux, tandis que l'utilisation de contre-ions non coordonnants (BF_4 , PF_6 , etc...) a conduit aux complexes anormaux. De plus, dans le cas des complexes anormaux, l'insertion CH s'effectue sur le carbone le moins encombré.^{20c,d}

Crabtree *et al.* ont conduit de nombreux travaux sur ce mode de coordination mais essentiellement sur l'iridium.⁹⁰ Les ligands bidentes initiaux ont été remplacés par leurs équivalents monodentes : l'obtention de résultats identiques a montré que la réaction n'était pas due à un effet chélate.^{90c} Par la suite, d'autres groupes de recherche ont préparé des complexes du cuivre,¹⁶ du fer^{91a} et du palladium⁹² comportant des ligands coordonnés de façon « anormale ».

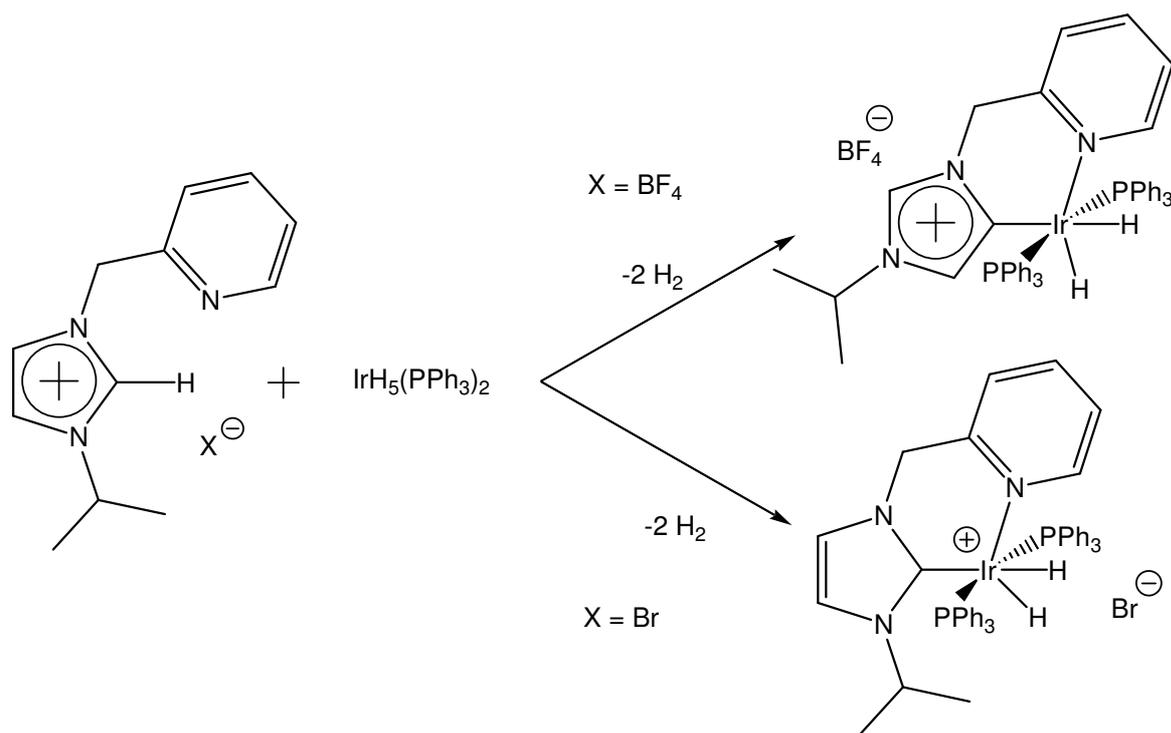


Schéma 22 : Schéma réactionnel décrit par Crabtree *et al.* conduisant soit au carbène normal, soit au carbène anormal.⁹⁰

Deux points intéressants ressortent de l'étude de ces composés. Tout d'abord, une étude infra-rouge a montré que les complexes anormaux avaient un comportement plus donneur que leurs analogues coordonnés normalement.^{43b,90b} Puis des travaux de Nolan ont montré que, pour la réaction de Heck, les complexes du palladium portant deux NHCs normaux étaient inefficaces, tandis que les complexes « mixtes » carbène normal/carbène anormal étaient actifs. De plus, les complexes isolés possèdent une meilleure activité que l'espèce catalytique formée *in situ*.⁹² L'utilisation des mêmes catalyseurs pour la réaction de Suzuki montre encore la supériorité du complexe anormal; toutefois, dans ce cas, le complexe généré *in situ* reste le plus actif.

Ces constatations montrent la nécessité d'isoler les espèces supposées catalytiques pour comparer les résultats expérimentaux entre espèces bien définies et catalyseurs générés *in situ*.

I.3.2. Applications en catalyse

Les complexes de métaux de transition comportant des ligands bidentes ou pinces avec des carbènes N-hétérocycliques ont rapidement montré des propriétés intéressantes en catalyse.²¹

En effet, Herrmann a développé le complexe du palladium **A** avec un bis carbène sur le modèle de son premier complexe avec deux carbènes monodentes (*Schéma 23 a*).^{59c,66a} Ce composé a montré une bonne activité pour la réaction de Heck ; toutefois, dans les conditions de la réaction (140°C), il se décompose assez rapidement.

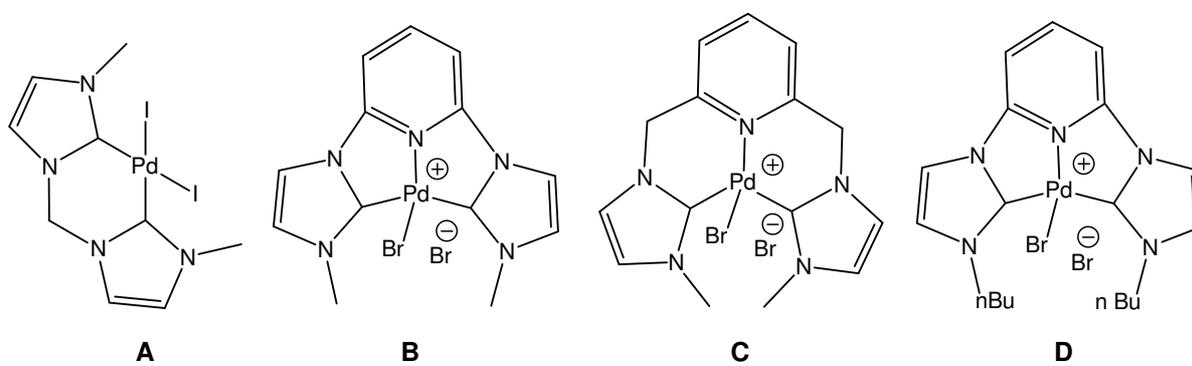


Schéma 23 : Représentation de complexes du palladium présentant des propriétés intéressantes en catalyse de Heck.^{60a,93}

En 2001, Crabtree *et al.* ont mis au point de nouveaux ligands pinces qui ont été complexés sur du palladium. Le complexe **B** a présenté des activités raisonnables en catalyse de Heck avec des substrats iodés ou bromés, mais assez faibles avec les chlorés.^{93a} Toutefois, les réactions ont pu être effectuées à très haute température (180°C) sans décomposition ou encore en présence d'air. Crabtree a ainsi présenté le premier exemple de catalyse de Heck en milieu aérobie.

Les auteurs ont expliqué l'activité modérée de **B** par sa faible solubilité dans les solvants apolaires. Le développement de complexes plus solubles par modification de l'espaceur (**C**) ou des substituants sur les azotes (**D**) a conduit à des complexes plus actifs (*Tableau 5*).

La stabilité de tels complexes a permis de préparer des catalyseurs supportés.⁹⁴ Leur utilisation a montré de bonnes activités en réaction de Heck pour le couplage du bromobenzène et du styrène. De plus, les catalyseurs ont pu être réutilisés plusieurs fois sans perte d'activité. Deux complexes du palladium possédant des ligands NHC-phosphine ont également été utilisés pour des réactions de Heck.⁹⁵ Ils ont présenté des activités similaires aux complexes précédemment décrits.

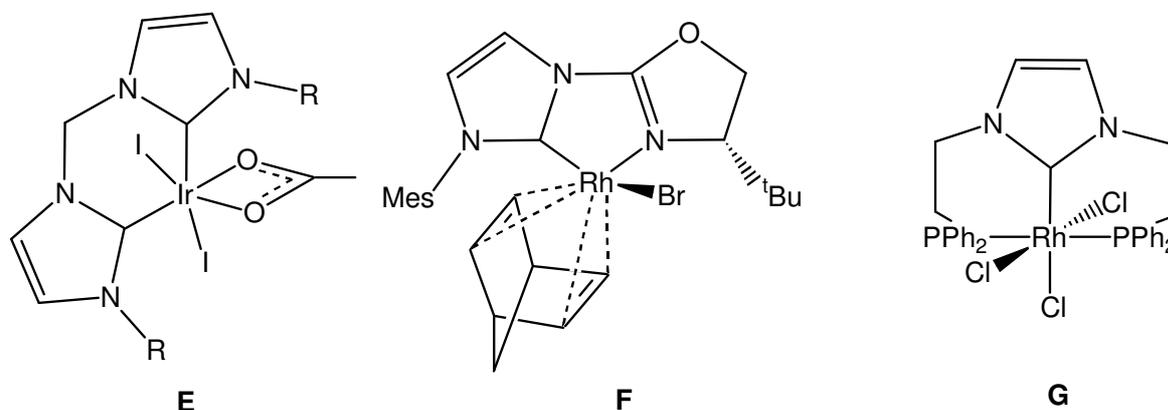
Tableau 5 : Quelques résultats de catalyse pour la formation de stilbènes avec les complexes présentés schéma 23.^{60a,93}

Catalyseur (%)	Substrats	Temps de réaction (h)	Rendement (%) (trans/gem)
A (0.2)a	PhI	4	84 (-)
B (0.2)a	PhI	4	85 (-)
B (1) ^b	PhI	1	89 (-)
B (5)	<i>p</i> -CHO-PhCl	20	70 (-)
C (0.2)	<i>p</i> -CHO-PhCl	0.5	90 (82/8)
D (0.002)	<i>p</i> -CHO-PhCl	22	95 (87/8)

Conditions : 1.4 eq. de styrène, 1.1 eq. de NaOAc, 20 mol% de $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ au reflux du diméthylacétamide sous argon. a) du diéthylacétamide a été utilisé comme solvant. b) réaction à l'air.

Globalement, les complexes présentés ici sont très actifs en réaction de Heck avec des substrats iodés ou bromés. Dans le cas des chlorés, seuls les substrats activés ont conduit à de bons résultats.

Des ligands NHCs chélatants ont également été utilisés pour préparer des complexes du rhodium et d'iridium (*Schéma 24*).⁹⁶ Ces derniers ont pu être engagés dans diverses réactions catalytiques,^{26b,97-99} en particulier dans des réactions de réduction fonctionnelle.

**Schéma 24** : Représentation de complexes du rhodium et iridium portant des ligands NHCs chélatants.

La famille du composé **E** a été décrite par Crabtree et Peris ; des complexes du rhodium(III) portant des ligands identiques ont également été préparés. Ces composés sont très actifs pour les réactions d'hydrogénation des cétones et des imines par transfert d'hydrogène.^{26b,97} Les complexes d'iridium sont décrits comme plus réactifs, notamment le complexe **E** où R est un groupement néo-pentyl ($\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), qui possède une activité

équivalente aux complexes les plus actifs connus pour la réduction des cétones par transfert d'hydrogène.¹⁰⁰

Les complexes du rhodium(I) sont des catalyseurs de choix pour la réaction d'hydrosilylation des cétones. Toutefois, la version asymétrique de cette réaction est plus intéressante, car elle permet d'avoir accès à des alcools chiraux qui sont des composés utiles en synthèse asymétrique. La synthèse de ligands carbéniques chiraux a permis de préparer de nouveaux complexes du rhodium actifs en catalyse asymétrique.⁹⁹

Ainsi, des ligands dérivés de la BINAM ont été préparés et complexés sur du rhodium et/ou de l'iridium par Duan et Chianese.^{99a,c} Leur utilisation en hydrosilylation asymétrique a montré de bonnes activités et énantiosélectivités dans le cas du complexe du rhodium de Duan,^{99a} et de bonnes activités mais des énantiosélectivités plutôt faibles avec le rhodium et modérées avec l'iridium pour les complexes de Chianese.^{99c} Les complexes les plus actifs ont été préparés par Gade *et al.*,^{99b,d} avec des ligands NHC-oxazoline (*Schéma 24 F*). Le complexe **F** a montré d'excellentes énantiosélectivités à basse température tout en conservant une très bonne activité.

L'ensemble de ces exemples montre les progrès qui ont été effectués ces dernières années, mais aussi la nécessité de tester en permanence de nouveaux ligands pour augmenter l'efficacité des complexes lors de réactions catalytiques. De plus, l'expérience a montré que dans le cas des carbènes N-hétérocycliques, de faibles changements peuvent avoir d'importantes conséquences sur la réactivité des complexes correspondants.

I.3.3 Conclusion

Les carbènes N-hétérocycliques ont prouvé leur efficacité en tant que ligands des métaux de transition. En comparaison avec les ligands précédemment utilisés, ils ont permis d'accroître le potentiel des métaux catalytiques dans de nombreuses réactions de catalyse. De plus, leur grande modularité permet de préparer des ligands très variés, spécifiques et/ou généraux.

Le passage de ligands monodentes à polydentes a apporté une augmentation de la stabilité des complexes. Ils ont ainsi pu être engagés, lorsque cela était nécessaire, dans des conditions plus dures en catalyse.

Enfin, de nombreux complexes ont été décrits avec des ligands chélatants comportant un ou plusieurs NHCs. Toutefois, lors de l'utilisation d'autres groupements complexants, seuls

les dérivés azotés ont été pleinement étudiés, et on ne trouve que peu d'exemples avec des groupements oxygénés,¹⁰¹ soufrés^{88b,102} ou phosphorés.^{17,25a,91b,95,98c,103} Parmi ces derniers, des exemples prometteurs ont été décrits.

On peut espérer que l'utilisation de ces groupements coordonnants ouvrira de nouvelles possibilités dans un futur proche.

I.4. Références

1. a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* 1972, **14**, 173. b) K. K. Chow, W. Levason, C. A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes Phosphorus, Arsenic, Antimony Ligands* 1973, 33. c) T. B. Rauchfuss, *Homogenous Catal. Met. Phosphine Complexes* 1983, 239. P. B. Dias, M. E. Minas de Piedade, J. A. Martinho-Simoes, *Coord. Chem. Rev.* 1994, **135-136**, 737.
2. a) D. Sinou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1987, 3, 480. b) S. L. Queiroz, A. A. Batitsa, *Quimica Nova* 1996, **19**, 651. c) X. Zheng, Y. Wang, H. Zuo, *Fenzi Cuihua* 1996, **10**, 70.
3. a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1994. b) W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 3029.
4. J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metals Chemistry*, 2nd Ed.; University Sciences : Mill Valley, CA, 1987.
5. a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* 1968, **12**, P43. b) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1968, **7**, 141. c) K. Öfele, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1969, **8**, 916. d) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Chem. Ber.* 1970, **103**, 1037.
6. a) H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* 1970, **731**, 1037. b) H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* 1970, **103**, 1037.
7. R. Walentowski, H.-W. Wanzlick, *Z. Naturforsch.* 1970, **25b**, 1421.
8. a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* 1972, **72**, 545. b) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Lj. Manojilović-Muir, K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 400.
9. a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 514. b) B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 906. c) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 514.
10. a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 644. b) A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 348. c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 826. d) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, 837. e) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, S. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979, 1929.
11. a) M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1272. b) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1283. c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 2160. d) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 2172.
12. a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 2518. b) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 2055.
13. a) M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 2057. b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 541.
14. a) A. Bacereido, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 4781. b) A. Igau, H. Grutzmacher, A. Bacereido, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 4781.
15. a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 361. b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 5530. c) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 11027.
16. X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Organometallics* 2003, **22**, 3016.
17. A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, R. P. Tooze, *Chem. Commun.* 2002, 482.
18. a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, **36**, 2162. b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 2000, **100**, 39. c) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*.
19. a) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* 2004, **33**, 619. b) E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*. c) W. J. Sommer, M. Weck, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*. d) V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*.

20. a) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 2247. b) K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 671. c) N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 1815. d) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*.
21. a) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 2239. b) J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*. c) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*. d) A. Kascatan-Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*.
22. a) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 4180. b) J. Cioslowski, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* 1993, **27**, 309. c) A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 6641. d) A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 6812.
23. a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 2023. b) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 2039.
24. a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 5705. b) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 7236.
25. a) N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics* 2003, **22**, 4750.
26. a) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* 2001, **617-618**, 616. b) J. R. Miecznikowski, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2004, **23**, 629. c) S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 9079.
27. a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fisher, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* 1996, **2**, 772.
28. a) A. J. Arduengo, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 7927. b) M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro-Fernandez, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* 2002, **21**, 5470.
29. a) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 2546. b) J. A. Chamizo, M. F. Lappert, *In Advances In Metal Carbene Chemistry*; Schubert, U., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, 1989; pp 47. c) A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 17624.
30. a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 8317. b) S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, **10**, 2163. c) A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* 2003, **22**, 907. d) N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 1277.
31. a) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *in press*. b) J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 3978. c) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* 1998, **17**, 972. d) W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Öfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 2441.
32. H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* 2001, **617-618**, 588.
33. A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 843.
34. A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 9724.
35. a) N. Fröhlich, U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Organometallics*, 1997, **16**, 442. b) W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* 1997, **16**, 2209.
36. a) J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahasa, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, **35**, 2236. b) C. D. Abernethy, G. M. Codd, M. D. Spicer, M. K. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 1128. c) P. Shukla, J. A. Johnson, D. Vidovic, A. H. Cowley, C. D. Abernethy, *Chem. Commun.* 2004, 360.
37. a) J. C. Garrison, R. S. Simons, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Chem. Commun.* 2001, 1780. b) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* 2001, **20**, 2027. c) X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* 2003, **22**, 612.

38. a) M. Lein, A. Szabó, A. Kovács, G. Frenking, *Faraday Discuss.* 2003, **124**, 365. b) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* 2004, **23**, 3640.
39. a) J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* 1997, 1963. b) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* 1998, **17**, 5801. c) M. Niehues, G. Erker, G. Kehr, P. Schwab, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* 2002, **21**, 2905. d) M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* 2004, **23**, 976. e) S. Saravanakumar, M. K. Kindermann, J. Heinicke, M. Köckerling, *Chem. Commun.* 2006, 640.
40. W. A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *J. Organomet. Chem.* 1995, **501**, C1.
41. R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 5451.
42. a) L. Luo, S. P. Nolan, *Organometallics* 1994, **13**, 4781. b) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* 1999, **18**, 2370. c) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* 2001, **46**, 181. d) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* 2003, **22**, 4322.
43. a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, **92**, 2953. b) L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 5806. c) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2003, **22**, 1663. d) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 2485.
44. Y. Sun, H.-S. Chan, P. H. Dixneuf, Z. Xie, *J. Organomet. Chem.* 2006, **691**, 3071.
45. a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 1290. b) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 2283.
46. a) F. Diederich, P. J. Stang (Eds.), *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*, VCH, Weinheim, 1998. b) N. Miyaura (Ed.), *Cross-Coupling Reactions. A Practical Guide. Topics in Current Chemistry*, Vol. 219, Springer, Berlin, 2002. c) E. Negishi, A. de Meijere (Eds.), *Handbook of Organo-palladium for Organic synthesis*, 2 Vols. Wiley, New York, 2002. d) F. Diederich, A. de Meijere (Eds.), *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*, 2nd edn., 2 Vols., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
47. a) J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* 1965, **6**, 4387. b) B. M. Trost, T. J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 292. c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* 1990, **23**, 34.
48. a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 5518; 5526; 5531; 5535; 5538; 5542; 5546. b) V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* 2004, **346**, 1553.
49. a) N. Miyaura, Y. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 1979, **20**, 3437. b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 1995, **95**, 2457.
50. a) E.-i. Negishi, S. Baba, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 596. b) E.-i. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* 1977, **42**, 1821. c) E.-i. Negishi, *Acc. Chem. Res.* 1982, **15**, 340.
51. a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* 1975, **16**, 4467. b) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 2632.
52. a) M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* 1977, 1423. b) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 4992. c) J. K. Stille, *Pure appl. chem.* 1985, **57**, 1771.
53. a) R. H. Grubbs, S. H. Pine, M. Trost (Eds.), *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 5, Pergamon, New York, 1991 (Chapitre 9.3). b) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, 1997. c) R. H. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003. d) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3012.
54. a) K. Everaere, A. Mortreux, J.-F. Carpentier, *Adv. Synth. Catal.* 2003, **345**, 67. b) G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* 2004, **33**, 183. c) M. A. Esteruelas, J. Herrero, L. A. Oro, *Organometallics* 1993, **12**, 2377. d) G. R. A. Adair, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 2005, **46**, 8233.
55. a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 3974. b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 9858. c) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, **34**, 2039.
56. a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 3875. b) J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 1993, **459**, 185. c) J. Feldman, J. S. Murdzek, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* 1989, **8**, 2260.
57. a) J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 1971, **141**, 161. b) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 3887. c) J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 7157. d) J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, *Tetrahedron*

- 1997, **53**, 16511. e) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, 2685. f) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 7174.
58. a) E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* 1998, **17**, 2758. b) S. Chang, L. Jones II, C. Wang, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* 1998, **17**, 3460. c) M. S. Sandford, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* 1998, **17**, 5384. d) J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 791. e) R. Castarlenas, C. Vovard, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 4079.
59. a) W. A. Herrmann, E. Martina, J. Fischer, C. Koecher, G. R. J. Artus, *Ger. Offen.* 497151, 1996. b) W. A. Herrmann, J. Fischer, E. Martina, C. Koecher, *Eur. Pat. Appl.* 520918, 1996. c) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, **34**, 2371.
60. a) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* 1998, **557**, 93. b) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 3804. c) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 2000, **595**, 186. d) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 1363. e) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* 2002, **21**, 2866.
61. a) S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* 2001, **617-618**, 635. b) C. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* 2002, **21**, 1020. c) M. Eckhardt, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 13642.
62. a) J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 9889. b) V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 1602. c) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 3387. d) D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 1833.
63. a) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 1988, **358**, 185. b) T. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* 1977, **137**, 293. c) M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* 1984, **264**, 217.
64. a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, 2490. correction *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 2490. b) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 4787. c) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 2416. d) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1999, **582**, 362.
65. a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 2247. b) M. Scholl, S. Ding, W. C. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* 1999, **1**, 953. c) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* 1999, **1**, 1751. d) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 3783.
66. a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 2674. b) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* 1999, **18**, 5375. c) L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* 1999, **18**, 5416.
67. A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, S. P. Nolan, H.-J. Schanz, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 2204.
68. a) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 3236. b) B. Çetinkaya, I. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Cat. A* 1997, **118**, L1. c) D. Sémeril, M. Cléran, A. Jimerez-Perez, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Cat. A* 2002, **190**, 9. d) H. Ben Ammar, J. Le Nôtre, M. Salem, M. T. Kaddachi, L. Toupet, J.-L. Renaud, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 4055.
69. a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 3690. b) S. R. Dubbaka, P. Vogel, *Org. Lett.* 2004, **6**, 95. c) K. Arentsen, S. Caddick, F. G. N. Cloke, A. P. Herring, P. B. Hitchcock, *Tetrahedron Lett.* 2004, **45**, 3511. d) I. Özdemir, S. Yaşar, S. Demir, B. Çetinkaya, *Heteroatom Chemistry* 2005, **16**, 557. e) R. Singh, M. S. Viciu, N. Kramareva, O. Navarro, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2005, **7**, 1829. f) H.-W. Yu, J.-C. Shi, H. Zhang, P.-Y. Yang, X.-P. Wang, Z.-L. Jin, *J. Mol. Cat. A* 2006, **250**, 15-19.
70. a) T. Weskamp, V. P. K. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1999, **585**, 348. b) G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2000, **3**, 119. c) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* 2000, **19**, 741. d) R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, *Org. Lett.* 2002, **4**, 1411. e) Y. Ma, C. Song, W. Jiang, Q. Wu, Y. Wang, X. Liu, M. B. Andrus, *Org. Lett.* 2003, **5**, 3317.
71. a) A. C. Frisch, F. Rataboul, A. Zapf, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* 2003, **687**, 403. b) N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *J. Org. Chem.* 2005, **70**, 8503. c) M. G.

- Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* 2006, **12**, 4749.
72. a) S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* 2000, **2**, 1423. b) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* 2001, **66**, 7729. c) M. S. Viciu, R. F. Germaneau, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2002, **4**, 4053. d) O. Navarro, N. Marion, N. M. Scott, J. Gonzáles, D. Amoroso, A. Bell, S.P. Nolan, *Tetrahedron* 2005, **61**, 9716. e) I. C. Lerma, M. J. Cawley, F. G. N. Cloke, K. Arentsen, J. S. Scott, S. E. Pearson, J. Hayler, S. Caddick, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 5841. f) O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* 2006, **12**, 5142.
73. a) H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2000, **2**, 2053. b) M. B. Andrus, Y. Ma, Y. Zang, C. Song, *Tetrahedron Lett.* 2002, **43**, 9137. c) O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 3173. d) N. Gürbüz, I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *J. Mol. Cat. A* 2004, **209**, 23.
74. a) C. Desmarets, S. Kuhl, R. Schneider, Y. Fort, *Organometallics* 2002, **21**, 1554. b) J. Louie, J. E. Gibby, M. V. Farnworth, T. N. Tekavec, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 15188. c) S. Kuhl, R. Schneider, Y. Fort, *Organometallics* 2003, **22**, 4184. d) G. M. Mahandru, G. Liu, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 3698. e) S. Kuhl, Y. Fort, R. Schneider, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 6169. f) S.-S. Ng, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 7320. g) M. R. Chaulagain, G. M. Mahandru, J. Montgomery, *Tetrahedron* 2006, **62**, 7560. h) J. Campora, L. Ortiz de la Tabla, P. Palma, E. Alvarez, F. Lahoz, K. Mereiter, *Organometallics* 2006, **25**, 3314. i) D. A. Malyshev, N. M. Scott, N. Marion, E. D. Stevens, V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, S. P. Nolan, *Organometallics* 2006, **25**, 4462. j) A. Leleu, Y. Fort, R. Schneider, *Adv. Synth. Cat.* 2006, **348**, 1086.
75. a) B. Çetinkaya, I. Özdemir, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* 1997, **534**, 153. b) A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics* 2000, **19**, 3459.
76. a) G. Rivera, R. H. Crabtree, *J. Mol. Cat. A* 2004, **222**, 59. b) J. W. Faller, P. P. Fontaine, *Organometallics* 2006, **25**, 5887.
77. a) H. M. Lee, T. Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* 2001, **20**, 1255. b) S. P. Nolan, H. M. Lee, A. C. Hillier, *PCT Int. Appl.* 2002045834, 2002 c) L. D. Vázquez-Serrano, B. T. Owens, J. M. Buriak, *Chem. Commun.* 2002, 2518. d) L. D. Vázquez-Serrano, B. T. Owens, J. M. Buriak, *Inorg. Chim. Acta* 2006, **359**, 2786. e) A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* 2001, **20**, 4246.
78. a) F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* 2004, **23**, 1490. b) F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* 2005, **24**, 3422. c) W. A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics*, 2006, **25**, 2449. d) F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* 2006, **25**, 4643.
79. a) D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* 1998, **565**, 165. b) K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, **54**, 1857. c) M. K. Loar, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 4174. d) S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. Leonard, A. K. de, K. Lewis, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, *Organometallics* 2003, **21**, 4318.
80. a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* 1999, **18**, 1596. b) D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* 2002, **21**, 175.
81. D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 4029.
82. a) A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* 2001, **617-618**, 546 b) D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* 2002, **327**, 116. c) R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. S. Silcock, P. T. Gomes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 2002, 1386. d) D. J. Nielsen, A. M. Magill, B. F. Yates, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* 2002, 2500.
83. A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. C. Green, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* 2003, 756.
84. a) R. F. R. Jazzar, S. A. MacGregor, M. F. Mahon, S. P. Richards, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 4944. b) M. J. Chilvers, R. F. R. Jazzar, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Adv. Synth. Catal.* 2003, **345**, 1111.
85. D. P. Allen, C. M. Cruden, L. A. Calhoun, R. Wang, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 3203.

86. a) M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 2355. b) L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* 2001, 1388. c) R. W. Simms, M. J. Drewitt, M. C. Baird, *Organometallics* 2002, **21**, 2958. d) A. K. de, K. Lewis, S. Caddick, F. G. N. Cloke, N. C. Billingham, P. B. Hitchcock, J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 10066.
87. a) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M. B. Hursthouse, R. P. Tooze, *Chem. Commun.* 2000, 1247. b) J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2002, **21**, 700.
88. a) A. A. Danopoulos, S. Winston, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 3090. b) H. Seo, H.-J. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. U. Son, Y. K. Chung *Organometallics* 2003, **22**, 618. c) A. A. D. Tulloch, S. Winston, A. A. Danopoulos, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2003, 699.
89. a) J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* 2006, **691**, 433. b) J. Wolf, A. Labande, M. Natella, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Mol. Cat. A* 2006, **259**, 205.
90. a) S. Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* 2001, 2274. b) S. Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 10473. c) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2004, **23**, 2461. d) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 16299.
91. a) A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* 2004, **23**, 166. b) N. Stylianides, A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 5948.
92. H. Lebel, M. K. Janes, A. B Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 5046.
93. a) E. Peris, J. Mata, J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* 2001, 201. b) S. Grundemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2001, **20**, 5485. c) J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2002, **21**, 700.
94. J. Schwarz, V. P. W. Bohm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 1773.
95. a) C. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2001, **3**, 1511. b) H. M. Lee, J. Y. Zeng, C. H. Hu, M. T. Lee, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 6822.
96. a) M. Poyatos, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 2572. b) J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2004, **23**, 1253. c) N. Schneider, V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics* 2005, **24**, 4886.
97. a) M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Commun.* 2002, 32. b) M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2002, **21**, 3596.
98. a) M. Poyatos, E. Mas-Marza, J. A. Mata, M. Sanaú, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1215. b) E. Mas-Marza, M. Poyatos, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 2213. c) J. Y. Zeng, M. H. Hsieh, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 5662.
99. a) W. L. Duan, M. Shi, G. B. Rong, *Chem. Commun.* 2003, 2916. b) L. H. Gade, V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 1014. c) A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *Organometallics* 2005, **24**, 4432. d) V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 2862.
100. a) G. Mestroni, G. Zassinovich, A. Camus, F. Martinelli, *J. Organomet. Chem.* 1980, **198**, 87. b) S. J. M. Nordin, P. Roth, T. Tarnai, D. Alonso, P. Brandt, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 1431. c) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, **39**, 743.
101. a) P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* 2001, 2340. b) S. Prühs, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Organometallics* 2004, **23**, 280. c) E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* 2004, **23**, 323. d) A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *Organometallics* 2004, **23**, 3105. e) H. Aihara, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* 2003, 2204.
102. A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* 2006, **25**, 6039.
103. a) W.A. Herrmann, C. Köcher, L.J. Gooßen, G.R.J. Artus, *Chem. Eur. J.* 1996, **2**, 1627. b) A.-E. Wang, J. Zhong, J.-H. Xie, K. Li, Q.-L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* 2004, **346**, 595. c) L. D. Field,

B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, *Organometallics* 2005, **24**, 4241. d) S. Nanchen, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* 2006, **89**, 1559. e) J.-C. Shi, P.-Y. Yang, Q. Tong, Y. Wu, Y. Peng, *J. Mol. Cat A* 2006, **259**, 7. f) C.-C. Lee, W.-C. Ke, K.-T. Chan, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H.M. Lee, *Chem. Eur. J.* 2007, **13**, 582.

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des ligands

II. 1. Généralités

L'objectif de notre projet a été de préparer des ligands comportant un groupement imidazolium, précurseur de diaminocarbène. Les atomes d'azote sont substitués d'une part par un groupement aryle et d'autre part par un groupement alkyle fonctionnalisé avec un atome coordonnant.

Nous avons choisi de développer deux types de ligands : le premier comporte une fonction phosphine. En effet, nous pensons que la combinaison du diaminocarbène et de la phosphine permettrait d'avoir une bonne activité en catalyse tout en limitant les risques de double décoordination et la destruction du catalyseur, grâce à la robustesse de la liaison métal-carbène. De plus ces ligands, bien qu'ils soient assez fortement coordonnants, restent potentiellement hémilabiles par coordination/décoordination du phosphore.

Notre deuxième choix a été la synthèse de composés associant le soufre des thioéthers à un carbène N-hétérocyclique. Il est maintenant bien connu que l'utilisation du soufre en tant qu'atome coordonnant est tout à fait compatible avec les métaux de transition pour des applications catalytiques.^{1,2} En comparaison avec les phosphines, les thioéthers sont des groupements moins fortement coordonnants, ils sont donc plus aisément déplacés lors des réactions de catalyse. Associés à un groupement fortement coordonnant comme les NHC, ils permettront d'obtenir des ligands bidentes en accord avec le concept d'hémilabilité.

Une étude bibliographique nous a montré qu'en 2004, seulement trois groupes avaient mis au point des composés associant les trois paramètres que nous recherchions. Tous relataient les synthèses et utilisations de ligands comportant des phosphines³⁻⁵ et l'un d'entre eux décrivait aussi un ligand thioéther.^{5a}

II.1.1. Ligands phosphine-imidazolium

La première synthèse d'un ligand phosphine-imidazolium comportant un substituant aryle a été reportée en 2001 par Yang *et al.*³ Elle est basée sur la condensation du 1,2-dibromoéthane et du *N*-mésitylimidazole **1**, suivie par une substitution nucléophile par du diphenylphosphidure de potassium sur le deuxième brome (*Schéma 1*). En raison du rendement relativement faible de la première étape, et avec un rendement global de 19% en partant de **1**, cette voie nous est apparue assez peu convaincante pour envisager l'utiliser.

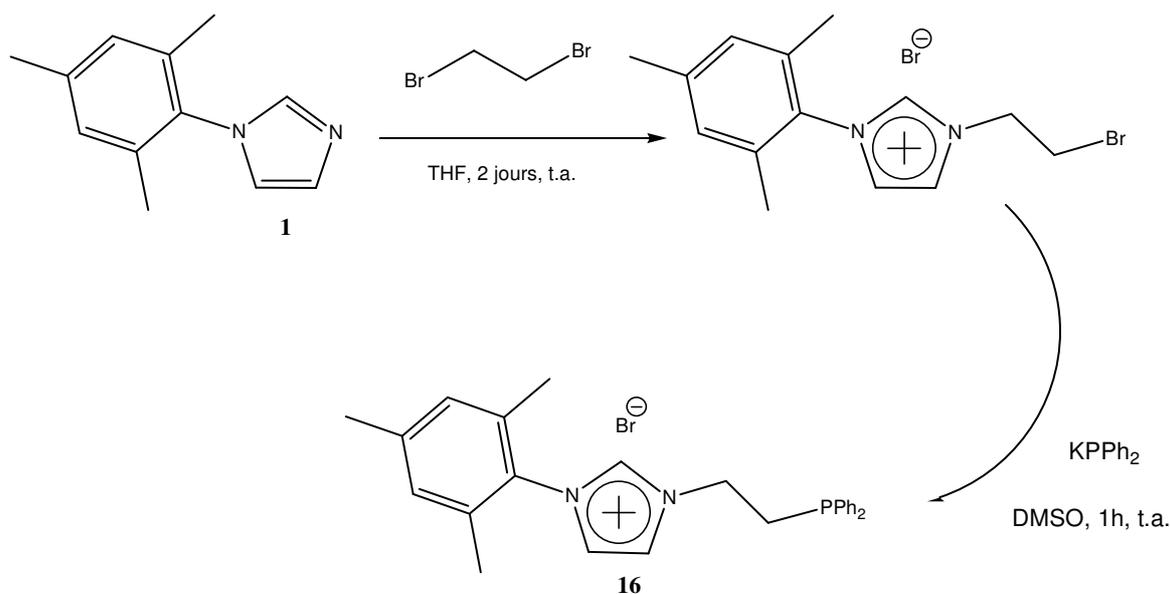


Schéma 1 : Synthèse du bromure de 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium par Yang *et al.*

En 2004, la synthèse proposée par Yang a été révisée par Lee *et al.*⁶. Lors de la première étape, ceux-ci ont remplacé le dibromoéthane par son dérivé chloré moins réactif, permettant ainsi d'augmenter la température de réaction sans observer de double condensation sur le 1,2-dichloroéthane. La première étape a donc été améliorée (81% au lieu de 21%). Cependant, le chlorure terminal étant un moins bon groupe partant que le bromure, le rendement de la deuxième étape s'en est trouvé diminué (72% au lieu de 91%). Globalement, la synthèse a bien été améliorée, avec un rendement de 58% à partir de **1**.

Sensiblement à la même période, une autre voie de synthèse, fortement inspirée des précédents travaux d'Herrmann,⁷ a été proposée par l'équipe de Danopoulos.⁴ Dans ce cas-ci, le bras alkyl a été préalablement fonctionnalisé avec un groupement phosphoré par un réarrangement d'Arbuzov, puis condensé sur **1** avant la réduction de l'oxyde de phosphine (*Schéma 2*).

Cette méthode semblait être la plus intéressante du point de vue du rendement global (38%). Nous étions donc intéressés, au premier abord, par l'utilisation de ce protocole afin d'obtenir les produits désirés. Toutefois, nous nous sommes aperçu que celle-ci présentait de nombreux désavantages.

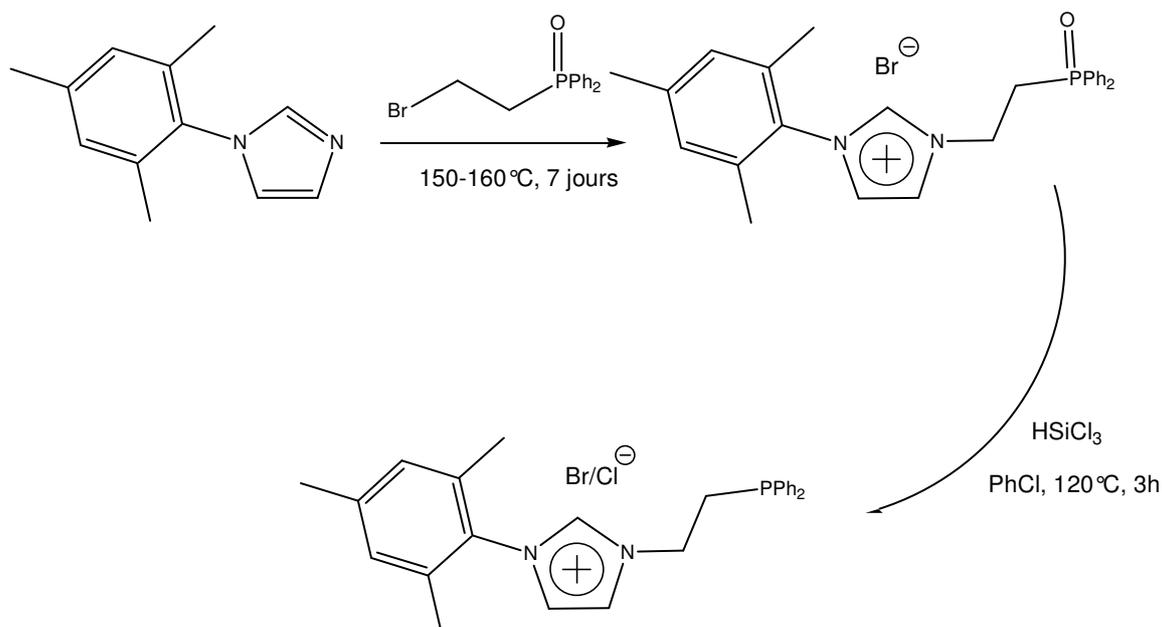


Schéma 2: Synthèse du bromure de 1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium par Danopoulos *et al.*

Tout d'abord, l'oxyde de la 2-bromoéthylphosphine⁸ est obtenu avec un rendement modéré (61%) et nécessite deux étapes de synthèse consécutives plus une purification laborieuse. Ensuite, l'étape de condensation est effectuée dans des conditions dures : 150°C en tube scellé sous vide pendant une semaine. Pour finir, le produit obtenu est un sel composé d'un mélange de contre-ions bromure et chlorure, provenant de la décomposition du trichlorosilane utilisé dans l'étape de réduction de l'oxyde de phosphine en phosphine.

Ces considérations nous ont amenés à revoir la synthèse du ligand afin d'en améliorer le rendement, et ceci dans des conditions plus douces.

II.1.2. Ligands thioéther-imidazolium

A ce jour, plusieurs exemples de composés de type thioéther-imidazolium ont déjà été décrits. Toutefois, ils ont été principalement utilisés comme agents d'extraction de métaux lourds en phase aqueuse,⁹ ou encore comme composés biocides (antibactériens et fongicides).¹⁰ Dans le domaine de la chimie organométallique, seuls Seo en 2003,^{5a} puis Ros en 2006,^{5b} ont décrit des complexes métalliques avec des ligands bidentes comportant un thioéther et un carbène N-hétérocyclique.

Seo a décrit deux complexes avec les mêmes ligands mais des métaux différents. Il s'agit de complexes du rhodium(I) et d'iridium(I) où le ligand est composé d'un ferrocène 1,2-disubstitué (Schéma 3). Seul le complexe du rhodium présente une coordination du soufre. La synthèse du ligand a été effectuée en deux étapes : la première consiste en l'introduction du groupement thioéther sur le (*N,N*-diméthylamino)éthyl ferrocène, puis l'imidazolium est obtenu par substitution nucléophile sur un atome de carbone portant un ammonium quaternaire (Schéma 3, deuxième étape : 1/ préparation de l'ammonium par méthylation; 2/ substitution nucléophile).

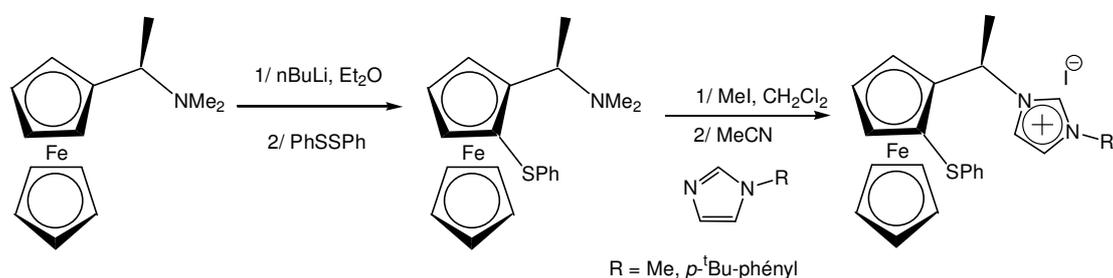


Schéma 3 : Synthèse du ligand thioéther-imidazolium ferrocénique décrit par Seo *et al.*

Sur un principe identique, soit la préparation du précurseur comportant le groupement thioéther et un groupement partant puis réaction d'un imidazole sur celui-ci, Ros *et al.* ont préparé des ligands chiraux qu'ils ont complexés sur du palladium (Schéma 4).^{5b} De façon générale, les autres composés thioéther-imidazolium décrits dans la bibliographie ont été préparés par des voies similaires.

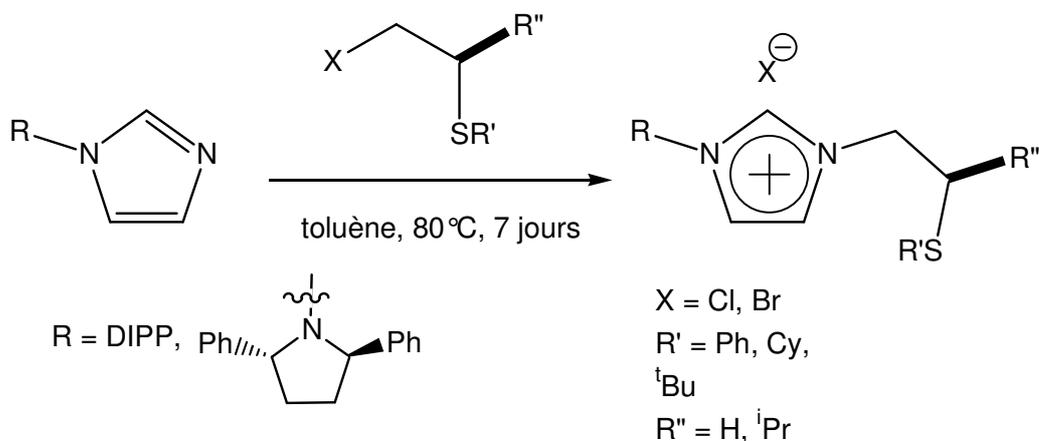


Schéma 4 : Synthèse de ligands thioéther-imidazolium par Ros *et al.*^{5b}

II. 2. Synthèse des ligands phosphine-imidazolium

Il est bon de rappeler que peu d'imidazoles substitués par des groupements aryles sont commerciaux, et que leur coût est généralement assez élevé pour de simples composés organiques. Ceux-ci constituant les produits de départ de nos synthèses, leur préparation a donc été nécessaire.

De façon globale, il existe deux méthodes pour préparer les *N*-arylimidazoles (Schéma 5). La première correspond à la condensation en une étape d'une arylamine avec du glyoxal et du formaldéhyde en présence d'un sel d'ammonium (Schéma 5a).¹¹ Nous avons ainsi obtenu le *N*-mésitylimidazole avec de bons rendements.

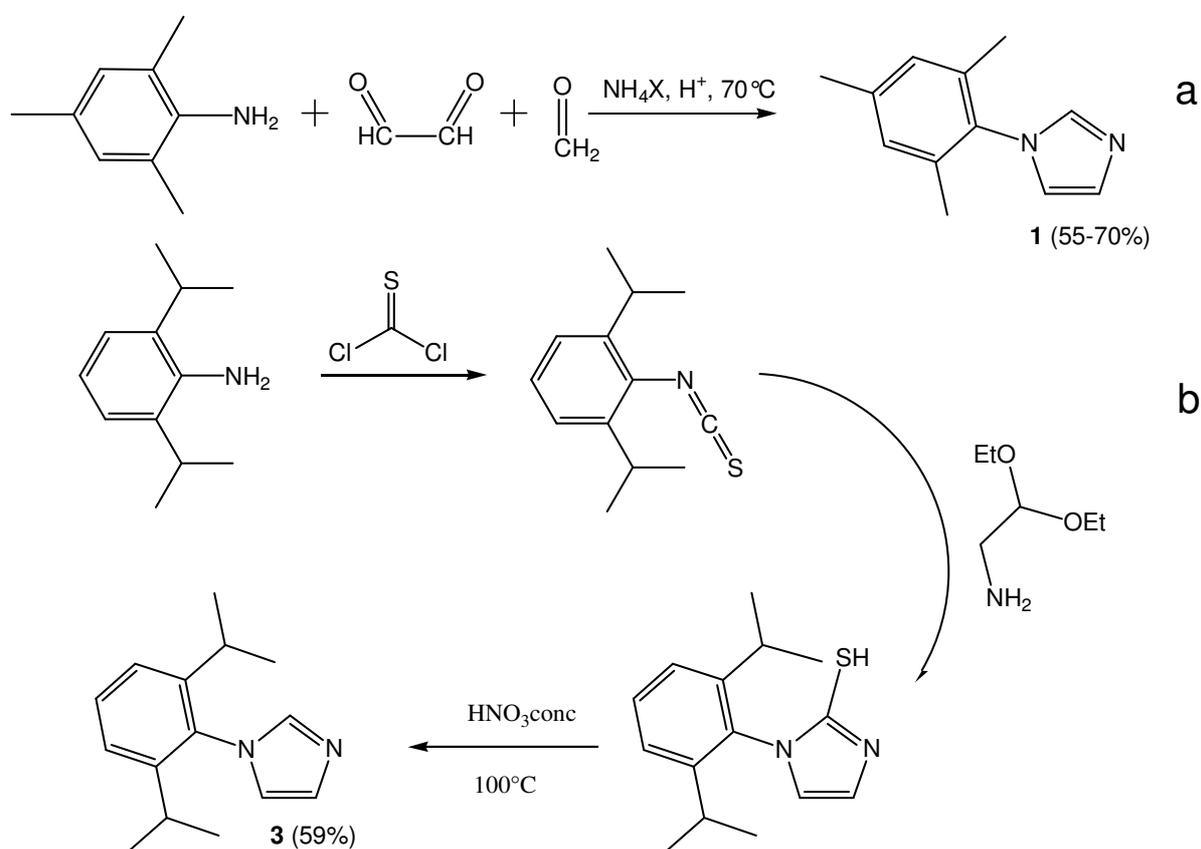


Schéma 5 : Préparation des *N*-arylimidazoles.

La seconde est une synthèse en trois étapes : elle commence par la préparation d'un intermédiaire thiocyanate à partir d'une arylamine et de thiophosgène en milieu aqueux (Schéma 5b). L'étape suivante permet la formation d'un cycle imidazole-2-thiol par attaque d'un 2-aminoéthylacétal sur le thiocyanate et cyclisation. Nous avons alors obtenu le *N*-(2,6-diisopropylphényl)imidazole par réduction nitreuse.¹²

Quelques méthodes originales sont également décrites, comme pour la préparation du *N*-(*p*-nitrophényl)imidazole, qui est obtenu par substitution nucléophile de l'imidazole sur le 4-fluoro-nitrobenzène avec un excellent rendement (Schéma 6).¹³

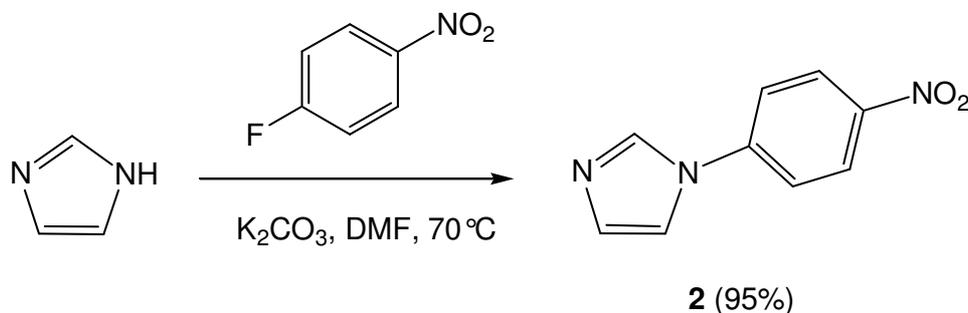


Schéma 6 : Synthèse du *N*-(*p*-nitrophényl)imidazole **2**.

II. 2.1. Développement d'un nouveau procédé pour la préparation du bromure de 1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium **16**.

En analysant la structure d'un imidazolium fonctionnalisé, comme ceux que nous nous proposons de préparer, nous pouvons envisager deux approches synthétiques différentes (Schéma 7). Elles sont illustrées par les synthèses de Yang³ et Danopoulos⁴ : dans un cas le bras alkyle est greffé sur un imidazole, et le sel d'imidazolium ainsi formé est fonctionnalisé. Dans l'autre version, les groupements fonctionnels sont d'abord introduits sur le bras alkyle, qui est finalement greffé pour donner le sel d'imidazolium.

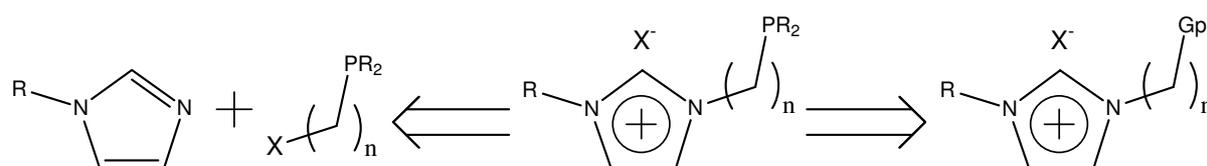


Schéma 7 : Schéma rétrosynthétique des ligands

Il a donc été décidé d'utiliser la voie de synthèse qui semblait offrir le plus de possibilités, soit la modification d'un sel d'imidazolium déjà fonctionnalisé. L'idée principale était de mettre au point un composé comportant un bon groupement partant en position terminale sur la chaîne alkyle, afin d'utiliser la dernière étape décrite par Yang (Schéma 1).

Après quelques recherches bibliographiques, nous avons remarqué que de récents travaux menés par Fürstner¹⁴ rapportaient la synthèse du bromure de 1-(β -hydroxyéthyl)-3-(2,4,6-

triméthylphényl) imidazolium **6a** (Schéma 8) selon une mise en œuvre simple et efficace. Ce composé semblait être un bon précurseur afin d'introduire un groupement partant.

Nous avons tout d'abord envisagé d'effectuer une méthylation de l'alcool. La réaction a été effectuée dans des conditions standards¹⁵, dans du dichlorométhane en présence de triéthylamine. Les premiers résultats ont été assez décevants, puisque nous n'avons récupéré que 13% de produit méthylé. Cependant, après analyse des phases aqueuses de traitement, nous avons constaté que la majeure partie du produit se trouvait dans celles-ci. Par conséquent, nous avons cherché à rendre le produit moins hydrosoluble. Cela a été fait par un simple échange d'ion, transformant le composé **6a** en **6b** par substitution du bromure par un tétrafluoroborate (Schéma 8). Par ce procédé, nous avons obtenu le mésylate **10** avec un rendement global de **88%** sur deux étapes (échange d'ion et méthylation), ce qui nous a permis d'envisager l'étape suivante.

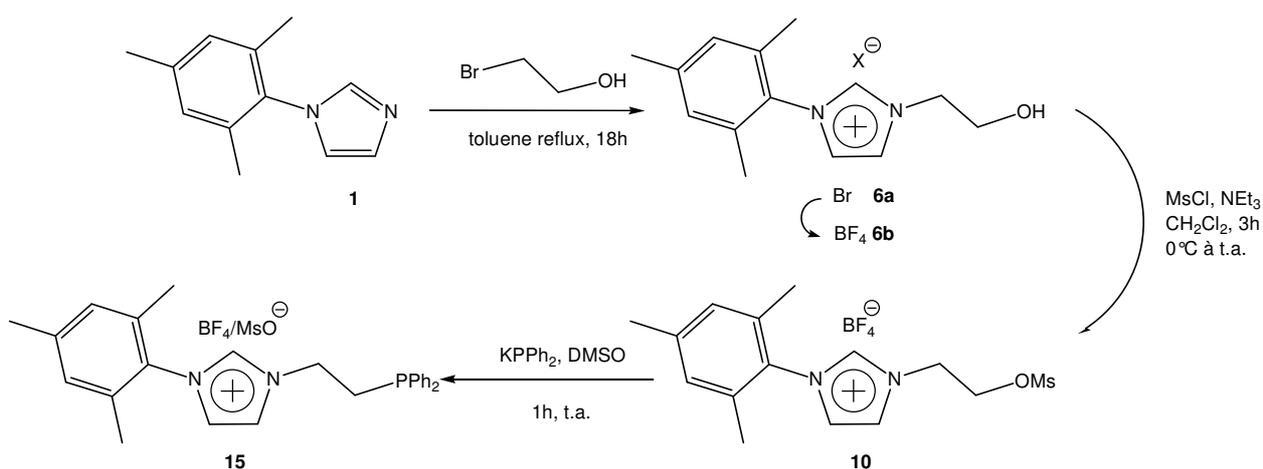


Schéma 8 : Synthèse du ligand par le mésylate **10**.

Suivant le protocole décrit par Yang, le composé **10** a subi une substitution nucléophile avec KPPH₂. Le rendement de cette réaction est bon (75%), toutefois les analyses RMN ¹H et ¹⁹F ont révélé la présence d'un mélange de contre-ions BF₄⁻ et MsO⁻ (la différence de masse des deux ions étant assez faible, l'erreur maximale sur le calcul du rendement est de 1.6%).

Selon les objectifs fixés, nous avons réussi à améliorer cette synthèse : les conditions sont plus douces, le rendement global est de 58% et le temps de préparation a été réduit. Cependant, le mélange d'ions dans le produit final reste un problème.

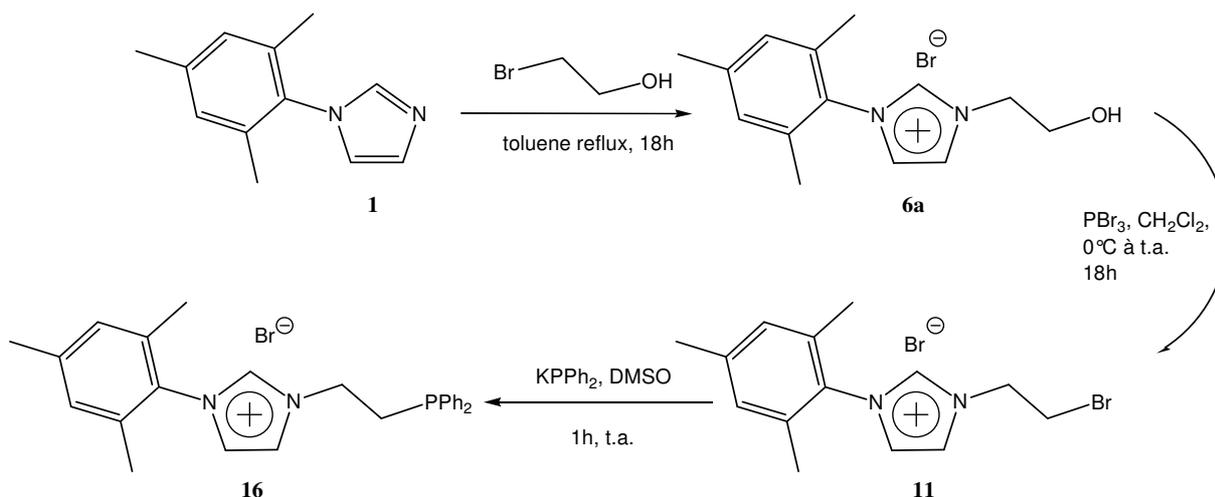


Schéma 9 : Synthèse du ligand **16** via un intermédiaire bromé.

Le meilleur moyen d'éviter un mélange de contre-ions était de préparer un intermédiaire où le groupement partant serait identique au contre-ion déjà présent, donc un bromure. Nous avons, comme pour la mésylation, appliqué un protocole classique¹⁶ via l'utilisation de tribromure de phosphore (Schéma 9). Du fait de la solubilité conséquente dans l'eau du composé **11**, le lavage du brut réactionnel a été effectué à froid (0°C). Finalement, **11** a été obtenu avec un bon rendement (84%) sous la forme d'un solide blanc hygroscopique. La dernière étape a été effectuée dans les conditions décrites par Yang³ pour conduire au produit **16** avec un bon rendement global (73%).

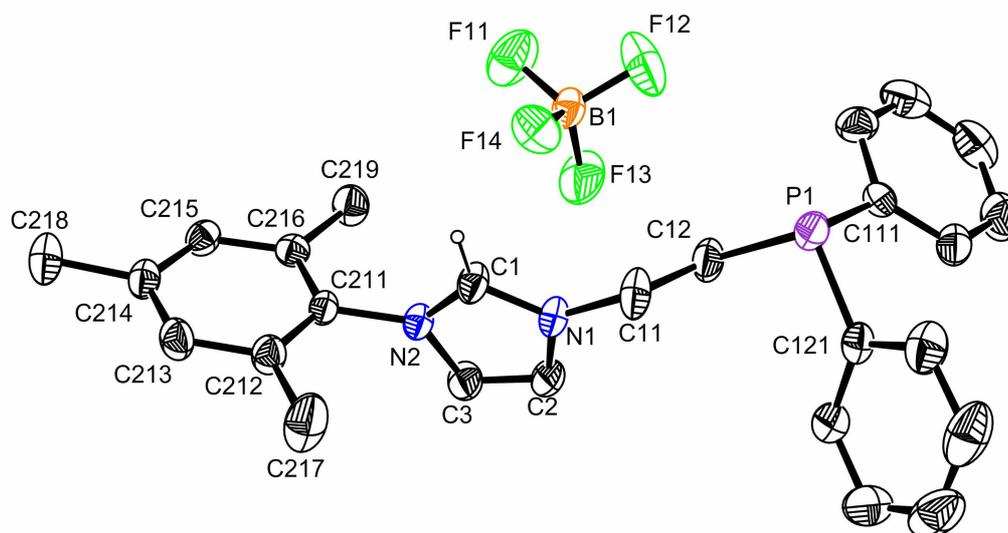


Figure 1 : Vue ORTEP du composé **15**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité.

Une réaction d'échange d'ions en milieu biphasique (eau:dichlorométhane, 2:1) à partir du composé **16** en présence de tétrafluoroborate de sodium nous a permis d'accéder au composé

15 avec un bon rendement (88%). Des cristaux de ces deux composés ont permis d'obtenir leurs structures par diffraction des rayons X (*Figures 1 et 2*).

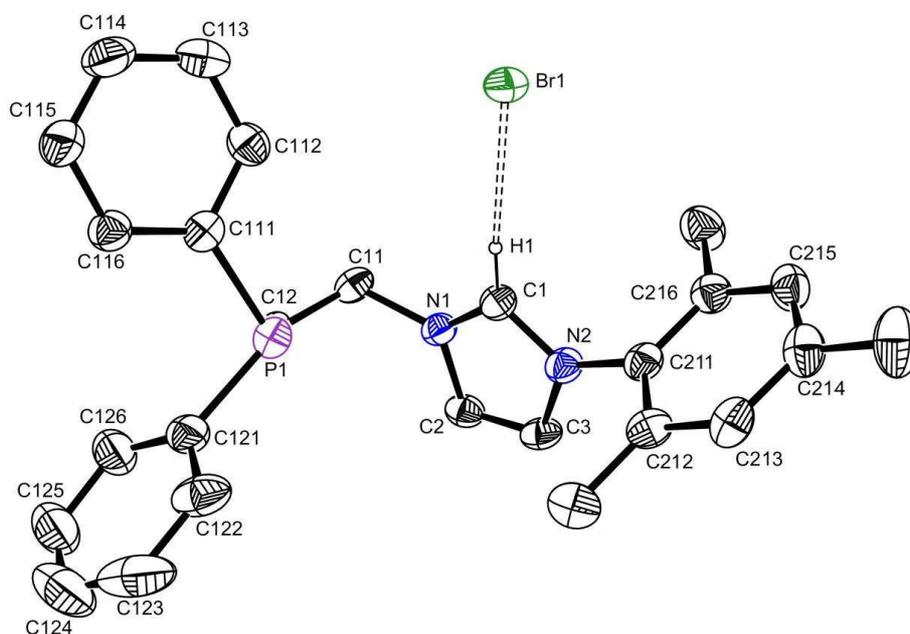


Figure 2 : Vue ORTEP du composé **16**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité. Les hydrogènes, à l'exception de H(1), ainsi que la molécule de dichlorométhane co-cristallisée ont été omis pour plus de clarté.

En toute logique, la géométrie globale entre les deux composés est conservée (*voir annexes*), mais on peut remarquer une différence importante : la présence d'une liaison hydrogène dans le cas du composé **16** entre l'ion bromure et l'hydrogène acide du cycle imidazolium (C(1)–H(1)...Br(1), 2.579Å) (*Figure 2*). Cette interaction a pour effet de rendre ce proton plus acide, ce qui se traduit par une différence de déplacement chimique non négligeable en RMN ^1H : le signal de celui-ci passe de 8.65 à 10.24 ppm du composé **15** au composé **16** (CDCl_3). Cet effet se répercute aussi sur un autre proton du cycle imidazolium (C3 sur les *figures 1 et 2*), mais avec une variation de déplacement chimique moins importante (0.3 ppm). Cette différence d'interaction cation-anion est la source présumée d'une différence de réactivité qui sera amplement discutée par la suite (cf. chapitre IV).

A partir de ces premiers résultats encourageants, nous avons voulu vérifier l'adaptabilité de cette synthèse et en voir les limites. Nous avons donc entrepris l'extension de notre procédé à d'autres réactifs.

II. 2.2 Généralisation de la méthode de synthèse

Afin d'obtenir un certain nombre de ligands supplémentaires pour nos études en chimie de coordination, nous avons essayé de développer notre protocole (*Schéma 10*) en utilisant une bromhydrine possédant une chaîne alkyle à trois carbones, et des imidazoles avec différents substituants alkyle ou aryle : le *N*-méthylimidazole, le *N*-(2,6 diisopropylphényl) imidazole et le *N*-(*p*-nitrophényl) imidazole.

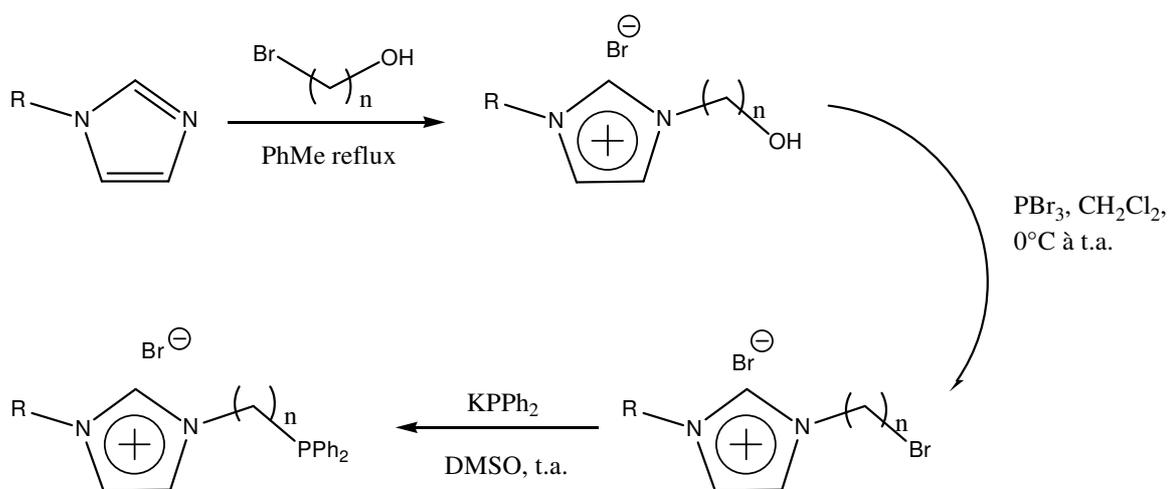


Schéma 10 : Synthèse générale des ligands phosphine-imidazolium.

Le procédé a pu être appliqué de façon générale, toutefois de petites modifications ont été nécessaires, notamment dans les temps de réaction. Les résultats sont présentés ci-après dans les tableaux 1-3. Chacun détaille les résultats d'une étape de la synthèse.

Dans le protocole décrit par Fürstner,¹⁴ le traitement utilisé pour purifier le composé **6a** comporte un lavage à l'eau (*Tableau 1*). De plus, il semblerait qu'il n'ait pu appliquer cette méthode qu'à ce composé. En effet, il décrit également la synthèse de **8**, mais la procédure est différente et le rendement est faible (28%). Etant donné que les composés **4** à **9** (**6b** excepté) sont solubles dans l'eau mais qu'ils précipitent dans le toluène au cours de la réaction, nous avons pensé à modifier le traitement. Le lavage à l'eau a été remplacé par de simples lavages, généralement au toluène, pour éliminer les produits de départ n'ayant pas réagi. On rappellera que **6b** a, lui, été obtenu par échange d'ions à partir de **6a** (*Schéma 8*).

Tableau 1 : Synthèse des intermédiaires alcools.

Composés	R	n	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
4	Me	2	15	>99
5	<i>p</i> -NO ₂ Ph	2	24	66
6a	Mes	2	18	90
7	DIPP	2	20	77
8	Mes	3	15	69
9	DIPP	3	20	83

Les résultats pour la deuxième étape de la synthèse sont mitigés. De manière générale, de très bons résultats ont pu être observés (*Tableau 2*) ; toutefois, aucune réaction n'a eu lieu avec les composés **4** et **5**. Cela provient du fait que ces produits ne sont pas solubles dans le milieu dans les conditions appliquées. Il semblerait donc qu'un milieu homogène soit nécessaire à l'étape de bromation.

Des recherches plus approfondies auraient pu être entreprises afin de trouver des conditions adaptées à la transformation de **4** et **5** en dérivés bromés. Cependant, pour des raisons de temps, nous avons préféré nous concentrer sur les composés **11** à **14**.

Tableau 2 : Synthèse des intermédiaires bromés.

Composés	Ar	n	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
11	Mes	2	20	84
12	DIPP	2	20	78
13	Mes	3	20	87
14	DIPP	3	20	92

Enfin, dans l'étape de substitution par le diphénylphosphidure de potassium, la différence de réactivité peut être expliquée par une différence de polarisation du carbone portant le groupement partant (*Tableau 3*). En effet, le groupement imidazolium accroît la déficience électronique du carbone situé en β de l'azote, mais il a un effet inverse sur les positions en α et γ . L'effet est positif dans le cas des ligands possédant une chaîne alkyle à deux carbones,

mais explique une baisse de réactivité pour les ligands ayant une chaîne à trois carbones. C'est pourquoi ces derniers nécessitent un temps de réaction plus long (*Schéma 10*). Le résultat présenté pour la synthèse de **15** correspond à la substitution nucléophile sur le mésylate **10**; cependant il est obtenu avec un mélange de contre-ions. On rappellera qu'il a également été obtenu plus pur par échange d'ions à partir de **16**, et ceci avec un meilleur rendement.

Tableau 3 : Synthèses des ligands phosphine-imidazolium.

Composés	Ar	n	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
15	Mes	2	2	75 ^a
16	Mes	2	2	96
17	DIPP	2	2	92
18	Mes	3	15	79
19	DIPP	3	16	65

a) La réaction de substitution conduit à un mélange de contre-ions à partir de **10**.

Nous avons montré l'efficacité de notre voie de synthèse, qui permet l'obtention de ligands phosphine-imidazolium en trois étapes, dans des conditions relativement douces et avec de bons rendements (47-73% à partir des imidazoles).

Bien que nous n'ayons développé que quatre exemples, nous pouvons souligner que les rendements des deux premières étapes sont élevés, et ceci quel que soit l'intermédiaire. Une contrainte a tout de même été observée. En effet, l'étape de bromation nécessite, dans nos conditions, la solubilité de l'intermédiaire alcool dans le solvant. Ceci mis à part, il semble envisageable d'utiliser cette procédure afin de développer de nouveaux ligands plus spécifiques, par un choix judicieux des réactifs de départ.

II. 3. Synthèse des ligands thioéther-imidazolium

II. 3.1. Mise au point de la synthèse

Nous avons choisi d'adapter la voie de synthèse précédemment développée à la préparation des ligands thioéther-imidazolium. En effet, cela peut nous permettre de valoriser la méthode utilisée pour les ligands phosphine-imidazolium, et d'accéder aux composés désirés en une seule étape à partir des intermédiaires halogénés.

Une étude bibliographique des réactions de substitution nucléophile par les thiols/thiolates et phénols/phénolates sur des dérivés bromés a été réalisée. Celle-ci nous a révélé que la plupart de ce type de réactions est effectuée dans des solvants polaires et généralement protiques pour les thiols.

Les alcools et l'eau sont le plus souvent utilisés dans le cas des thiols¹⁷⁻¹⁹ alors que l'acétone²⁰, le DMF²¹ ou encore l'eau²² sont employés pour les dérivés phénoliques. On peut toutefois noter quelques exceptions où des solvants atypiques ont été utilisés²³. Une base plus ou moins forte est généralement ajoutée pour générer l'espèce nucléophile, qui peut être préparée *in situ* ou isolée. Dans les réactions décrites, la température varie de température ambiante au reflux du solvant.

En nous basant sur les travaux déjà publiés, nous avons choisi d'effectuer une réaction à 60°C dans l'éthanol, avec le composé **11** et du *tert*-butylthiolate de lithium (Schéma 11).

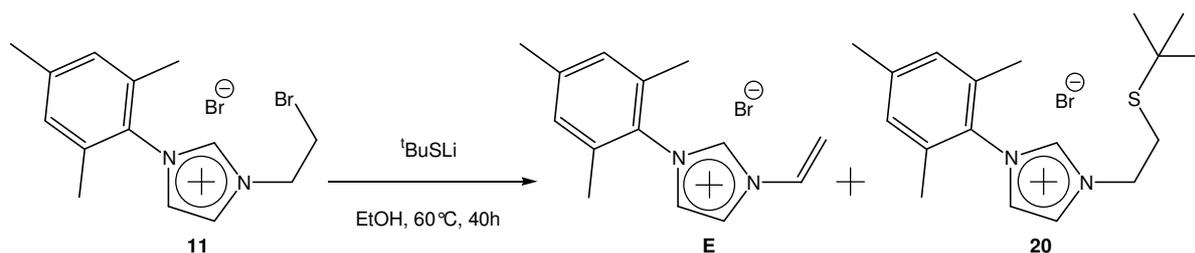


Schéma 11 : Synthèse du bromure de 1-(β-(*tert*-butylthio)-éthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium **20** dans l'éthanol.

La raison qui a dicté le choix du *tert*-butyl thiol est principalement son encombrement stérique. De plus, il possède trois groupements méthyles dont les protons sont équivalents en RMN ¹H. La variation de déplacement chimique de ces protons en fonction des substituants portés par le soufre nous permet donc de suivre facilement la conversion du thiol(ate).

Le choix du solvant a été fait selon des considérations pratiques. L'eau, le DMF et l'éthanol produisent des systèmes homogènes ; toutefois, il est parfois difficile d'éliminer les deux premiers lors du traitement de la réaction. Par conséquent, l'éthanol nous a paru être la meilleure alternative.

Une réaction test a donc été effectuée sur 40 heures, le solvant a été évaporé et une analyse RMN ^1H du brut réactionnel a été faite. Le spectre a révélé la présence de plusieurs produits. Le produit de départ était présent à hauteur de 31%, ainsi que le composé **20** attendu mais en faible quantité (7%), et un composé majoritaire **E** (62%), caractérisé par trois doublets dédoublés à 5.38, 6.16 et 7.92 ppm, chacun intégrant pour un hydrogène (*Figure 3*).

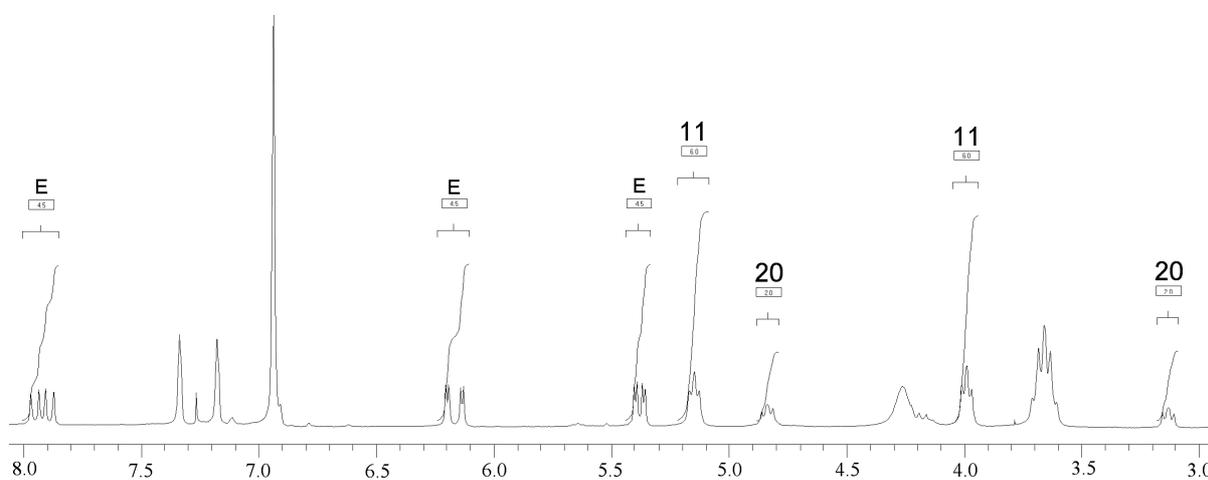


Figure 3 : Fenêtre entre 3 et 8 ppm du spectre RMN ^1H correspondant au brut réactionnel entrée 2 du tableau 5.

Ces protons ont été attribués à un système vinylique. Il est vrai que l'un des signaux est très fortement déblindé, mais cela peut être expliqué par la présence du cycle imidazolium. L'apparition de ce produit s'explique par une réaction d'élimination, par action de la base $^t\text{BuS}^-$ sur un proton porté par le carbone en β du brome (*Schéma 12*).

Par conséquent, nous avons été confrontés à un problème de compétition entre la réaction de substitution nucléophile sur le carbone α et la réaction d'élimination à partir du carbone β . Afin de le résoudre, nous avons procédé à une étude systématique pour trouver les meilleures conditions conduisant au produit de substitution (*Tableau 4*).

Il est à noter qu'un tel produit d'élimination n'a pas été observé lors de l'utilisation de KPPH_2 . Cela peut s'expliquer par la stabilisation de la charge négative de l'ion diphenylphosphidure par conjugaison avec les systèmes aromatiques des phényles, celle-ci diminue fortement le caractère basique de l'anion. Dans le cas du thiolate, une telle

stabilisation n'est pas présente, l'anion conserve donc un fort caractère basique. C'est pourquoi une réaction compétitive d'élimination peut être observée.

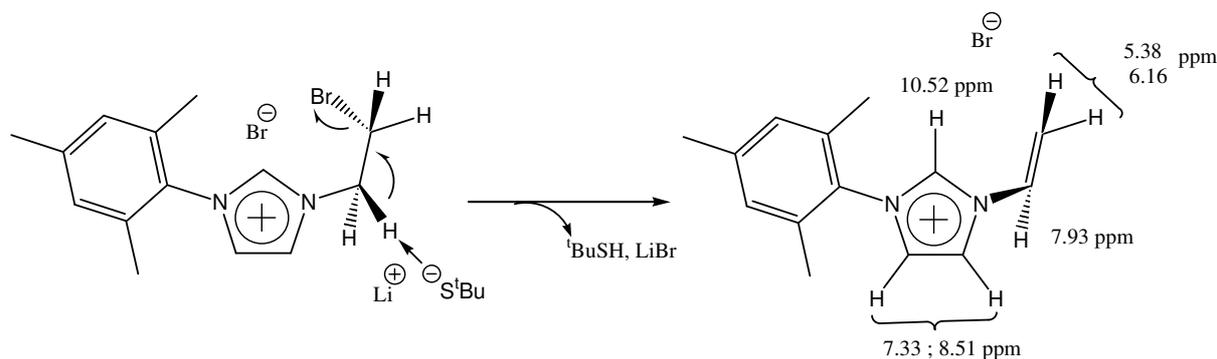


Schéma 12 : Réaction d'élimination sur le composé **11**.

La première étape a été le choix du solvant : nous avons essayé d'effectuer la réaction dans l'éthanol, l'acétone, le DMSO et le dichlorométhane. Nous avons un système homogène dans le cas de l'éthanol et celui du DMSO, tandis que les réactions dans l'acétone et le dichlorométhane se font en milieu hétérogène. Les résultats ont montré que l'acétone et l'éthanol conduisent essentiellement au produit d'élimination (*entrées 3,4*) tandis que le DMSO et le dichlorométhane permettent d'obtenir préférentiellement le produit de substitution (*entrées 5,7*).

Tableau 4 : Optimisation de la synthèse du ligand **20**.^a

	Solvant	Volume solvant	Temps de réaction (h)	Température	M ⁺	Analyse RMN 11/E/20
1	EtOH	3 mL	40	60°C	Li	31/62/07
2	EtOH	3 mL	17	60°C	Li	38/56/06
3	EtOH	2 mL	17	25°C	Li	29/57/14
4	Me ₂ CO	2 mL	17	25°C	Li	38/50/12
5	DMSO	2 mL	17	25°C	Li	85/00/15
6	DMSO	3 mL	17	25°C	Li	60/00/40
7	CH ₂ Cl ₂	2 mL	17	25°C	Li	74/07/19
8	CH ₂ Cl ₂	3 mL	17	25°C	Li	87 ^b
9	CH ₂ Cl ₂	3 mL	17	25°C	K	03/03/94
10	CH ₂ Cl ₂	4 mL	17	25°C	Li	30/01/69
11	CH ₂ Cl ₂	4 mL	48	25°C	Li	10/03/87
12	CH ₂ Cl ₂	4 mL	17	50°C	Li	53/33/13

a) Conditions : 0.5 mmol de **11** avec 0.55 mmol (1.1 eq) de ^tBuSLi (ou K). b) produit **20** isolé.

Le paramètre suivant a été l'influence de la concentration du milieu : pour cela, nous avons conservé les deux meilleurs solvants. En passant de 2 à 3 mL de solvant, une évolution

positive est observable : si celle-ci est modérée pour la réaction dans le DMSO (*entrées 5 et 6*), on observe dans le cas du dichlorométhane une nette progression de la conversion, en passant de 19% à plus de 85% (*entrées 7, 8*). Cependant, dans un milieu encore plus dilué, celle-ci retombe à 69% pour un temps de réaction identique (*entrée 10*) ; on retrouve une conversion similaire en rallongeant le temps à 48 h (*entrée 11*). Nous avons aussi changé le cation du thiolate pour voir si cela avait une influence sur la réaction, mais il semblerait que les effets, s'il y en a, soient mineurs (*entrées 8,9*). Finalement, la température a été modifiée : lorsque la réaction est effectuée à 50°C, on observe une diminution de la conversion et de la sélectivité (*entrée 12*). En effet, une température plus élevée favorise la formation du produit d'élimination.

A partir de cette étude, nous avons dans un premier temps choisi de conserver les meilleures conditions observées pour la synthèse du composé **20** (*Tableau 4, entrée 8*). Toutefois, lors d'essais à plus grande échelle, nous avons constaté un problème de reproductibilité dans nos expériences. Nous avons pensé que la nature hétérogène de la réaction, due à l'insolubilité du thiolate dans le milieu, posait problème à ce niveau. Par ailleurs, afin d'effectuer la purification du produit, nous avons pensé que de simples lavages à l'eau devaient être suffisants pour éliminer les sels restants dans le milieu (LiBr, LiS^tBu_{excès}), et le produit de départ dans une certaine mesure. Toutefois, il s'est avéré que le produit était lui même un peu soluble dans l'eau ; nous avons donc dû en limiter l'utilisation au strict minimum. La purification par chromatographie sur gel de silice a été envisagée, mais la migration de ces composés est dictée par la polarité du noyau imidazolium et ne permet pas de séparer le réactif de départ du produit attendu.

Pour pallier à ces problèmes, un système homogène a tout d'abord été envisagé par utilisation de *tert*-butyl thiol et de triéthylamine, afin de générer l'espèce nucléophile *in situ*. Mais les premiers résultats ont montré qu'une quantité importante de produit d'élimination se formait en utilisant les mêmes conditions que précédemment (de l'ordre de 30%). Un essai, en conditions plus diluées (la concentration a été divisée par 2), a permis de diminuer un peu cette quantité (environ 20%), mais il a aussi conduit à une forte diminution de la conversion (environ 50% de conversion après 24 heures de réaction).

Finalement, nous avons préféré revenir à la méthode précédente avec des temps de réaction plus longs. Nous nous sommes aperçu que les problèmes de reproductibilité rencontrés précédemment étaient dus à la qualité du thiolate, qui a priori se dégrade au cours du temps. Les expériences ont donc été renouvelées avec du *tert*-butyl thiolate de lithium

fraîchement préparé pour conduire au produit **20** avec un rendement optimum et parfaitement reproductible.

Suite à la mise au point de la synthèse du composé **20**, nous avons, comme pour la préparation des ligands phosphine-imidazolium, envisagé l'expansion de la synthèse afin de diversifier nos ligands et vérifier les limites du procédé.

II. 2.2. Adaptation du procédé à d'autres précurseurs

Pour cette étude, nous avons utilisé les intermédiaires bromés **11-14** précédemment préparés ainsi que deux nucléophiles : le *tert*-butylthiolate de lithium et l'éthylthiolate de lithium, tous deux préparés par action de méthyl lithium sur les thiols correspondants. Les réactions ont ensuite été réalisées dans les conditions optimales déterminées pour le composé **20** (Schéma 13).

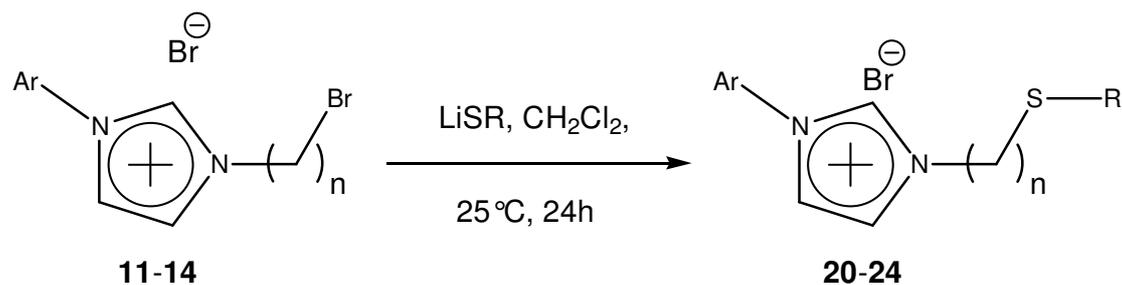


Schéma 13 : Procédure générale de synthèse des ligands thioéther-imidazolium.

Les résultats ont montré que dans le cas des précurseurs bromés possédant une chaîne à deux carbones, la substitution est très efficace. Cependant, la réactivité des précurseurs avec une chaîne à trois carbones étant plus faible, nous avons observé, comme dans le cas des ligands phosphines, des rendements satisfaisants mais moins élevés (Tableau 5).

Tableau 5 : Synthèse des ligands thioéther-imidazolium.

Composés	Ar	n	Nucléophile	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
20	Mes	2	^t BuS ⁻	24	87
21	Mes	2	EtS ⁻	24	95
22	DIPP	2	^t BuS ⁻	24	92
23	Mes	3	^t BuS ⁻	24	73
24	DIPP	3	^t BuS ⁻	24	69

Nous avons allongé les temps de réaction afin d'optimiser les synthèses des composés **23** et **24**. Toutefois, le suivi de la conversion des dérivés bromés en produits a montré qu'après 12 heures, celle-ci évolue lentement et qu'après 24 heures de réaction, elle n'augmente pratiquement plus ($\approx 2\%$ d'évolution entre 24 et 45 heures). Malheureusement, le manque de temps ne nous a pas permis d'effectuer d'autres essais afin d'optimiser leur synthèse. Ces précurseurs semblent tout de même moins sensibles à la réaction d'élimination observée dans le cas des composés à chaîne éthyle, dans la mesure où aucun produit d'élimination n'a été observé par RMN dans les bruts réactionnels. Il sera donc possible d'envisager leur synthèse dans des conditions un peu plus dures, dans le cadre éventuel d'une optimisation de synthèse.

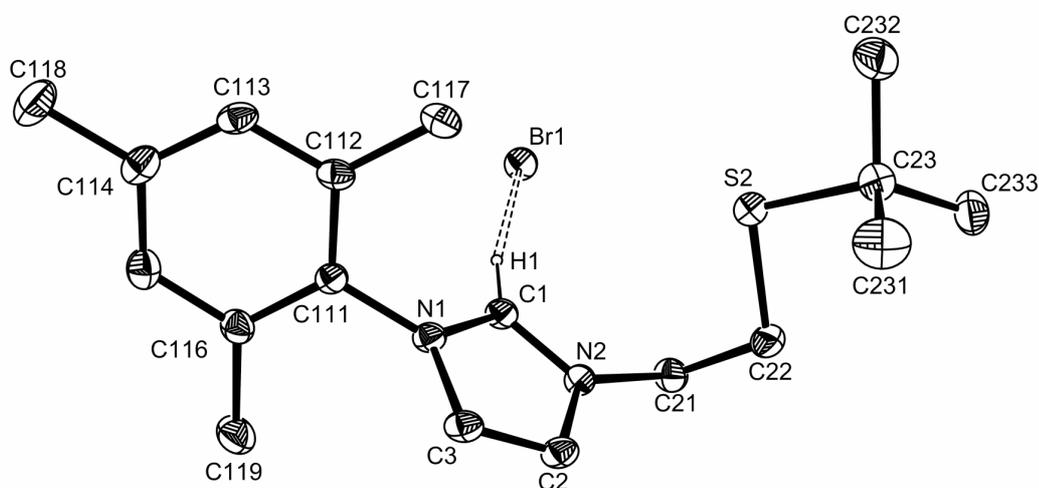


Figure 4 : Vue ORTEP du composé **20**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. La molécule de dichlorométhane co-cristallisée et les atomes d'hydrogène, à l'exception de H(1), ont été omis pour plus de clarté.

Au cours des synthèses effectuées, nous avons pu cristalliser les composés **20** et **21**. Leur structure a donc été confirmée par diffraction des rayons X (*Figures 4 et 5*). Comme dans le cas du composé **16**, ces ligands présentent une liaison hydrogène entre le proton N-CH-N et l'ion bromure ; en dehors de cette interaction, une autre liaison hydrogène plus longue et intermoléculaire est observable (*Tableau 6*). Toutes les autres liaisons ont des longueurs similaires, étant donné la faible différence entre les ligands **20** et **21**.

Tableau 6 : Liaisons hydrogène observées dans les structures des ligands **16**, **20** et **21**. Les valeurs sont données en Å.

Ligands	16	20	21
C(1)-H(1)...Br(1)	2.579	2.637	2.624
C(3)-H(3)...Br(1)	2.752 ^a	2.758 ^b	2.865 ^c

Opération de symétrie pour générer l'atome équivalent, a) $x, 1/2 - y, z - 1/2$. b) $x - 1/2, 1/2 - y, z - 1/2$. c) $x + 1, y, z$.

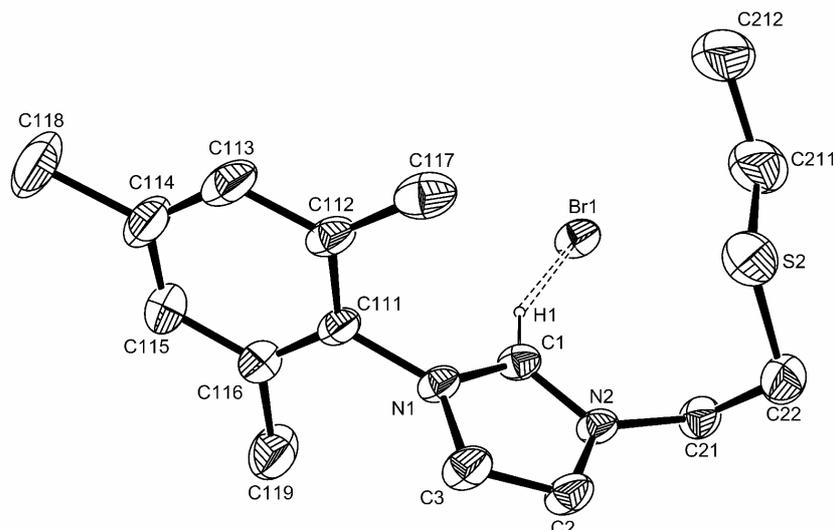


Figure 5 : Vue ORTEP du composé **21**, les ellipsoïdes sont représentées à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène, à l'exception de H(1), ont été omis pour plus de clarté.

Finalement, l'utilisation de nos précurseurs bromés a permis la mise au point de cinq nouveaux ligands combinant à la fois une fonction thioéther et un groupement imidazolium avec de bons rendements. Nous nous sommes limités à l'utilisation de deux thiols « classiques »; par la suite, cette méthode de synthèse pourra être étendue à des composés plus spécifiques et éventuellement chiraux.

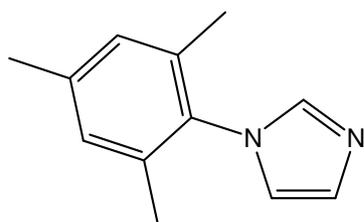
II. 3. 3. Conclusion

En conclusion à ce chapitre, nous avons décrit la mise au point de deux séries de ligands au travers de deux procédures générales. Ces méthodes sont communes jusqu'à la dernière étape de synthèse, soit l'introduction du groupement coordonnant, permettant ainsi la valorisation de chaque intermédiaire. Les ligands comportent à la fois un précurseur de carbène N-hétérocyclique et un groupement coordonnant soit soufré soit phosphoré; ils ont été obtenus avec de bons rendements et dans des conditions douces. Quelques améliorations pourraient être envisagées, notamment pour la dernière étape, où des conditions un peu plus dures pourraient être utilisées lors de l'utilisation d'espaces plus longs. De même, l'accès à des composés halogénés à partir de précurseurs insolubles dans le dichlorométhane devra se faire *via* une autre voie pour accéder aux produits finaux.

II. 4. Partie expérimentale

Synthèse des intermédiaires 1-bromoalkyl-3-arylimidazolium

N-(2,4,6-triméthylphényl) imidazole **1**^{11,24}



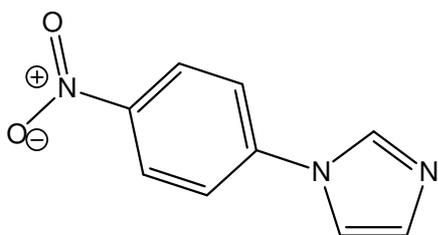
Dans un erlenmeyer, la mésitylamine (20 mL, 142 mmol) est mélangée à l'acétate d'ammonium (11.0 g, 142 mmol), de l'acide acétique (100 mL) et de l'eau (10 mL). Après complète dissolution de l'acétate d'ammonium, la solution est ajoutée à un mélange de formaldéhyde (37% wt, 10.6 mL, 142 mmol), de glyoxal (40% wt, 16.4 mL, 142 mmol) et d'acide acétique (10mL) préalablement chauffé à 70°C. Le milieu réactionnel est agité pendant 60 heures à 70°C, refroidi à température ambiante puis ajouté par canule à une solution aqueuse de NaHCO₃ (10%, 1 L). Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau et séché sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂ /acétone, 10:90) puis cristallisé dans du pentane pour donner un solide beige (14.97 g, 57%).

Mp : 114-115°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 7.48 (s, 1H, N-CH-N), 7.24 (d, ^{3,4}J = 1.0Hz, 1H, MesN-CH=C), 6.96 (s, 2H, CH (Mes)), 6.90 (d, ^{3,4}J = 1.0Hz, 1H, N-CH=C), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 1.98 (s, 6H, *o*-CH₃).

MS (DCI, NH₃) m/z, (%): 187.1, (100) [C₁₂H₁₄N₂+H⁺].

N-(*p*-nitrophényl) imidazole **2**¹³



Dans un ballon monocol, du *p*-fluoro-nitrobenzène (4.0 mL, 37.7 mmol) est mélangé à de l'imidazole (3.86 g, 56.6 mmol) en solution dans du DMF (40 mL). On ajoute du carbonate de potassium (10.35 g, 75.0 mmol) puis le milieu est chauffé à 70°C pendant 14 heures. Le milieu est ensuite dilué avec du DMF chaud jusqu'à complète dissolution du produit partiellement précipité puis filtré à chaud. Le filtrat est alors concentré à quelques millilitres puis précipité avec de l'eau. Le résidu est filtré

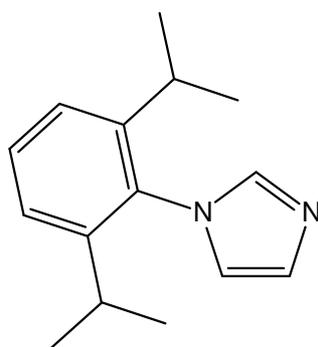
puis séché sous vide à 90°C pendant 4 heures pour donner un solide jaune cristallin (6.8 g, 95%).

Mp : 197-199°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 8.36 (d, ³J = 9Hz, 2H, *m*-CH (Ph)), 7.98 (s, 1H, N-CH-N), 7.58 (d, ³J = 8.9Hz, 2H, *o*-CH (Ph)), 7.37 (s, 1H, N-CH=C), 7.26 (s, 1H, N-CH=C).

MS (ESI) m/z, (%): 190.2, (100) [C₉H₇N₃O₂+H⁺].

N-(2,6-diisopropylphényl) imidazole **3**^{12,24}

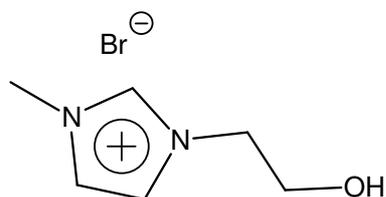


Dans un ballon monocol, du thiophosgène (0.79 mL, 10.5 mmol) est mélangé à de l'eau (20 mL) puis de la 2,6-diisopropylaniline (2 mL, 10 mmol) est ajoutée lentement. Le milieu est laissé 2 heures sous agitation à température ambiante. Le produit est ensuite extrait avec du chloroforme (2 x 30 mL), puis la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant évaporé. Le produit est ensuite repris dans de l'éthanol (15 mL) et du 2-aminoéthyl diéthylacétal (1.3 mL, 9 mmol) est ajouté. Le milieu est alors chauffé à reflux de l'éthanol pendant 30 min. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu repris dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (10%, 15 mL). Le milieu est chauffé à 100°C pendant une heure puis refroidi à 0°C. La suspension obtenue est filtrée et lavée avec de l'eau (2 x 5 mL). Le résidu est repris dans du dichlorométhane (5 mL), séché (MgSO₄), filtré puis précipité dans du pentane (50 mL). Le solide est séché sous vide, pesé et mis à reflux pendant 30 min dans 4 fois sa masse d'une solution d'acide nitrique (20%). Le milieu est ensuite refroidi à 0°C et amené à pH basique par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium (5N). Le produit qui a précipité est dissous dans du chloroforme et la phase organique est lavée à l'eau, séchée (MgSO₄), filtrée puis concentrée sous vide pour donner un solide blanc crème (1.35 g, 59%).

Mp : 120-122°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 7.44 (s, 1H, N-CH-N), 7.39 (t, ³J = 7.3Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.22 (d, ³J = 7.3Hz, 3H, (DIPP)N-CH=C ; *m*-CH (DIPP)), 6.96 (s, 2H, CH (DIPP)), 6.91 (s, 1H, N-CH=C), 2.36 (h, ³J = 6.9Hz, 2H, CH-(CH₃)₂), 1.09 (d, ³J = 6.9Hz, 12H, CH-(CH₃)₂).

MS (DCI, NH₃) m/z, (%): 229.3, (100) [C₁₅H₂₀N₂+H⁺]; 246.3, (37) [C₁₅H₂₀N₂+NH₄⁺].

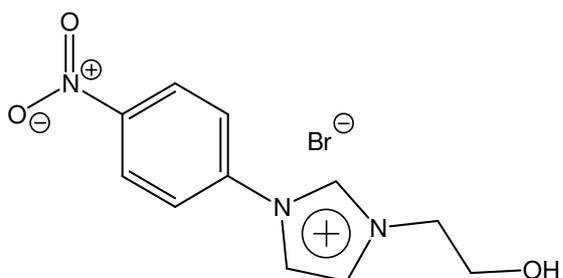
Bromure de 1-(β -hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium 4²⁵

Dans un ballon monocol, du 2-bromoéthanol (3.0 mL, 42.3 mmol) est ajouté à une solution de méthylimidazole (3 mL, 37.6 mmol) dans du toluène (100 mL). Le mélange est agité au reflux du toluène pendant 15 heures, durant lesquelles le produit précipite. La suspension est refroidie à température ambiante avant d'être filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du toluène (2 x 15 mL) puis séché sous vide pour conduire à un solide blanc hygroscopique (7.74 g, 99%).

Mp: 83-87°C.

RMN ¹H (200 MHz, CD₃OD, 20°C): δ 8.99 (s, 1H, N-CH-N), 7.67 (t, ^{3,4}J = 1.7Hz, 1H, N-CH=C), 7.61 (t, ^{3,4}J = 1.5Hz, 1H, N-CH=C), 4.33 (t, ³J = 4.9Hz, 2H, N-CH₂), 3.96 (s, 3H, CH₃), 3.88 (t, ³J = 4.9Hz, 2H, CH₂-O).

MS (ESI) m/z, (%): 127.2, (100) [C₆H₁₁N₂O⁺]; 80.9, (100) [Br⁻].

Bromure de 1-(β -hydroxyéthyl)-3-(*p*-nitrophényl) imidazolium 5

Dans un ballon monocol, du 2-bromoéthanol (2.1 mL, 29.0 mmol) est ajouté à une solution de **2** (4.92 g, 26.4 mmol) dans du toluène (75 mL). Le mélange est agité au reflux du toluène pendant 18 heures, durant lesquelles le produit précipite. La suspension est refroidie à température ambiante avant d'être filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du toluène (2 x 15 mL), du dichlorométhane (2 x 10 mL) puis séché sous vide pour conduire à un solide blanc (3.22 g, 66%).

Mp: 189-191°C. C₁₁H₁₂BrN₃O₃ (314.14) Calcd : C 42.06, H 3.85, N 13.38%.

Exp : C 41.98, H 3.43, N 13.40%.

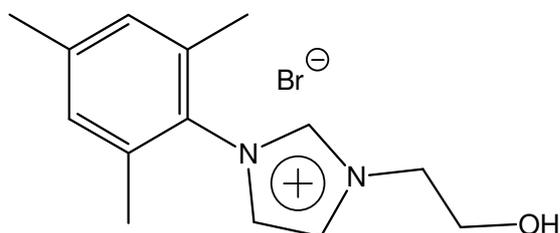
RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, 20°C): δ 10.20 (t, ⁴J = 1.5Hz, 1H, N-CH-N), 8.53 (t, ^{3,4}J = 1.9Hz, 1H, N-CH=C), 8.48 (d, ^{3,4}J = 9.2Hz, 2H, *m*-CH (Ph)), 8.19 (d, ³J = 9.2Hz, 2H, *p*-CH

(Ph)), 8.13 (t, $^3J = 1.7\text{Hz}$, 1H, N-CH=C), 4.39 (t, $^3J = 5.1\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 3.86 (t, $^3J = 5.1\text{Hz}$, 2H, CH₂-O).

RMN ¹³C (125.8 MHz, DMSO-*d*₆, 20°C): δ 147.91 (s, O₂N-C), 139.73 (s, N-C), 136.91 (s, N-CH-N), 125.97 (s, *m*-CH (PPh₂)), 123.43 (s, *o*-CH (PPh₂)), 124.66 (s, =CH-NAlk), 121.28 (s, ArN-CH=), 59.55 (s, CH₂-O), 52.88 (s, N-CH₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 234.2, (100) [C₁₁H₁₂N₃O₃⁺]; 81.0, (100) [Br⁻].

Bromure de 1-(β-hydroxyéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 6a¹³



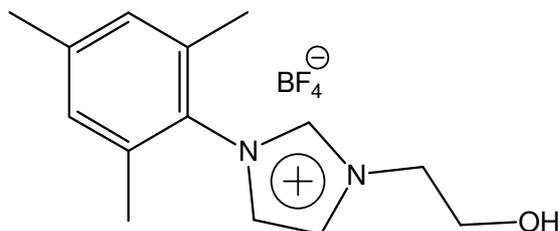
Dans un ballon monocol, du 2-bromoéthanol (1.6 mL, 22.5 mmol) est ajouté à une solution de **1** (2.84 g, 15.0 mmol) dans du toluène (50 mL). Le mélange est agité au reflux du toluène pendant 18 heures, durant lesquelles le produit précipite. La suspension est refroidie à température ambiante avant d'être filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du toluène (2 x 15 mL) puis séché sous vide pour conduire à un solide blanc hygroscopique (7.4 g, 90%).

Mp: 165-166°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 9.64 (s, 1H, N-CH-N), 7.97 (t, $^3,4J = 1.5\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=C), 7.16 (t, $^3,4J = 1.5\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=C), 6.99 (s, 2H, CH (Mes)), 4.85 (t, $^3J = 4.9\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 4.03 (t, $^3J = 4.8\text{Hz}$, 2H, CH₂-O), 3.54 (br, ¹H, OH), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.07 (s, 6H, *o*-CH₃).

MS (ESI) *m/z*, (%): 231.2, (100) [C₁₄H₁₉N₂O⁺]; 81.1, (100) [Br⁻].

Tétrafluoroborate de 1-(β-hydroxyéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 6b



Dans un ballon, du tétrafluoroborate de sodium (7.05 g, 64.26 mmol) est ajouté à une solution biphasique CH₂Cl₂:H₂O (1:2, 60 mL) de **6a**

(4.0 g, 12.85 mmol). Le mélange est agité pendant 3 jours à température ambiante, puis les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (5 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées avec de l'eau (10 mL) puis séchées (MgSO₄). Le solvant est évaporé pour conduire à une cire orangée (3.95 g, 97%).

Mp: 81-82°C. C₁₄H₁₉BF₄N₂O (318.12) Calcd : C 52.86, H 6.02, N 8.81%.

Exp : C 52.82, H 5.76, N 8.63%.

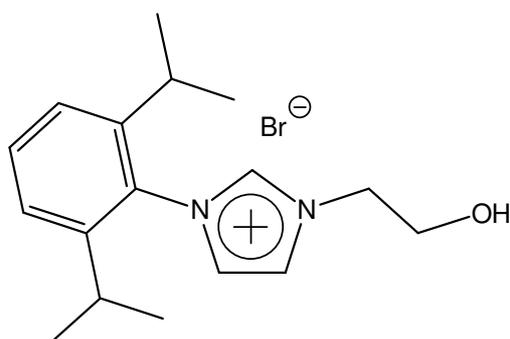
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 8.70 (t, ⁴J = 1.6Hz, 1H, N-CH-N), 7.78 (t, ^{3,4}J = 1.6Hz, 1H, MesN-CH=C), 7.19 (t, ^{3,4}J = 1.6Hz, 1H, AlkN-CH=C), 7.01 (s, 2H, CH (Mes)), 4.51 (t, ³J = 4.8Hz, 2H, N-CH₂), 3.96 (t, ³J = 4.8Hz, 2H, CH₂-O), 3.06 (br, 1H, OH), 2.34 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.03 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 141.24 (s, *p*-C (Mes)), 136.85 (s, N-CH-N), 134.46 (s, *o*-C (Mes)), 130.68 (s, N-C (Mes)), 129.77 (s, CH (Mes)), 123.95 (s, MesN-CH=), 123.28 (s, AlkN-CH=), 60.46 (s, CH₂-OH), 52.37 (s, N-CH₂), 21.09 (s, *p*-CH₃), 17.15 (s, *o*-CH₃).

RMN ¹⁹F (188 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -74.79 (BF₄).

MS (ESI) m/z, (%): 232, (100) [C₁₄H₁₉N₂O⁺]; 87, (100) [BF₄⁻].

Bromure de 1-(β-hydroxyéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazolium 7



Dans un ballon monocol, du 2-bromoéthanol (71 μL, 1 mmol) est ajouté à une solution de **3** (190 mg, 0.83 mmol) dans du toluène (4 mL). Le mélange est agité au reflux du toluène pendant 20 heures, durant lesquelles se forme une huile jaune orangée. La suspension est refroidie et le toluène évaporé. Le résidu est repris dans du dichlorométhane (5 mL), précipité par ajout d'éther diéthylique (150 mL), filtré et séché sous vide. On obtient un solide jaune pale hygroscopique (225 mg, 77%).

Mp: 169-170°C. C₁₇H₂₅BrN₂O (353.31) Calcd : C 57.79, H 7.13, N 7.93%.

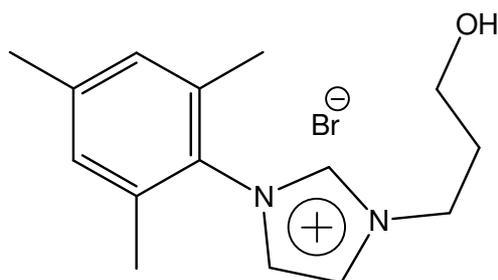
Exp : C 57.54, H 6.90, N 7.79%.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 9.50 (s, 1H, N-CH-N), 8.19 (s, 1H, (DIPP)N-CH=C), 7.38 (t, $^3\text{J} = 7.9\text{Hz}$, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.15 (d, $^3\text{J} = 7.9\text{Hz}$, 2H, *m*-CH (DIPP)), 7.09 (s, 1H, AlkN-CH=C), 4.73 (t, $^3\text{J} = 4.8\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 3.96 (br, 1H, OH), 3.84 (t, $^3\text{J} = 4.8\text{Hz}$, 2H, CH₂-OH), 2.15 (h, $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 2H, CH-(CH₃)₂), 1.02 (d, $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 12H, CH-(CH₃)₂), 0.99 (d, $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 12H, CH-(CH₃)₂).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 145.35 (s, *o*-C (DIPP)), 137.63 (s, N-CH-N), 131.75 (s, *p*-CH (DIPP)), 130.00 (s, N-C (DIPP)), 124.50 (s, *m*-CH (DIPP)), 124.31 (s, (DIPP)N-CH=), 123.73 (s, AlkN-CH=), 60.17 (s, CH₂-OH), 52.01 (s, CH₂-N), 28.43 (s, CH-(CH₃)₂), 24.33; 24.00 (s, CH-(CH₃)₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 273.15, (100) [$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}^+$]; 79, (100) [Br^-].

Bromure de 1-(γ -hydroxy-*n*-propyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium **8**¹³



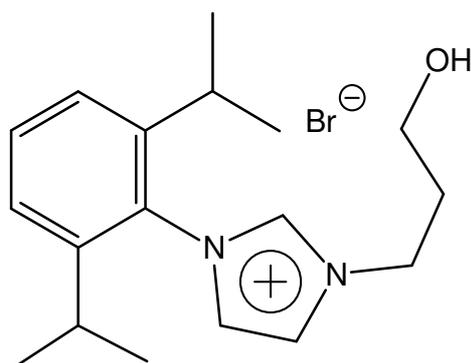
Dans un ballon monocol, du 3-bromo-1-propanol (2.2 mL, 24.0 mmol) est ajouté à une solution de **1** (3.72 g, 20.0 mmol) dans du toluène (60 mL). Le milieu est agité au reflux du toluène pendant 15 heures, durant lesquelles le produit précipite. La suspension est refroidie à température ambiante puis filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du toluène (2 x 15 mL) puis séché sous vide pour conduire à un solide blanc hygroscopique (4.47 g, 69%).

Mp: 154-155°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 9.64 (s, 1H, N-CH-N), 7.97 (t, $^3,4\text{J} = 1.5\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=C), 7.16 (t, $^3,4\text{J} = 1.5\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=C), 6.99 (s, 2H, CH (Mes)), 4.85 (t, $^3\text{J} = 4.9\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 4.03 (t, $^3\text{J} = 4.8\text{Hz}$, 2H, CH₂-O), 3.54 (br, 1H, OH), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.21 (q, $^3\text{J} = 5.7\text{Hz}$, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.07 (s, 6H, *o*-CH₃).

MS (ESI) *m/z*, (%): 242.15, (100) [$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}^+$]; 79, (100) [Br^-].

Bromure de 1-(γ -hydroxy-*n*-propyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazolium 2



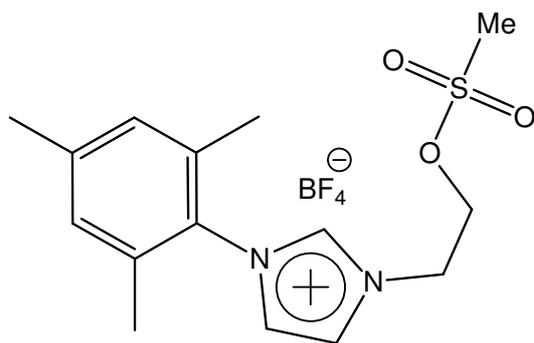
Dans un ballon monocol, du 3-Bromo-1-propanol (1.82 mL, 20.1 mmol) est ajouté à une solution de **3** (3.83 g, 16.8 mmol) dans du toluène (70 mL). Le milieu est agité au reflux du toluène pendant 20 heures, durant lesquelles une huile orangée se forme. Le solvant est évaporé, le résidu est repris dans du dichlorométhane (5 mL), et précipité par ajout d'éther diéthylique (150 mL). Le milieu est filtré puis séché sous vide pour donner un solide jaune pale hygroscopique (5.1 g, 83%).

Mp: 167-168°C. C₁₈H₂₇BrN₂O (367.31) Calcd : C 58.86, H 7.41, N 7.63%.
Exp : C 58.76, H 7.42, N 7.48%.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 9.86 (s, 1H, N-CH-N), 8.24 (s, 1H, (DIPP)N-CH=C), 7.31 (t, ³J = 8.1Hz, 1H, *p*-CH), 7.07 (d, ³J = 7.8Hz, 2H, *m*-CH), 7.05 (s, 1H, AlkN-CH=C), 4.58 (t, ³J = 5.1Hz, 2H, N-CH₂), 3.39 (t, ³J = 4.9Hz, 2H, CH₂-O), 2.04 (m, ³J = 6.6Hz, 2H, CH-(CH₃)₂), 1.99 (m, ³J = 5Hz, 2H, N-CH₂-CH₂), 0.96 (d, ³J = 6.6Hz, 6H, CH-(CH₃)₂), 0.92 (d, ³J = 6.6Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 145.15 (s, *o*-C (DIPP)), 137.61 (s, N-CH-N), 131.64 (s, *p*-CH (DIPP)), 129.96 (s, C-N (DIPP)), 124.39 (s, *m*-CH), 124.31 (s, (DIPP)N-CH=), 124.07 (s, AlkN-CH=), 57.15 (s, CH₂-OH), 47.21 (s, N-CH₂), 33.14 (s, N-CH₂-CH₂), 28.41 (s, CH-(CH₃)), 24.27; 23.90 (s, CH-(CH₃)₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 287.25, (100) [C₁₈H₂₇N₂O⁺]; 79, (100) [Br⁻].

Tétrafluoroborate de 1-(β -éthylmésylate)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 10

Dans un ballon monocol, de la triéthylamine (1 mL, 6.84 mmol) est ajoutée à une solution de **6b** (1.45 g, 4.56 mmol) dans du dichlorométhane à 0°C (20 mL). Le milieu est agité à 0°C pendant 15 min, puis le chlorure de méthanesulfonate (0.53 mL, 6.84 mmol) est lentement ajouté. Le milieu est ramené à température ambiante puis agité pendant 3 heures. Le mélange est concentré (*ca.* 5 mL), de l'eau (10 mL) est ajoutée et le milieu laissé sous agitation pendant 12 heures. Les deux phases sont séparées et la phase aqueuse extraite avec du dichlorométhane (5 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau (5 mL), séchées (MgSO₄), filtrées et le solvant est évaporé sous vide pour donner une cire marron (1.6 g, 89%).

Mp: 42-44°C. C₁₅H₂₁BF₄N₂O₃S (396.21) Calcd : C 45.47, H 5.34, N 7.07%.

Exp : C 45.36, H 4.95, N 6.84%.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 8.73 (s, 1H, N-CH-N), 7.85 (s, 1H, MesN-CH=C), 7.22 (s, 1H, AlkN-CH=C), 7.02 (s, 2H, CH (Mes)), 4.82 (t, ³J = 4.3Hz, 2H, N-CH₂), 4.71 (t, ³J = 4.3Hz, 2H, CH₂-O), 3.07 (s, 3H, CH₃-SO₂-), 2.35 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.06 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 141.35 (s, *p*-C (Mes)), 137.23 (s, N-CH-N), 134.56 (s, *o*-C (Mes)), 130.56 (s, N-C (Mes)), 129.80 (s, CH (Mes)), 124.17 (s, AlkN-CH=), 123.63 (s, MesN-CH=), 68.09 (s, CH₂-O), 49.45 (s, N-CH₂), 37.34 (s, CH₃-SO₂-), 21.12 (s, *p*-CH₃), 17.18 (s, *o*-CH₃).

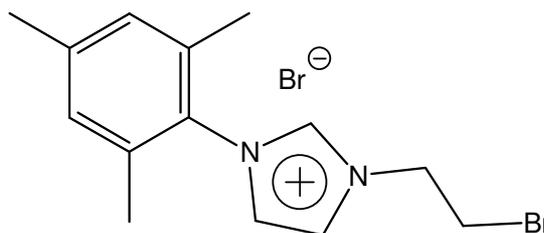
RMN ¹⁹F (188 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -74.22 (BF₄).

MS (ESI) *m/z*, (%): 309.6, (100) [C₁₅H₂₁N₂O₃S⁺]; 87, (100) [BF₄⁻].

Procédure générale pour les bromures de 1-bromoalkyl-3-arylimidazolium 11-14

Dans un ballon monocol, du tribromure de phosphore (PBr₃) est lentement ajouté à une solution de bromure de 1-hydroxyalkyl-3-arylimidazolium dans du dichlorométhane à 0°C. Le milieu est agité pendant 20 heures en laissant revenir à température ambiante. La quantité de solvant est doublée avant de stopper la réaction. Le milieu est lavé avec une solution de NaHCO₃ aqueuse saturée à 0°C, séché (MgSO₄), filtré et le solvant évaporé sous vide pour conduire à des produits très hygroscopiques.

Bromure de 1-(β -bromoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 11³



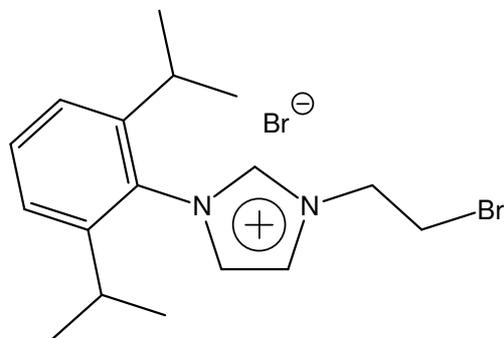
PBr_3 (2.3 mL, 26 mmol), **6a** (6.3 g, 20 mmol), CH_2Cl_2 (200 mL). Solution aqueuse saturée en NaHCO_3 (50 + 10 mL). On obtient un solide blanc (6.37 g, 84%).

Mp: 77-80°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 10.09 (t, $^4\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 8.31 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=C), 7.17 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=C), 7.00 (s, 2H, CH (Mes)), 5.23 (t, $^3\text{J} = 5.4\text{Hz}$, 2H, N- CH_2), 4.03 (t, $^3\text{J} = 5.5\text{Hz}$, 2H, CH_2 -Br), 2.33 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.07 (s, 6H, *o*- CH_3).

MS (ESI) *m/z*, (%): 293.2, (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrN}_2^+$]; 81.1, (100) [Br^-].

Bromure de 1-(β -bromoéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazolium 12



PBr_3 (0.83 mL, 8.80 mmol), **7** (2.59 g, 7.33 mmol), CH_2Cl_2 (70 mL). Solution aqueuse saturée en NaHCO_3 (35+10 mL). On obtient un solide blanc (2.38 g, 78%).

Mp: 73-75°C. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2$ (416.2) Calcd : C 49.06, H 5.81, N 6.73%.

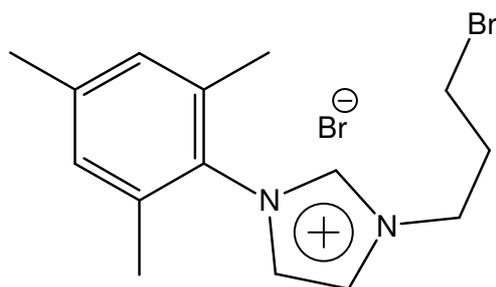
Exp : C 48.71, H 6.11, N 6.43%.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 10.07 (t, $^4\text{J} = 1.6\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 8.67 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.6\text{Hz}$, 1H, (DIPP)N-CH=C), 7.44 (t, $^{3,4}\text{J} = 7.9\text{Hz}$, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.20 (d, $^3\text{J} = 7.9\text{Hz}$, 2H, *m*-CH (DIPP)), 7.13 (t, $^3\text{J} = 1.6\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=C), 5.15 (t, $^3\text{J} = 5.4\text{Hz}$, 2H, N- CH_2), 3.96 (t, $^3\text{J} = 5.4\text{Hz}$, 2H, CH_2 -Br), 2.23 (h, $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 2H, $\underline{\text{CH}}$ - $(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (d, $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 6H, CH - $(\underline{\text{CH}_3})_2$), 1.05 (d, $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 6H, CH - $(\underline{\text{CH}_3})_2$).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 145.35 (s, *o*-C (DIPP)), 138.21 (s, N-CH-N), 131.85 (s, *p*-CH (DIPP)), 129.98 (s, N-C (DIPP)), 124.57 (s, *m*-CH (DIPP)), 124.39 (s, (DIPP)N-CH=), 123.94 (s, AlkN-CH=), 50.73 (s, CH_2 -N), 32.00 (s, CH_2 -Br), 28.50 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.47; 24.00 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

MS (ESI) *m/z*, (%): 335, (100) [$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{BrN}_2^+$]; 79, (100) [Br^-].

Bromure de 1-(γ -bromo-*n*-propyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium 13



PBr_3 (1.1 mL, 11.5 mmol), **8** (3.26 g, 10 mmol), CH_2Cl_2 (80 mL). Solution aqueuse saturée en NaHCO_3 (25+10 mL). On obtient un solide jaune pâle (3.37g, 87%). Des cristaux incolores ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de dichlorométhane.

Mp: 148-149°C. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$ (388.13) Calcd : C 46.42, H 5.19, N 7.22%.

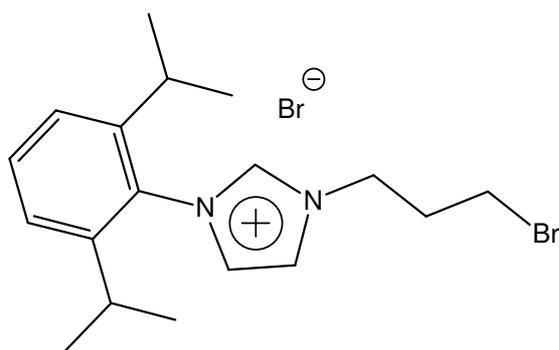
Exp : C 46.30, H 4.92, N 7.11%.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 10.23 (s, 1H, N-CH-N), 8.23 (s, 1H, MesN-CH=C), 7.23 (s, 1H, AlkN-CH=C), 6.95 (s, 2H, CH (Mes)), 4.86 (t, $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 2H, N- CH_2), 3.48 (t, $^3\text{J} = 6.3\text{Hz}$, 2H, CH_2 -Br), 2.63 (quint., $^3\text{J} = 5.2\text{Hz}$, 2H, N- CH_2 - CH_2), 2.29 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.02 (s, 6H, *o*- CH_3).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 141.28 (s, *p*-C (Mes)), 137.78 (s, N-CH-N), 134.10 (s, *o*-C (Mes)), 130.62 (s, N-C (Mes)), 129.85 (s, CH (Mes)), 124.04 (s, AlkN-CH=), 123.39 (s, MesN-CH=), 48.79 (s, N- CH_2), 33.01 (s, N- CH_2 - CH_2), 29.13 (s, CH_2 -Br), 21.11 (s, *p*- CH_3), 17.72 (s, *o*- CH_3).

MS (ESI) *m/z*, (%): 399, (100) [$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BrN}_2^+$]; 79-81, (100) [Br^-].

Bromure de 1-(γ -bromo-*n*-propyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)imidazolium 14



PBr₃ (0.62 mL, 5.49 mmol), **9** (2.02 g, 6.58 mmol), CH₂Cl₂ (75 mL). Solution aqueuse saturée en NaHCO₃ (25+20 mL). On obtient un solide jaune pâle (2.19 g, 92%).

Mp: 67-69°C. C₁₈H₂₆Br₂N₂ (430.23) Calcd : C 50.25, H 6.01, N 6.51%.

Exp : C 49.89, H 6.26, N 6.26%.

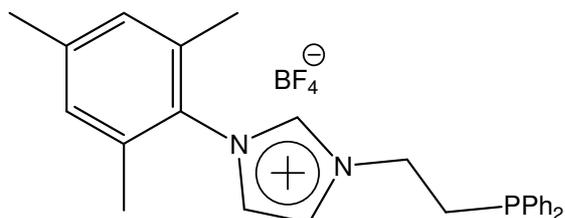
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 10.24 (t, ⁴J = 1.6Hz, 1H, N-CH-N), 8.44 (s, ^{3,4}J = 1.6Hz, 1H, (DIPP)N-CH=C), 7.45 (t, ³J = 7.8Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.21 (d, ³J = 7.8Hz, 2H, *m*-CH (DIPP)), 7.19 (s, ^{3,4}J = 1.6Hz, 1H, AlkN-CH=C), 4.88 (t, ³J = 6.6Hz, 2H, N-CH₂), 3.45 (t, ³J = 6.6Hz, 2H, CH₂-Br), 2.60 (quint., ³J = 6.6Hz, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.19 (h, ³J = 6.8Hz, 4H, CH-(CH₃)₂), 1.11 (d, ³J = 6.8Hz, 6H, CH-(CH₃)₂), 1.05 (d, ³J = 6.8Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 145.23 (s, *o*-C (DIPP)), 137.99 (s, N-CH-N), 131.83 (s, *p*-CH (DIPP)), 130.06 (s, C-N (DIPP)), 124.59 (s, *m*-CH (DIPP)), 124.31 (s, (DIPP)N-CH=), 124.28 (s, AlkCH=), 48.80 (s, N-CH₂), 33.16 (s, CH₂-Br), 28.95 (s, N-CH₂-CH₂), 28.63 (s, CH-(CH₃)₂), 24.41; 24.07 (s, CH-(CH₃)₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 349, (100) [C₁₈H₂₆BrN₂⁺]; 79, (100) [Br⁻].

Procédure générale de synthèse des ligands phosphine-imidazolium

Une solution de diphénylphosphidure de potassium, fraîchement préparée par mélange de *tert*-butylalcoolate de potassium (^tBuOK) et de diphénylphosphine (HPh₂) dans du DMSO, est ajoutée à une solution de bromure de 1-bromoalkyl-3-arylimidazolium dans du DMSO. Le mélange est alors agité pendant quelques heures à température ambiante. Le solvant est évaporé en chauffant sous vide, le résidu est repris dans du dichlorométhane avant d'être filtré. De l'éther éthylique est ajouté et le précipité obtenu est filtré pour donner un produit légèrement hygroscopique et sensible à l'air.

Tétrafluoroborate de 1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium 15**Méthode A:**

^tBuOK (460 mg, 4.1 mmol), HPPPh₂ (0.75 mL, 4.3 mmol) dans 5 mL de DMSO. Solution de **10** (1.55 g, 3.9 mmol) dans 3 mL de DMSO. Temps de réaction : 2 heures à température ambiante. CH₂Cl₂ (10 mL) concentré à 3 mL environ, éther diéthylique (40 mL). On obtient un solide blanc (1.42 g, 75%).

La RMN ¹H révèle un mélange de contre-ions (MeSO₃⁻[δ 2.61, s]/BF₄⁻).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 9.34 (s, 1H, N-CH-N), 7.57 (s, 1H, MesN-CH=C), 7.46 (m, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.35 (m, 6H, *m,p*-CH (PPh₂)), 7.10 (s, 1H, AlkN-CH=C), 6.99 (s, 2H, CH (Mes)), 4.64 (t, ³J = 6.9Hz, 2H, N-CH₂), 2.80 (t, ³J = 6.9Hz, 2H, CH₂-P), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.03 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ¹⁹F (188 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -74.70 (BF₄⁻).

RMN ³¹P (101 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -20.08 (s, PPh₂).

Méthode B:

Du tétrafluoroborate de sodium (530 mg, 4.75 mmol) est ajouté à une solution biphasique CH₂Cl₂:H₂O (1:3, 12 mL) de **16** (460 mg, 0.95 mmol). Le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante puis les deux phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (5 mL), les phases organiques sont rassemblées et lavées avec de l'eau (2 mL). La solution est séchée (MgSO₄), filtrée et concentrée à 2 mL environ. Le produit est alors précipité par ajout d'éther diéthylique (40 mL), filtré et séché sous vide. Rendement : 410 mg (88%). Des cristaux incolores sont obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de produit dans du dichlorométhane en atmosphère inerte.

Mp: 109-110°C. C₂₆H₂₈BF₄N₂P (486.3) Calcd : C 64.22, H 5.80, N 5.76%.

Exp : C 63.73, H 6.28, N 5.29%.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 8.82 (t, ⁴J = 1.8Hz, 1H, N-CH-N), 7.61 (t, ^{3,4}J = 1.8Hz, 1H, MesN-CH=C), 7.44 (m, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.36 (m, 6H, *m,p*-CH (PPh₂)), 7.15 (t, ^{3,4}J = 1.8Hz, 1H, AlkN-CH=C), 7.01 (s, 2H, CH (Mes)), 4.55 (d of t, ³J_{H-P} = 10.7Hz - ³J = 7.2Hz, 2H, N-CH₂), 2.77 (t, ³J = 7.1Hz, 2H, CH₂-P), 2.35 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.03 (s, 6H, *o*-CH₃).

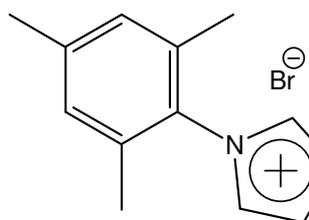
RMN $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 141.37 (s, *p*-C (Mes)), 136.82 (s, N-CH-N), 134.44 (s, *o*-C (Mes)), 132.77 (s, *o*-CH (PPh₂)), 130.56 (s, N-C (Mes)), 129.79 (s, CH (Mes)), 129.44 (s, *p*-CH (PPh₂)), 128.98 (s, *m*-CH (PPh₂)), 123.44 (s, AlkN-CH=), 123.43 (s, MesN-CH=), 48.09 (s, N-CH₂), 29.11 (s, CH₂-P), 21.13 (s, *p*-CH₃), 17.31 (s, *o*-CH₃).

RMN ^{19}F (188 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ -74.69 (BF₄).

RMN ^{31}P (202.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ -23.52 (s, PPh₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 399.6, (100) [C₂₆H₂₈N₂P⁺]; 87, (100) [BF₄⁻].

Bromure de 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 16^{3,4,6}



^tBuOK (295 mg, 2.63 mmol), HPPH₂ (0.48 mL, 2.75 mmol) dans 7 mL de DMSO. Solution de **11** (935 mg, 2.5 mmol) dans 7 mL de DMSO. Temps de réaction : 2 heures à température ambiante. CH₂Cl₂ (10 mL), éther diéthylique (100 mL). On obtient un solide blanc (1.15 g, 96%).

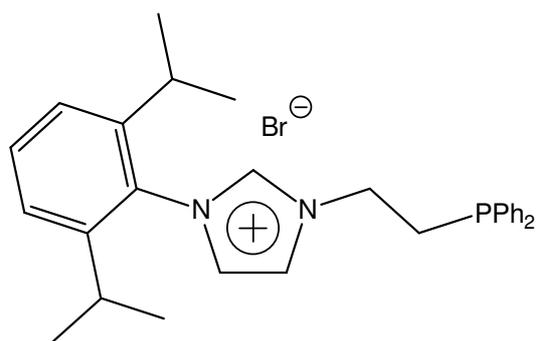
Le produit a été cristallisé par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de dichlorométhane en atmosphère inerte.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 10.41 (t, $^4\text{J} = 1.4\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 7.66 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=C), 7.46 (m, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.36 (m, 6H, *m,p*-CH (PPh₂)), 7.10 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.8\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=C), 7.02 (s, 2H, CH (Mes)), 4.86 (d of t, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 11.9\text{Hz}$ - $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 2.93 (t, $^3\text{J} = 6.9\text{Hz}$, 2H, CH₂-P), 2.36 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.08 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ^{31}P (202.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ -23.29 (s, PPh₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 399.4, (100) [C₂₆H₂₈N₂P⁺]; 80.9, (100) [Br⁻].

Bromure de 1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazolium 17⁴



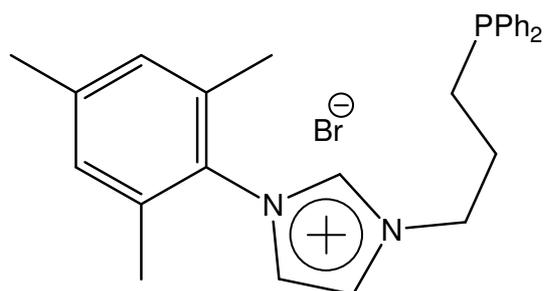
^tBuOK (337 mg, 3.00 mmol), HPPH₂ (0.54 mL, 3.15 mmol) dans 8 mL de DMSO. Solution de **12** (1.19 g, 2.86 mmol) dans 8 mL de DMSO. Temps de réaction : 2 heures à température ambiante. CH₂Cl₂ (10 mL), éther diéthylique (100 mL). On obtient un solide blanc (1.37 g, 92%).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 10.20 (s, 1H, N-CH-N), 7.85 (s, 1H, (DIPP)N-CH=C), 7.46 (t, ³J = 7.8Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.39 (m, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.30 (m, 6H, *m,p*-CH (PPh₂)), 7.23 (d, ³J = 8Hz, 2H, *m*-CH (DIPP)), 7.07 (s, 1H, AlkN-CH=C), 4.84 (d of t, ³J_{H-P} = 12.4Hz - ³J = 6.8Hz, 2H, N-CH₂), 2.84 (t, ³J = 6.8Hz, 2H, CH₂-P), 2.25 (h, ³J = 6.8Hz, 2H, CH-(CH₃)₂), 1.17 (d, ³J = 6.6Hz, 6H, CH-(CH₃)₂), 1.07 (d, ³J = 6.9Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

RMN ³¹P (81 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -20.77 (s, CH₂-PPh₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 441.5, (100) [C₂₉H₃₄N₂P⁺]; 80.8, (100) [Br⁻].

Bromure de 1-(γ -diphénylphosphinopropyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 18



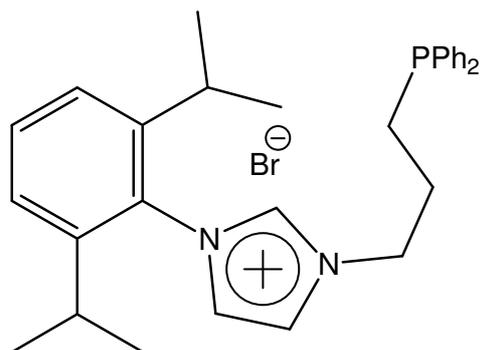
^tBuOK (152 mg, 1.35 mmol), HPPH₂ (0.25 mL, 1.42 mmol) dans 3 mL de DMSO. Solution de **13** (500 mg, 1.29 mmol) dans 2 mL de DMSO. Temps de réaction : 15 heures à température ambiante. CH₂Cl₂ (10 mL) concentré à 2 mL, éther diéthylique (40 mL). On obtient un solide blanc (500 mg, 79%).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 10.35 (t, ⁴J = 1.7Hz, 1H, N-CH-N), 7.75 (t, ^{3,4}J = 1.8Hz, 1H, MesN-CH=C), 7.36 (m, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.28 (m, 6H, *m,p*-CH (PPh₂)), 7.16 (t, ³J = 1.7Hz, 1H, AlkN-CH=C), 6.92 (s, 2H, CH (Mes)), 4.76 (d of t, ⁴J_{H-P} = 25.6Hz - ³J = 6.5Hz,

2H, N-CH₂), 2.97 (d of t, ²J_{H-P}= 23Hz - ³J= 6.5Hz, 2H, CH₂-P), 2.63 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.27 (s, 3H, *p*-CH₃), 1.98 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ³¹P (81 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -14.1 (s, PPh₂).

Bromure de 1-(γ-diphénylphosphinopropyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazolium 19^{4a}



^tBuOK (129 mg, 1.15 mmol), HPPH₂ (0.21 mL, 1.20 mmol) dans 4 mL de DMSO. Solution de **14** (470 mg, 1.09 mmol) dans 3 mL de DMSO. Temps de réaction : 16 heures à température ambiante. CH₂Cl₂ (10 mL). Le milieu a été lavé avec de l'eau dégazée (2 x 15 mL), séché (MgSO₄), filtré et concentré sous vide. Le résidu a été lavé avec de l'éther diéthylique (10 mL). On obtient un solide blanc (382 mg, 65%).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 10.74 (t, ^{3,4}J = 1.6 Hz, 1H, N-CH-N), 7.70 (t, ^{3,4}J = 1.6 Hz, 1H, (DIPP)N-CH=C), 7.59 (t, ³J = 7.8Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.43-7.53 (m, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.31-7.425 (m, 8H, *m,p*-CH (PPh₂), *m*-CH (DIPP)), 7.22 (t, ^{3,4}J= 1.6Hz, 1H, AlkN-CH=C), 4.92 (t, ³J= 6.5Hz, 2H, N-CH₂), 2.30 (h, ³J = 6.8Hz, 2H, CH-(CH₃)₂), 2.05-2.24 (m, 4H, CH₂-CH₂-P), 1.17 (d, ³J = 6.8Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

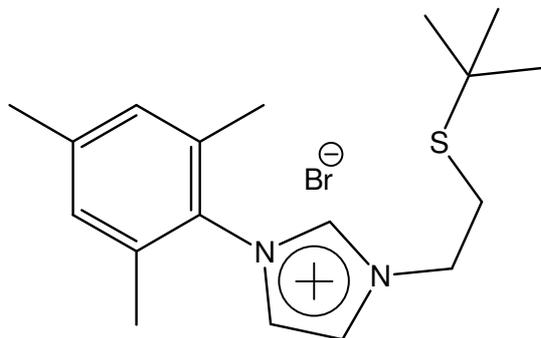
RMN ³¹P (81 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -14.1 (s, PPh₂).

MS (ESI) *m/z*, (%): 455.8, (100) [C₃₀H₃₆N₂P⁺].

Procédure générale de synthèse des ligands thioéther-imidazolium

Un alkylthiolate de lithium est ajouté à une solution de bromure de 1-bromoalkyl-3-arylimidazolium dans du dichlorométhane. Le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante. La suspension est ensuite diluée avec du dichlorométhane, le mélange est alors lavé avec de l'eau, séché (MgSO₄), filtré et concentré sous vide.

Bromure de 1-(β -(*tert*-butylthio)-éthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 20



$^t\text{BuSLi}$ (169 mg, 1.77 mmol), **11** (610 mg, 1.63 mmol), CH_2Cl_2 (10 + 20 mL), eau (10 + 5 mL). On obtient un solide blanc très hygroscopique (535 mg, 87%). Des cristaux incolores sont obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de produit dans du dichlorométhane.

Mp: 88-92°C. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{S}$ (383.42) Calcd : C 56.38, H 7.10, N 7.31%.
Exp : C 54.62, H 7.12, N 6.91%.

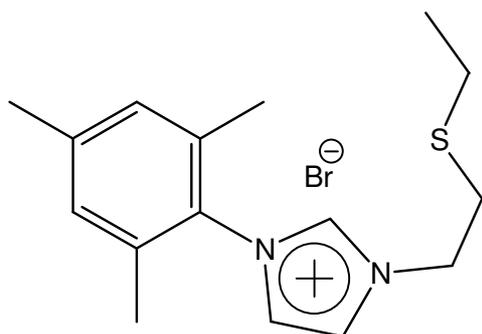
RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 10.03 (t, $^4\text{J} = 1.6\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 8.13 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.5\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=C), 7.19 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.6\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=C), 6.97 (s, 2H, CH (Mes)), 4.89 (t, $^3\text{J} = 6.0\text{Hz}$, 2H, N- CH_2), 3.17 (t, $^3\text{J} = 6.1\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-S-}^t\text{Bu}$), 2.31 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.06 (s, 6H, *o*- CH_3), 1.27 (s, 9H, S- ^tBu).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 141.26 (s, *p*-C (Mes)), 137.77 (s, N-CH-N), 134.31 (s, *o*-C (Mes)), 130.66 (s, N-C (Mes)), 129.81 (s, CH (Mes)), 124.13 (s, AlkN-CH=), 122.74 (s, MesN-CH=), 50.33 (s, N- CH_2), 43.33 (s, S-C), 31.00 (s, S-C(CH_3)₃), 29.32 (s, $\text{CH}_2\text{-S}$), 21.11 (s, *p*- CH_3 (Mes)), 17.66 (s, *o*- CH_3 (Mes)).

HRMS (ESI) *m/z*, Calcd : 303.189496; Exp : 303.190467.

MS (ESI) *m/z*, (%): 303.35, (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{S}^+$]; 79, (100) [Br^-].

Bromure de 1-(β -(éthylthio)-éthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium 21



EtSLi (246 mg, 3.61 mmol), **11** (1.125 g, 3.01 mmol), CH_2Cl_2 (20 + 20 mL), eau (2 x 20 mL). On obtient un solide blanc (1.07g, 95%). Le

produit a été cristallisé par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de produit dans du dichlorométhane.

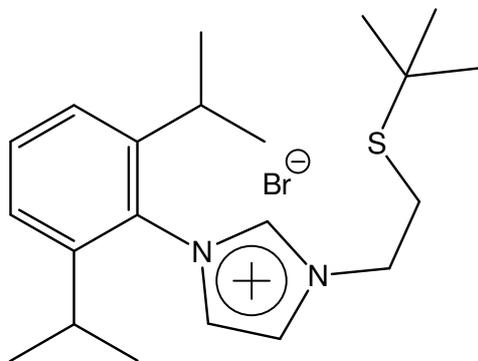
Mp: 117°C. C₁₆H₂₃BrN₂S (355.36) Calcd : C 54.08, H 6.52, N 7.88, S 9.02%.
Exp : C 53.96, H 6.51, N 8.00, S 8.68%.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 10.08 (s, 1H, N-CH-N), 8.26 (s, 1H, MesN-CH=C), 7.16 (s, 1H, AlkN-CH=C), 6.94 (s, 2H, CH (Mes)), 4.90 (t, ³J = 6.0Hz, 2H, N-CH₂), 3.09 (t, ³J = 6.1Hz, 2H, CH₂-SEt), 2.62 (q, ³J = 7.4Hz, 2H, S-CH₂-CH₃), 2.29 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.02 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.16 (t, 3H, ³J = 7.4Hz, S-CH₂-CH₃).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 141.11 (s, *p*-C (Mes)), 137.97 (s, N-CH-N), 134.29 (s, *o*-C (Mes)), 130.67 (s, N-C (Mes)), 129.73 (s, CH (Mes)), 123.98 (s, AlkN-CH=), 122.93 (s, MesN-CH=), 48.88 (s, N-CH₂), 32.14 (s, CH₂-SEt), 25.67 (s, S-CH₂-CH₃), 21.07 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.61 (s, *o*-CH₃ (Mes)), 14.61 (s, S-CH₂-CH₃).

MS (ESI) m/z, (%): 275.15, (100) [C₁₆H₂₃N₂S⁺]; 79, (100) [Br⁻].

Bromure de 1-(β-(*tert*-butylthio)-éthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)imidazolium 22



^tBuSLi (118 mg, 1.23 mmol), **12** (410 mg, 0.99 mmol), CH₂Cl₂ (6 + 14 mL), NaOH 10% (4 mL), eau (4 mL). On obtient un solide jaune pâle très hygroscopique (387 mg, 92%).

Mp: 85-90°C. C₂₁H₃₃BrN₂S (425.48) Calcd : C 59.28, H 7.82, N 6.58%.
Exp: C 57.44, H 7.81, N 6.44%.

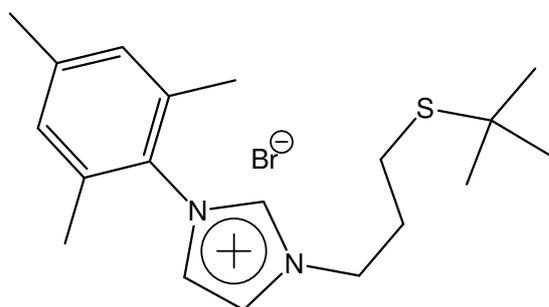
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 9.87 (t, ⁴J = 1.7Hz, 1H, N-CH-N), 8.38 (t, ^{3,4}J = 1.7Hz, 1H, AlkN-CH=), 7.47 (t, ³J = 7.8Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.24 (d, ³J = 7.8Hz, 2H, *m*-CH (DIPP)), 7.16 (t, ^{3,4}J = 1.7Hz, 1H, (DIPP)N-CH=), 4.91 (t, ³J = 5.9Hz, 2H, N-CH₂), 3.16 (t, ³J = 5.9Hz, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.28 (h, ³J = 6.8;6.9Hz, 2H, CH-(CH₃)₂), 1.24 (s, 9H, S-^tBu), 1.15 (d, ³J = 6.9Hz, 6H, CH-(CH₃)₂), 1.09 (d, ³J = 6.8Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 145.42 (s, *o*-C (DIPP)), 137.94 (s, N-CH-N), 131.82 (s, *p*-CH (DIPP)), 130.07 (s, N-C (DIPP)), 124.60 (s, *m*-CH), 124.27 (s, AlkN-CH=), 123.84 (s, (DIPP)N-CH=), 50.10 (s, N-CH₂), 43.13 (s, S-C), 30.99 (s, S-C(CH₃)₃), 29.39 (s, CH₂-S), 28.48 (s, CH-(CH₃)₂), 24.40; 24.21 (s, CH-(CH₃)₂).

HRMS (ESI) *m/z*, Calcd : 345.236446; Exp : 345.236823.

MS (ESI) *m/z*, (%): 345.5, (100) [C₂₁H₃₃N₂S⁺]; 81.0, (100) [Br⁻].

Bromure de 1-(γ -(*tert*-butylthio)-propyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium **23**



$^t\text{BuSLi}$ (130 mg, 1.35 mmol), **13** (390 mg, 1.00 mmol), CH_2Cl_2 (6 + 14 mL), eau (2 x 10 mL). On obtient un produit blanc hygroscopique (290 mg, 73%).

Mp: 134-136°C. C₁₉H₂₉N₂BrS (397.42).

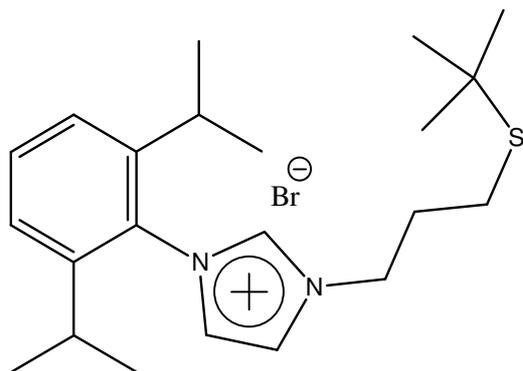
RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 10.28 (t, $^4\text{J} = 1.5\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 7.93 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, N-CH=), 7.24 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, =CH-N), 6.98 (s, 2H, CH (Mes)), 4.81 (t, $^3\text{J} = 6.9\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 2.63 (t, $^3\text{J} = 6.9\text{Hz}$, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.32 (q + s, $^3\text{J} = 6.9\text{Hz}$, 5H, *p*-CH₃ ; N-CH₂-CH₂), 2.06 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.27 (s, 9H, S-^tBu).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 141.27 (s, *p*-C (Mes)), 137.99 (s, N-CH-N), 134.16 (s, *o*-C (Mes)), 130.67 (s, N-C (Mes)), 129.86 (s, CH (Mes)), 123.42 (s, =CH-N), 123.25 (s, =CH-N), 49.37 (s, N-CH₂), 42.69 (s, S-C(CH₃)₃), 30.83 (s, S-C(CH₃)₃), 30.63 (s, N-CH₂-CH₂), 24.66 (s, CH₂-S), 21.10 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.71 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

HRMS (ESI) *m/z*, Calcd : 317.204589; Exp : 317.205146.

MS (ESI) *m/z*, (%): 317.4, (100) [C₁₉H₂₉N₂S⁺]; 81.0, (100) [Br⁻].

Bromure de 1-(γ -(*tert*-butylthio)-propyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)imidazolium 24



t BuSLi (130 mg, 1.35 mmol), **14** (450 mg, 1.05 mmol), CH_2Cl_2 (6 + 14 mL), eau (2x 15 mL). On obtient un solide jaune pâle très hygroscopique (318 mg, 69%).

Mp: 103-104°C. $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{S}$ (439.50).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 9.87 (s, 1H, N-CH-N), 8.14 (t, $^3J = 1.7\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=), 7.39 (t, $^3J = 7.8\text{Hz}$, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.25 (d, $^3J = 7.9\text{Hz}$, 2H, *m*-CH (DIPP)), 7.23 (t, $^3,4J = 1.7\text{Hz}$, 1H, (DIPP)N-CH=), 4.84 (t, $^3J = 6.8\text{Hz}$, 2H, N- CH_2), 2.61 (t, $^3J = 7.1\text{Hz}$, 2H, CH_2 -S- t Bu), 2.30 (quint., $^3J = 6.9$; 7.0Hz, 2H, N- CH_2 - CH_2), 2.25 (h, $^3J = 6.9\text{Hz}$, 2H, CH -(CH_3)₂), 1.26 (s, 9H, S- t Bu), 1.17 (d, $^3J = 6.8\text{Hz}$, 6H, CH-(CH_3)₂), 1.10 (d, $^3J = 6.8\text{Hz}$, 6H, CH-(CH_3)₂).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 145.29 (s, *o*-C (DIPP)), 138.08 (s, N-CH-N), 131.85 (s, *p*-CH (DIPP)), 130.13 (s, N-C (DIPP)), 124.63 (s, *m*-CH), 124.30 (s, AlkN-CH=), 123.75 (s, (DIPP)N-CH=), 49.43 (s, N- CH_2), 42.61 (s, S-C), 30.90 (s, S-C(CH_3)₃), 30.82 (s, N- CH_2 - CH_2), 28.67 (s, CH -(CH_3)₂), 24.59 (s, CH_2 -S), 24.40; 24.19 (s, CH-(CH_3)₂).

HRMS (ESI) *m/z*, Calcd : 359.253029; Exp : 359.252096.

MS (ESI) *m/z*, (%): 359.4, (100) [$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{S}^+$]; 80.8, (100) [Br^-].

II. 5. Références

- J. C. Bayón, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, *Coord. Chem. Rev.* 1999, **193-195**, 73.
- a) L. Routaboul, S. Vincendeau, J.-C. Daran, E. Manoury, *Tetrahedron: Asymmetry* 2005, **16**, 2685. b) R. Malacea, J.-C. Daran, S. B. Duckett, J. P. Dunne, C. Godard, E. Manoury, R. Poli, A. C. Whitwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2006, 3350. c) R. Malacea, E. Manoury, L. Routaboul, J.-C. Daran, R. Poli, J. P. Dunne, A. C. Whitwood, C. Godard, S. B. Duckett, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 1803.
- C. L. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2001, **3**, 1511.
- a) A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, R. P. Tooze, *Chem. Commun.* 2002, 482. b) N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics* 2003, **22**, 4750.
- a) H. Seo, H.-J. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. Uk Son, Y. K. Chung *Organometallics* 2003, **22**, 618. b) A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* 2006, **25**, 6039.
- H. M. Lee, P. L. Chiu, J. Y. Zeng, *Inorg. Chim. Acta* 2004, **357**, 4313.
- W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* 1996, **2**, 1627.
- R. F. Struck, Y. F. Shealy, *J. Med. Chem.* 1966, **9**, 414.
- a) A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis Jr, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* 2001, 135. b) A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis Jr, R. D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 2523.
- J. Pernak, A. Skrzypczak, *Eur. Med. Chem.* 1996, **31**, 901. b) G. Nalecz-Jawecki, E. Grabinska-Sota, P. Narkiewicz, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2003, **54**, 87. c) J. Pernak, A. Arndt, *Pol. Pat.* 183186, 2002. d) E. Urbanik, J. Pernak, A. Skrzypczack, J. Zabielska-Matejuk, *Pol. Pat.* 186744, 2004.
- A. G. Arduengo III., U.S. Pat. 6,177,-575, 2001; *Chem. Abstr.* 2001, **134**, 115958.
- A. L. Johnson, W. Del, U.S. Pat. 3,637,731, 1972; *Chem. Abstr.* 1972, **76**, 113215.
- E. Alcalde, I. Dinarès, S. Rodríguez, C. Garcia de Miguel, *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 1637.
- S. Prühs, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Organometallics* 2004, **23**, 280.
- R. C. Larock *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, New York, 1989: pp. 356.
- F. E. Ziegler, S. I. Klein, U. K. Pati, T.-F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 2730.
- a) R. Levine, W. C. Fernelius, *Chem. Rev.* 1954, **54**, 449. b) R. Lorne, S. A. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, **2**, 317. c) R. K. Haynes, A. G. Katsifis, S. C. Vonwiller, T. W. Hambley, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 5423. d) R. K. Haynes, A. G. Katsifis, *Aust. J. Chem.* 1989, **42**, 1455. e) J. A. Varela, L. Castedo, M. Maestro, J. Mathia, C. Saa, *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 5203.
- a) D. S. Tarbell, W. E. Lovett, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, 2259. b) M. Zaidlewicz, J. V. B. Kanth, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 6697.
- a) D. T. Mc Allan, T. V. Cullum, R. A. Dean, F. A. Fidler, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, **73**, 3627. b) G. A. Tolstikov, S. G. Kanzafarova, V. K. Singizova, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* 1986, **22**, 1400. c) B. V. S. K. Rao, R. Subbarao, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, **68**, 646.
- a) L. Claisen, O. Eisleb, F. Kremers, *Ann.* 1919, **418**, 69. b) K. Maruyama, N. Naoshi, Y. Naruta, *J. Org. Chem.* 1986, **51**, 5083. c) E. Brenner, R. M. Baldwin, G. Tamagan, *Org. Lett.* 2005, **7**, 937. d) L. A. Sayyed, V. V. Thakur, M. D. Nikalje, G. K. Dewkar, S. P. Kotkar, A. Sudalai, *Tetrahedron* 2005, **61**, 2831.
- a) K. Weiss, G. Beernink, F. Dotz, A. Birkner, K. Mullen, C. H. Woll, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 3748. b) I. Komoto, S. Kobayashi, *Org. Lett.* 2002, **4**, 1115. c) W. Kurosawa, T. Kan, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 8112. d) R. Bujok, M. Bieniek, M. Masnyk, A. Michrowska, A. Sarosiek, H. Stepowska, D. Arlt, K. Grela, *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 6894.
- a) R. Eelkema, R. A. van Delden, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 5013. b) L. A. Sayyed, V. V. Thakur, M. D. Nikalje, G. K. Dewkar, S. P. Kotkar, A. Sudalai, *Tetrahedron* 2005, **61**, 2831. c) E. Brenner, R. M. Baldwin, G. Tamagan, *Org. Lett.* 2005, **7**, 937.
- a) G. R. Norman, W. M. Lesuer, T. W. Mastin, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 162. b) S. Kondo, Y. Takeda, K. Tsuda, *Synthesis* 1989, **11**, 862. c) J. Yin, C. Pidgeon, *Tetrahedron Lett.* 1997, **38**, 5953.

T. Kitazaki, T. Ichikawa, A. Tasaka, H. Hosono, Y. Matsushita, R. Hayashi, K. Okonogi, K. Itoh,
Chem. Pharm. Bull. 2000, **48**, 1935.
W. Miao, T.H. Chan, *Org. Lett.* 2003, **5**, 5003.

Chapitre III : Etude de la complexation des ligands sur les métaux de la
colonne 10 et catalyse

Parmi les métaux de transition de la fin du bloc d, le nickel, le palladium et le platine nous ont semblé intéressants à étudier. Ils sont tous trois utilisés pour nombre de systèmes catalytiques et possèdent une chimie de coordination diversifiée.

Le palladium et le platine conduisent à des complexes diamagnétiques plan carré tandis que le nickel peut évoluer vers des formes paramagnétiques à géométrie tétraédrique ou diamagnétique plan carré. Un des isotopes du platine, naturellement présent à hauteur de 33%, est actif en RMN (^{194}Pt). Lors de son utilisation, les analyses RMN révéleront sa coordination par la présence d'un singulet, centré sur un doublet correspondant au couplage 1J des 33% de ^{194}Pt . Ce doublet est souvent appelé satellite car l'intensité de chacun des deux signaux est faible (16% du signal du singulet).

En tant que catalyseurs, le nickel et le palladium sont les plus réactifs. Le nickel(0) est généralement peu sélectif mais plus réactif que le palladium(0). Le palladium(II) est, lui, facilement réduit en palladium(0), ce qui permet d'accéder facilement à la forme généralement active du complexe.

Durant nos travaux, nous nous sommes intéressés à la complexation de nos ligands sur ces deux métaux pour produire des complexes potentiellement actifs en catalyse.

III. 1. Complexation sur du nickel(II)

III. 1.1. Complexation avec les ligands phosphine-imidazolium

III. 1. 1. 1. Etude de la déprotonation du ligand **16**

Comme détaillé dans le chapitre I, de nombreuses méthodes pour générer des complexes portant des carbènes N-hétérocycliques sont décrites dans la bibliographie. Il est possible de les obtenir par réaction avec diverses bases, avec assistance ou non du métal utilisé, par addition oxydante, transmétallation ou encore par insertion dans une liaison double carbone-carbone.¹ Un des paramètres principaux est la stabilité du carbène formé.

Il est important de connaître la stabilité du ligand sous forme de carbène libre. S'il est stable, il sera possible de l'isoler et donc d'effectuer des réactions de complexation dans les meilleures conditions. S'il est par contre très instable, des précautions supplémentaires seront prises pour le complexer aux métaux (*eg.* réactions à froid).

En 2002, Danopoulos a isolé et caractérisé le carbène du composé **17**, le (1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène),² et a décrit celui du ligand **16**, le (1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène), comme moins stable car moins encombré. Dans la mesure où le composé **16** est le premier ligand que nous avons obtenu, et parce que, de tous nos ligands, il possède le spectre RMN le plus simple, il a été utilisé pour la plupart des études préliminaires.

Nous avons voulu connaître les conditions dans lesquelles nos ligands pourraient être déprotonés. Nous avons donc mis en place une expérience afin de vérifier si les produits seraient assez résistants aux bases fortes. Une réaction a été effectuée en tube RMN à basse température, en mélangeant KN(SiMe₃)₂ au ligand **16** dans du THF-*d*₈ à 243K. Des spectres ont été pris à différentes températures pour voir l'évolution de la réaction et la stabilité relative du produit en fonction de la température (*Figure 1*).

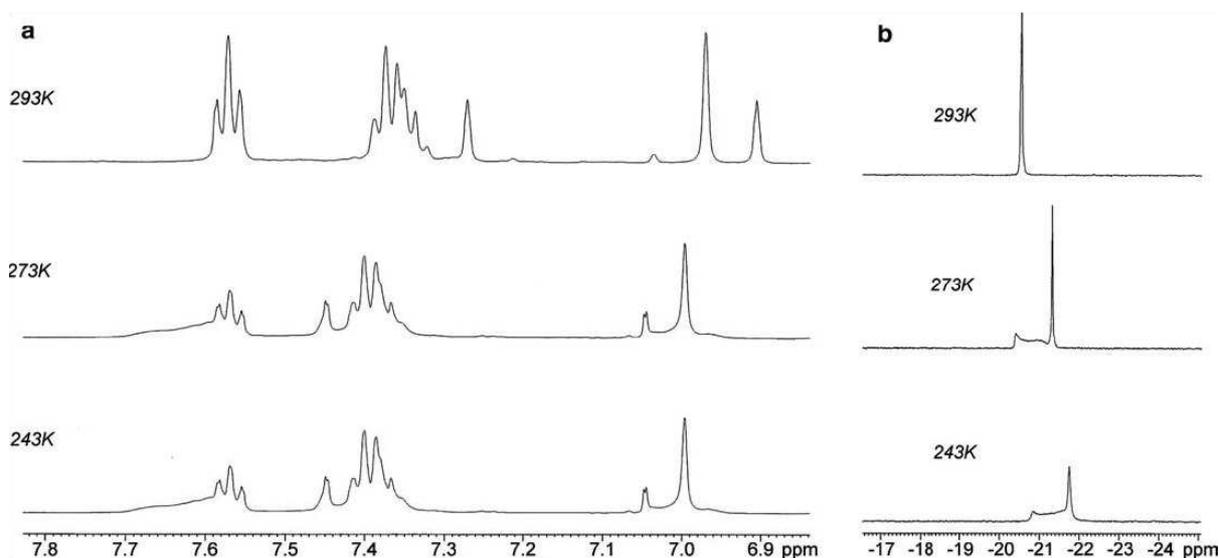


Figure 1 : Zone aromatique en RMN ¹H (a) et RMN ³¹P (b) du produit de déprotonation de **16** en fonction de la température.

Cette expérience nous a permis de vérifier, par l'absence du signal imidazolium à environ 10 ppm en RMN ¹H, que le produit est déprotoné par l'amidure même à 243K. Toutefois, il semblerait qu'un produit, en quantité mineure, apparaisse sous la forme d'un épaulement autour de -21 ppm en RMN ³¹P. De plus, lorsque le tube RMN est amené à température ambiante (293K), le signal en phosphore est déplacé dans la même zone, passant de -22 à -21 ppm. Le spectre RMN du proton ne présente pas de signaux de type vinylique, l'hypothèse d'une fragmentation au niveau du bras éthyle a donc été écartée. En analysant le spectre RMN ¹H (*Figure 2*), il est possible de retrouver tous les signaux du composé attendu. Les CH₃ et

CH du groupement mésityle se situent à 2.0, 2.3 et 7.0 ppm (1, 2, 6). Les 2 CH₂ du bras éthyle sont observés à 2.8 et 4.5 ppm (3, 4) ainsi que les 2 CH restants sur le cycle imidazolylidène à 6.9 et 7.3 ppm (5, 7).

Une explication de la présence du signal minoritaire à -21 ppm serait la formation de produit de dimérisation du carbène.

Toutefois, lors du retour à température ambiante, il n'est pas possible de savoir si on assiste à une complète dimérisation ou si la variation de déplacement chimique des signaux en RMN ¹H et ³¹P est due à des effets de température. En RMN ¹³C, un signal faible est observé à 215 ppm, qui est attribué à un carbone carbénique;³ cependant, ce signal n'est plus visible à 293K. Ici, on peut se demander si la disparition de ce signal, déjà faible à 273K, est due à la dimérisation du produit ou si la relaxation du carbone carbénique est plus mauvaise avec cette différence de 20 degrés.

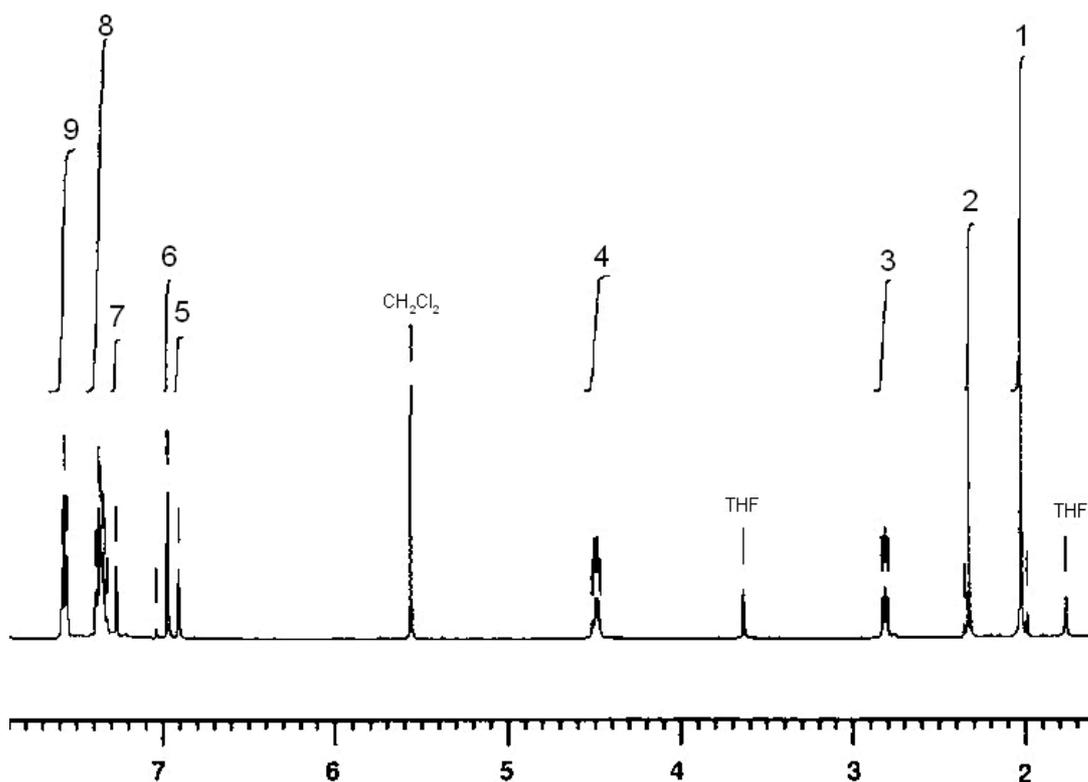


Figure 2 : Spectre RMN ¹H à 293K du produit de déprotonation de **16**

Finalement, cette réaction a permis de montrer que la déprotonation est effective sans fragmentation du sel d'imidazolium. Toutefois, il n'a pas été possible de statuer sur la stabilité du produit.

III. 1. 1. 2. Etude de la complexation avec du nickel(II)

III. 1. 1. 2. 1. Complexation à partir du carbène « libre »

Pour effectuer la complexation de ces ligands, deux stratégies ont été envisagées : la première est l'addition d'un ligand préalablement déprotoné sur un précurseur de nickel(II). La seconde consiste en la déprotonation *in situ* du mélange ligand plus métal.

Dans notre première approche, nous avons pensé additionner le carbène "libre" au précurseur de nickel en solution. Pour cela, nous avons entrepris la déprotonation du ligand par du *n*-butyllithium (*Schéma 1*); celle-ci a conduit à une solution rouge sombre. Après addition à une solution de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ dans du THF, nous avons pu observer un changement de couleur instantané : la solution verte du précurseur de Ni(II) est devenue bleu intense. Après traitement de la réaction, un solide bleu a été récupéré comme produit majoritaire.

Le spectre RMN ^1H de ce produit, effectué dans de l'acétone- d_6 , est composé de nombreux et larges singulets localisés entre -5 et +25 ppm. En RMN ^{31}P , aucun signal ne peut être observé. Le produit n'a donc pas été clairement caractérisé par RMN; il a toutefois été possible de le cristalliser et sa structure a été établie par diffraction des rayons X (*Figure 3*).

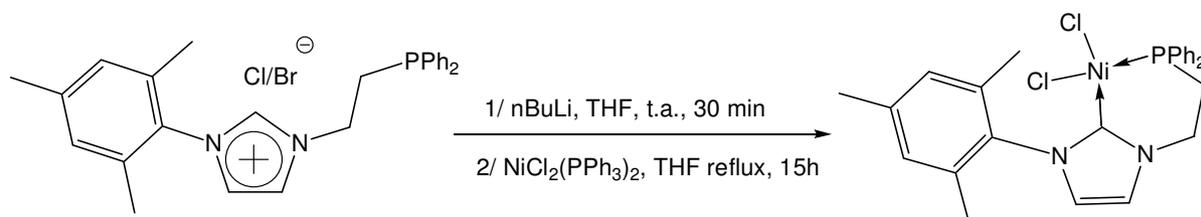


Schéma 1 : Tentative de complexation du carbène de **16** sur du nickel(II) dans le but d'obtenir le produit de cis coordination. Note : lorsque nous avons appliqué cette méthode, nous avons utilisé un ligand synthétisé par la méthode décrite par Danopoulos,² donc avec un mélange de contre-ions (bromure/ chlorure).

La première information que cette structure a mise en avant est que le produit obtenu n'est pas celui attendu. Le complexe **25** obtenu correspond au produit de substitution des deux triphénylphosphines de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ par la phosphine du ligand et un halogène. De plus, cette structure a confirmé le paramagnétisme du complexe **25**, suspecté par RMN, en révélant un atome de nickel à géométrie tétraédrique.

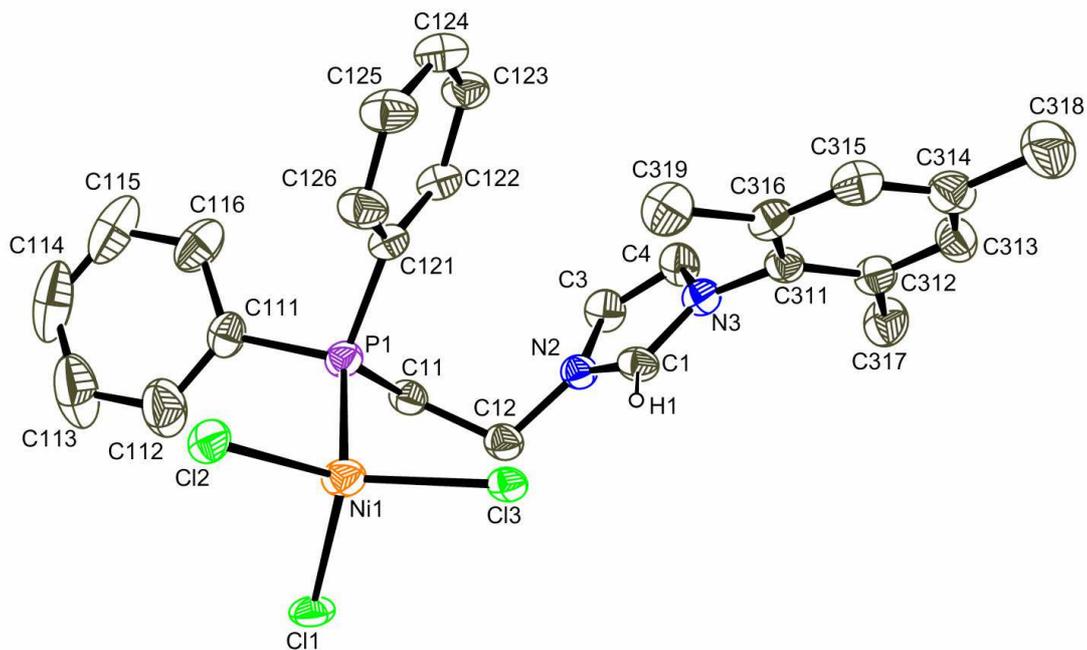


Figure 3 : Vue ORTEP du complexe **25**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité. Les hydrogènes, à l'exception de H(1), ainsi que la molécule d'acétone co-cristallisée, ont été omis pour plus de clarté.

Afin de connaître le comportement magnétique de **25**, une étude de ce composé a été effectuée par RMN ^1H dans l'acétone- d_6 (Figure 4). Celle-ci a révélé une variation des déplacements chimiques des signaux inversement proportionnelle à la température, ce qui indique un comportement de type Curie-Weiss, parfaitement en accord avec le comportement d'un complexe paramagnétique.

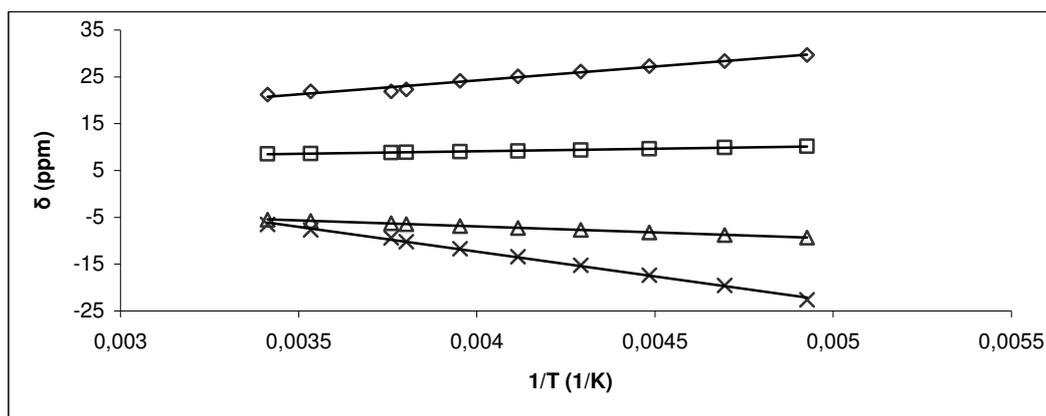


Figure 4 : Etude de susceptibilité magnétique par RMN du composé **25**.

Par ailleurs, nous avons remarqué que ce complexe se décolorait lorsqu'il était mis en solution dans les alcools. Cet effet est réversible, l'ajout d'acétonitrile permet de retourner à la couleur initiale. Nous avons effectué des analyses RMN ^1H et ^{31}P du complexe **25** dans du

méthanol- d_4 et nous avons noté la présence d'un large signal en RMN du phosphore ainsi que celle de tous les signaux du ligand en proton. L'explication la plus plausible est un équilibre rapide entre les formes coordonnée et décoordonnée du ligand.

Une étude RMN du complexe dans le méthanol- d_4 en fonction de la température a permis de valider cette hypothèse (Figure 5). Les spectres RMN ^1H montrent que les déplacements chimiques des signaux du ligand, ils ne sont pas influencés par la température (sur la figure, seuls les signaux du solvant subissent les effets de la température); les spectres RMN ^{31}P ont mis en avant un équilibre : à 293K, le spectre est constitué d'un très large signal centré sur environ -23.5 ppm; à 193K, le signal est relativement fin et déplacé à environ -25 ppm; ce comportement est significatif d'un équilibre cinétique. Comme le complexe **25** est paramagnétique, il s'agit probablement de l'équilibre de dissociation de la phosphine vis-à-vis du nickel.

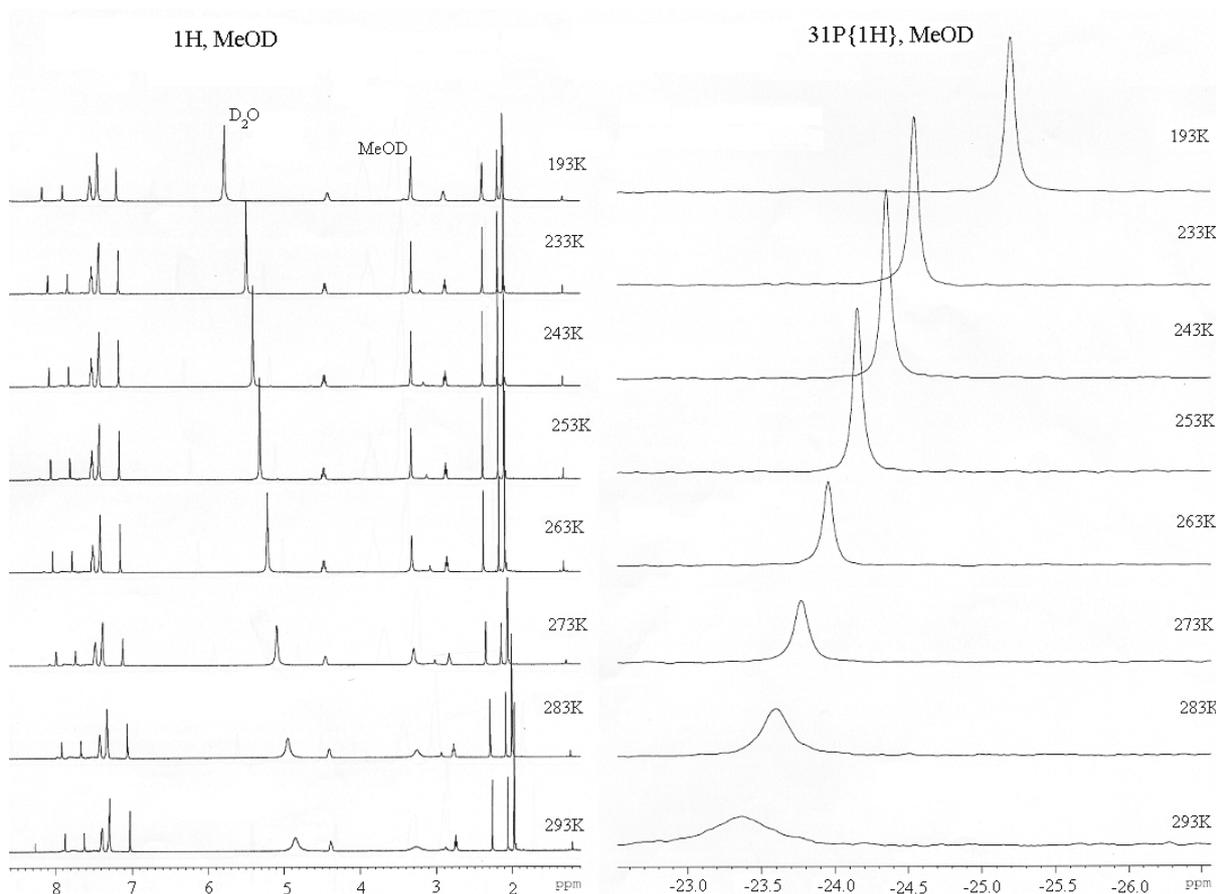


Figure 5 : Etude RMN ^1H et ^{31}P du composé **25** à différentes températures dans du méthanol- d_4 .

Suite à ces résultats, plusieurs expériences de déprotonation ont été effectuées à différentes températures, avec différentes bases et différents précurseurs de nickel(II), mais

nous n'avons pas réussi à isoler un complexe du nickel où le ligand est lié au métal par le carbène et la phosphine.

Toutefois, la synthèse du complexe du nickel trihalogénures phosphine-imidazolium **25** a apporté une alternative : synthétiser et caractériser les complexes zwitterioniques intermédiaires pour effectuer leur déprotonation.

III. 1. 1. 2. 2. Complexation à partir des sels d'imidazoliums

Dès la caractérisation de **25**, la synthèse de complexes zwitterioniques du nickel(II) a été entreprise. La solubilité de ce composé est faible dans les solvants organiques classiques (dichlorométhane, THF, acétone, acétonitrile), ce qui permet une purification simple et efficace par lavage. Nous avons donc fait réagir les ligands **15-18** avec des précurseurs de nickel halogénés.

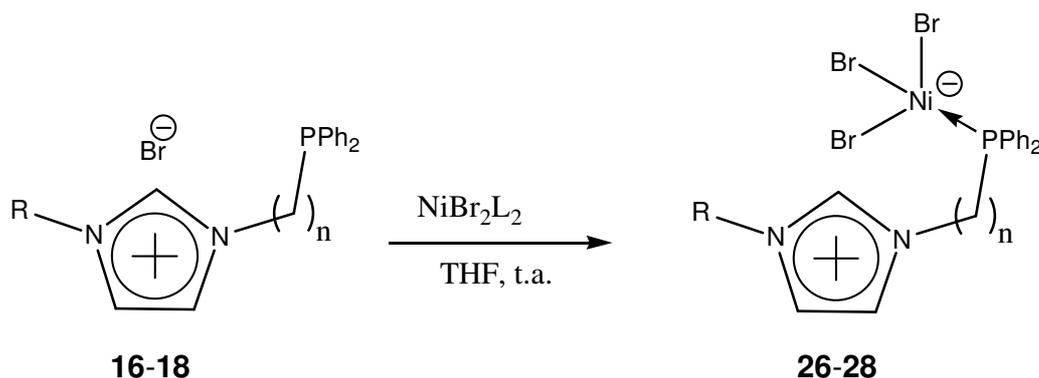


Schéma 2 : Synthèse des complexes zwitterioniques du nickel(II). L = DME, MeCN.

Dans le cas des composés **16-18**, l'utilisation de dérivés de NiBr₂ nous a permis d'obtenir les complexes comportant trois bromures par réaction d'échange de ligand dans le THF (*schéma 2*). Etant donné que les sels d'imidazoliums **16-18** sont relativement peu solubles dans le THF, il s'agit de réactions hétérogènes où les produits sont généralement insolubles dans le milieu réactionnel.

Dans un premier temps, nous avons estimé que chauffer le milieu réactionnel permettrait de favoriser la réaction d'échange. Toutefois, après quelques essais, il s'est avéré que l'échange de ligands était en fait rapide et ne nécessitait pas de conditions de température particulières, bien que le système soit hétérogène. Les produits ont pu être isolés avec des rendements quasi-quantitatifs et des temps de réaction faibles (*Table 1*).

Tableau 1 : Résultats de synthèse des complexes zwitterioniques NiBr₃PPh₂-imidazolium.

Produits	R	n	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
26	Mes	2	0.5	98
27	DIPP	2	0.5	97
28	Mes	3	1	97

Conditions générales : sous argon, le ligand est mélangé au précurseur NiBr₂L₂, puis le solvant est ajouté et le milieu est agité à température ambiante.

Dans le cas du ligand **15**, le contre-ion est un tétrafluoroborate qui ne possède pas les propriétés coordinantes des halogènes. Cependant, lorsqu'il a été mis à reflux du THF en présence d'un excès de NiCl₂, nous avons pu observer la formation d'une faible quantité d'un solide bleu dans une solution violette. Celui-ci a été cristallisé afin déterminer la structure du produit. Nous pensions obtenir un complexe du nickel ionique coordonné par la phosphine d'un ligand, deux chlorures et une molécule de solvant au niveau du quatrième site de coordination. Toutefois, l'analyse des cristaux par diffraction des rayons X a révélé qu'il s'agissait du complexe **25**.

Nous avons pensé que ce phénomène était dû à un échange d'une quantité mineure de chlorures provenant de l'excès de NiCl₂ et de tétrafluoroborate du ligand. A partir de cette hypothèse, la même réaction a été effectuée mais en ajoutant du chlorure de sodium en large excès comme source de chlorure inorganique. Dans ce cas, le milieu a évolué pour conduire à une suspension bleue de complexe **25** où la fraction soluble était pratiquement incolore.

Le composé violet en solution obtenu lors de la première expérience n'a pas été caractérisé. Cependant, il est probable qu'il s'agisse d'un complexe ionique provenant de la complexation de **15** avec NiCl₂ et une ou plusieurs molécules de solvant. Le fait d'ajouter une source d'ions chlorures a permis de créer un équilibre dans lequel il y a des échanges chlorure/tétrafluoroborate. De plus, le pouvoir coordonnant du chlorure doit être plus important que celui des molécules de solvant. Cela favorise donc la formation de **25**, et dans la mesure où le complexe trichloré est insoluble dans le milieu, on observe un déplacement presque total de l'équilibre pour obtenir le composé **25**.

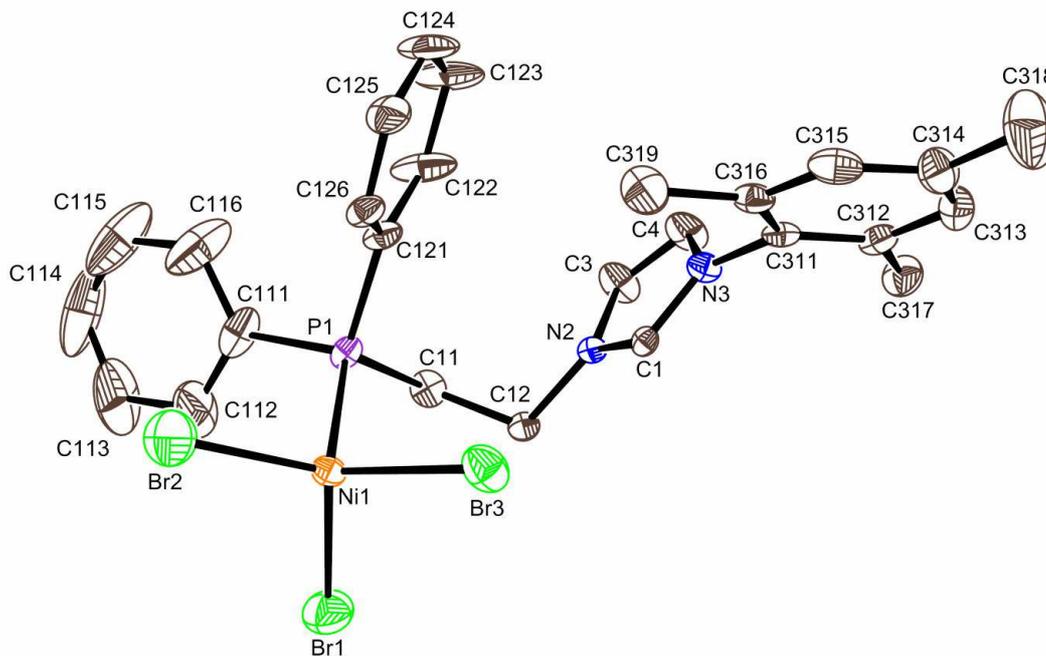


Figure 6 : Vue ORTEP du complexe **26**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

A l'instar du composé **25**, les complexes **26** et **28** ont été cristallisés et leur structure a pu être déterminée par diffraction des rayons X (*Figures 6, 7*). L'analyse de ces structures présente l'atome de nickel dans un tétraèdre déformé. On observe une interaction intermoléculaire entre un halogène de NiX_3 et le proton N-CH-N. Les composés **25** et **26** présentent également une liaison hydrogène de nature intramoléculaire entre NiX_3 et N-CH-N (*Figure 8*).

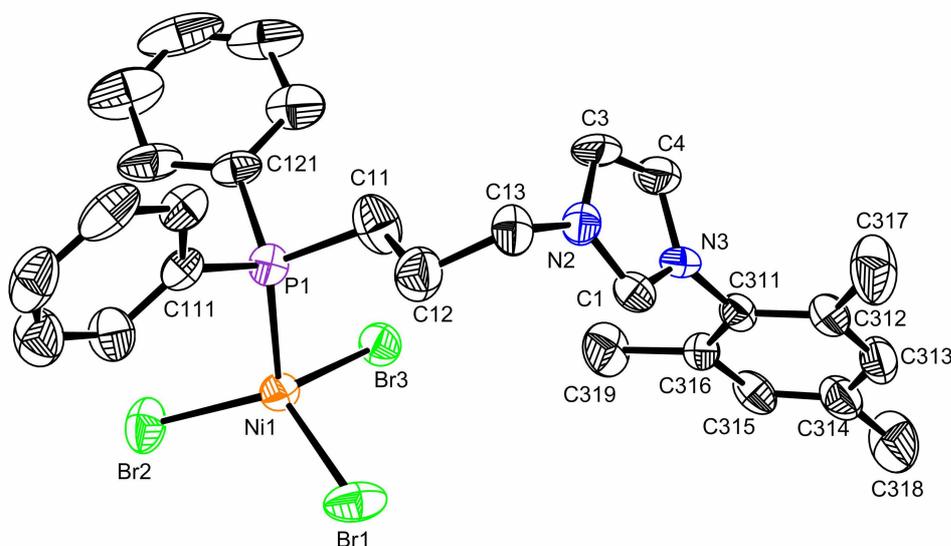


Figure 7 : Vue ORTEP du complexe **28**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

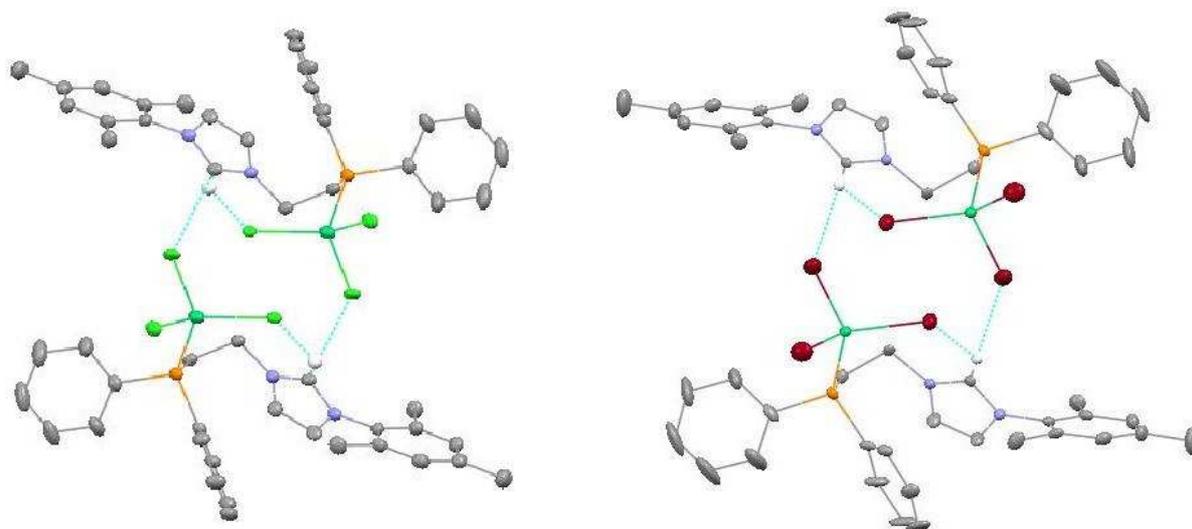


Figure 8 : Représentation des composés **25** (à gauche) et **26** (à droite) mettant en évidence la présence d'interactions inter et intramoléculaires entre les halogènes et le proton N-CH-N. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité, les hydrogènes à l'exception de N-CH-N ont été omis pour plus de clarté.

La présence de ces interactions traduit le lien important, et qui est déjà présent dans les ligands, entre les halogènes et ce proton. Elle montre aussi la proximité relative entre les atomes de nickel et le carbone pro-carbénique.

On peut noter d'autres liaisons hydrogène faisant intervenir les halogènes (*Tableau 2*) : elles impliquent le proton porté par un des deux autres carbones du cycle imidazolium. De plus, les liaisons Ni-X pour lesquelles X intervient dans une ou plusieurs liaisons hydrogène sont légèrement plus longues.

La géométrie tétraédrique du nickel apparaît déformée dans les trois cas, à cause de l'angle X(2)-Ni-X(3) (ou X(1)-Ni-X(2)) qui est significativement plus grand que la valeur idéale attendue (109°). La distorsion du tétraèdre peut être justifiée soit par la présence de liaison hydrogène entre le proton de C(1) et X(3), soit par les conformations adoptées par les groupements phényles de PPh₂.

D'autres structures de composés possédant une formule générale [NiX₃L] ont été décrites (X = Cl ou Br).⁴⁻⁷ Toutefois, elles présentent un axe de symétrie C₃ entraînant une diminution voire une absence de différence dans les longueurs de liaisons Ni-X et les angles X-Ni-X. Par exemple, dans le complexe [NiCl₃(PPh₃)] [NEt₄],⁴ toutes les liaisons Ni-Cl et angles Cl-Ni-Cl sont équivalents (2.233(2) Å; 114.61(6) °). Par contre, la même entité, avec un cation [PCy₃H]⁺,⁵ présente une légère distorsion (perte partielle de la symétrie). Les liaisons Ni-Cl sont alors comprises entre 2.231 et 2.239 Å, et les angles Cl-Ni-Cl entre 111.2 et 117.7°.

Pour les complexes avec des bromes, [NiBr₃(PPh₃)] [AsPh₄]⁶ et [NiBr₃(P^tBu₃)] [P^tBu₃H],⁷ les longueurs des liaisons Ni-Br sont proches (2.365 -2.382 Å; 2.368 -2.391 Å). Les angles

Br-Ni-Br sont légèrement différents avec des valeurs plus faibles pour $[\text{NiBr}_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)][\text{P}^t\text{Bu}_3\text{H}]$ (107.3-110.3 °) par rapport à $[\text{NiBr}_3(\text{PPh}_3)][\text{AsPh}_4]$ (110.6-116.8°). Globalement, le complexe **25** présente des liaisons Ni-Cl plus longues que les complexes précédemment décrits. Les liaisons Ni-Br des complexes **26** et **28** sont du même ordre que celles des complexes précédemment cités. Les mêmes constatations sont faites pour les angles X-Ni-X, à l'exception d'un, qui est supérieur aux valeurs observées (119-124°). On peut également noter que la liaison Ni-P de nos complexes est plus courte que celle observée dans les composés analogues décrits dans la bibliographie.

Tableau 2 : Paramètres structuraux choisis pour les composés **25**, **26** et **28**.

	25	26	28
(a) Distances (Å)			
Ni(1)–P(1)	2.2811(11)	2.2865(17)	2.328(3)
Ni(1)–X(1)	2.2644(11)	2.3376(11)	2.3792(18)
Ni(1)–X(2)	2.2197(11)	2.3072(11)	2.3509(18)
Ni(1)–X(3)	2.2959(11)	2.3679(10)	2.3726(18)
C(1)–H(1)... X(3)	2.68	2.83	2.75 ^a
C(3)–H(3)... X(3)	-	-	2.91 ^b
C(4)–H(4)... X(3)	2.70 ^c	2.68 ^d	-
(b) Angles (°)			
X(1)–Ni–X(2)	110.34(4)	112.65(4)	119.51(8)
X(1)–Ni–X(3)	109.96(4)	107.36(4)	105.99(7)
X(2)–Ni–X(3)	122.56(4)	123.29(4)	112.80(7)
X(1)–Ni–P(1)	101.68(4)	103.00(5)	100.48(9)
X(2)–Ni–P(1)	104.29(4)	103.80(5)	110.84(9)
X(3)–Ni–P(1)	105.66(4)	104.45(5)	105.31(9)

Opération de symétrie pour générer l'atome équivalent, a) $x - 1/2, y, 3/2 - z$. b) $2 - x, y + 1/2, 3/2 - z$. c) $x, y + 1, z$. d) $x + 1, y, z$.

La déprotonation de ces complexes a systématiquement conduit à des mélanges de produits. Là encore, l'isolation des produits de *cis* coordination attendus n'a pas abouti. Toutefois, des expériences RMN de déprotonation *in situ* ont été effectuées dans les cas des complexes **26** et **28** afin de prouver la présence des produits désirés.

Ces études ont montré l'apparition de deux systèmes où un atome de nickel est coordonné par un carbène et une phosphine. Dans le cas du complexe **26**, ils sont caractérisés par la présence de deux singulets à 2.99 et 3.28 ppm en RMN ³¹P. De plus, en RMN ¹³C, deux petits

doublets à 159.85 ($^2J_{C-P} = 35$ Hz) et 168.3 ppm ($^2J_{C-P} = 108$ Hz) ont pu être observés, correspondant à des signaux de carbones carbéniques liés au nickel. Des analyses de spectrométrie de masse, antérieures aux études RMN, avaient déjà mis en évidence la présence des complexes carbéniques issus de la déprotonation de **26** et **28** (MS (DCI, NH₃) m/z, (%): 634 (0.4), [C₂₆H₂₇Br₂N₂NiP+NH₄⁺] pour le carbène issu de **26** et 648, (0.8), [C₂₇H₂₉Br₂N₂NiP+NH₄⁺] pour le carbène de **28**). La RMN a permis de le confirmer et de montrer la coordination bidente du ligand phosphine-NHC.

Une impureté a également pu être observée dans chaque cas, avec un signal RMN ³¹P correspondant à une phosphine libre (entre -10 et -20 ppm selon le cas). Cependant, aucun signal correspondant à un proton de type N-CH-N n'a pu être observé en RMN ¹H. Ce sous-produit de réaction n'a pas pu être identifié.

Finalement, en RMN ¹³C, le doublet à 159.85 ppm a une constante de couplage au phosphore de 35 Hz. Celui à 168.3 ppm a une constante de couplage plus importante de 108 Hz. Le fait que ces constantes soient très différentes tend à montrer l'existence d'un système avec une coordination carbène/phosphine en *cis* et un autre avec une coordination en *trans*.

Il est possible de déduire que le nickel se trouve dans un environnement de type plan carré dans la mesure où ces complexes sont diamagnétiques. Nous avons essayé de déterminer quels types de complexes avaient été obtenus lors de la déprotonation. Dans le cas du complexe présentant une coordination en *cis*, une coordination bidente d'un ligand sur un atome de nickel semble appropriée. Toutefois, dans le cas du produit présentant une complexation en *trans*, les modèles moléculaires montrent qu'il est peu probable qu'un seul ligand puisse effectuer une telle coordination, car les longueurs de chaînes carbonées sont trop courtes. Par contre, il est tout à fait envisageable que deux ligands pontent deux atomes de nickel, formant ainsi un dimère avec des coordinations NHC/ phosphine en position *trans*. La structure d'un complexe dimérique du nickel avec deux ligands pontants et phosphorés a déjà été décrite;⁸ toutefois, une comparaison sera difficile dans la mesure où les caractérisations RMN communiquées se limitent à la RMN du proton et du phosphore.

Finalement, les complexes **25-28** ont été utilisés comme catalyseurs dans la réaction de Kumada-Corriu-Tamao (voir chapitre III. 3).

III. 1.2. Complexation avec les ligands thioéther-imidazolium

Lorsque la synthèse des ligands thioéthers a été envisagée, nous avons déjà beaucoup travaillé avec les ligands phosphines. Les complexes du nickel phosphine-imidazolium avaient déjà été synthétisés et ils avaient montré des activités catalytiques intéressantes. Les bons résultats obtenus lors de ces tests catalytiques nous ont incités à poursuivre nos travaux sur le nickel, en utilisant les nouveaux ligands.

Forts de l'expérience acquise avec les ligands phosphine-imidazolium, et dans le but d'obtenir un complexe zwitterionique de type NiBr_3L^+ , nous avons tout d'abord envisagé la complexation du composé **20** sur un précurseur de nickel(II) (Schéma 3). L'expérience a été réalisée à température ambiante en présence de $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ dans le THF. Un produit bleu turquoise a ainsi été obtenu.

La caractérisation de ce produit est rendue difficile du fait de son paramagnétisme, car la RMN ne nous apporte pas d'informations sur son mode de complexation. De plus, l'analyse par spectroscopie de masse (ESI) n'a pas apporté de précisions quant à la composition du complexe, comme dans le cas des complexes avec les phosphines, car seul le pic moléculaire du ligand libre est visible. Le produit a donc été cristallisé par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de THF. Toutefois, les cristaux obtenus ne se sont pas avérés d'assez bonne qualité pour rendre la détermination de la structure possible. Une ébauche a tout de même pu être établie, donnant une idée de la structure probable du produit. La densité électronique autour du nickel s'est révélée plus importante que celle attendue pour un système NiBr_3S . En fait, il semblerait que quatre bromes soient coordonnés au nickel avec deux imidazoliums comme contre-ions et des soufres non coordonnés (Schéma 3).

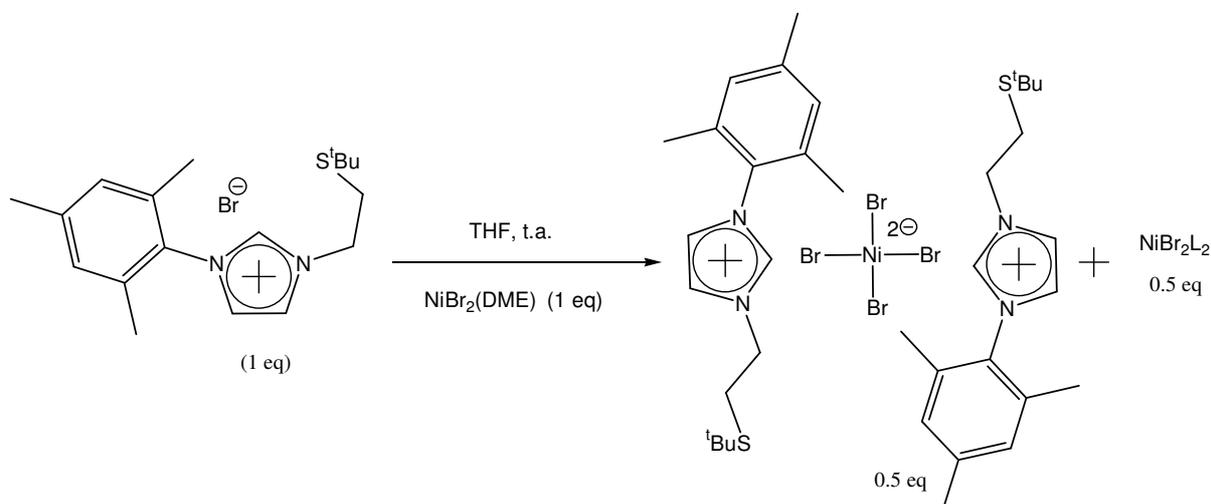


Schéma 3 : Produit de complexation du ligand **20** avec un précurseur de nickel(II).

Nous pouvons expliquer cette absence de coordination de deux façons : le groupement *tert*-butyl du ligand **20** est trop encombrant, empêchant ainsi la coordination avec le nickel. Il est aussi possible que le soufre soit trop mou, par rapport à l'ion bromure, favorisant ainsi une double addition de brome sur l'atome de nickel.

Nous avons essayé de valider l'une de ces deux hypothèses. Tout d'abord, le ligand **20** a été remplacé par **21**, moins encombré au niveau du soufre. La réaction a conduit au même type de composé qu'avec **20**.

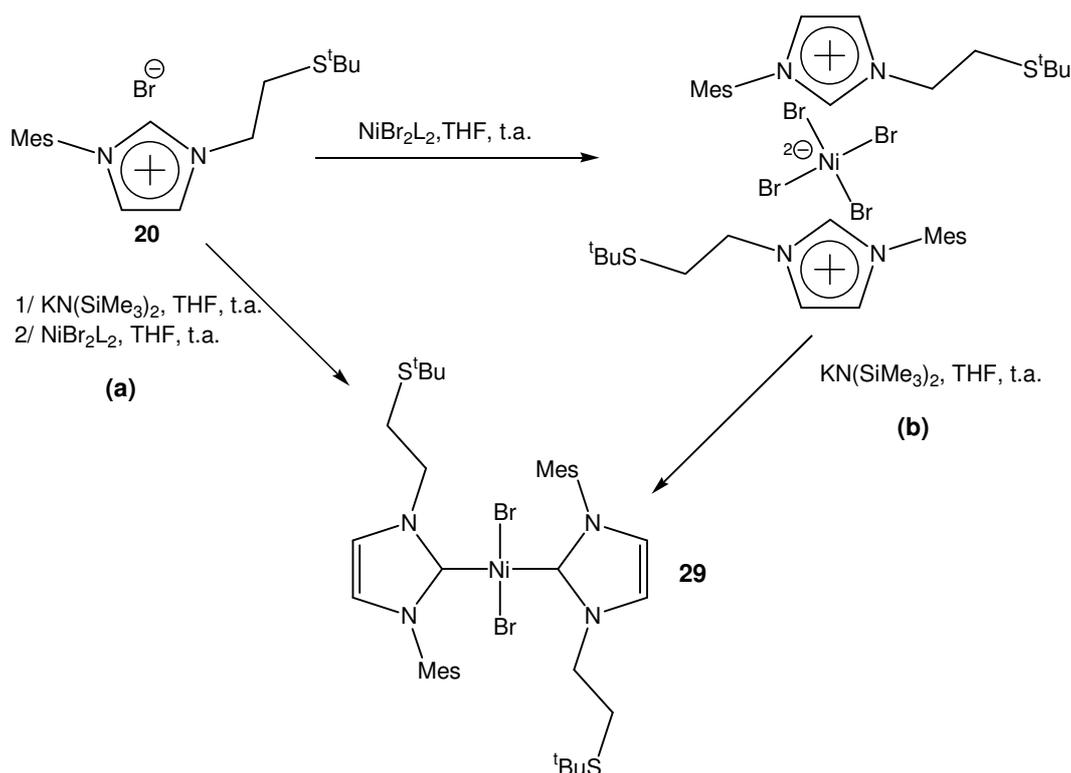


Schéma 4 : Génération et complexation du carbène de **20** sur du nickel(II).

La deuxième approche a été l'addition d'un ligand préalablement déprotoné dans une solution contenant le précurseur de nickel(II), permettant d'éliminer l'ion bromure coordonnant et de présenter le thioéther ainsi que le carbène comme groupements coordonnants potentiels (*Schéma 4, voie a*). En parallèle à cette réaction, le sel obtenu par réaction de 2 équivalents de **20** à un équivalent de nickel(II) a également été déprotoné pour vérifier s'il n'était pas possible de forcer la coordination du soufre par effet chélate (*Schéma 4, voie b*).

Les deux expériences de la seconde approche ont mené au même solide rose-rouge, le complexe **29**. Il a été complètement caractérisé et les analyses comme la spectroscopie de masse ont montré qu'il s'agissait du produit de double addition du carbène sur le nickel (743,

100% $[\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{BrN}_4\text{S}_2\text{Ni}^+] = \text{M-Br}$). Les mêmes expériences ont été répétées avec le ligand **21** et des résultats similaires ont été obtenus.

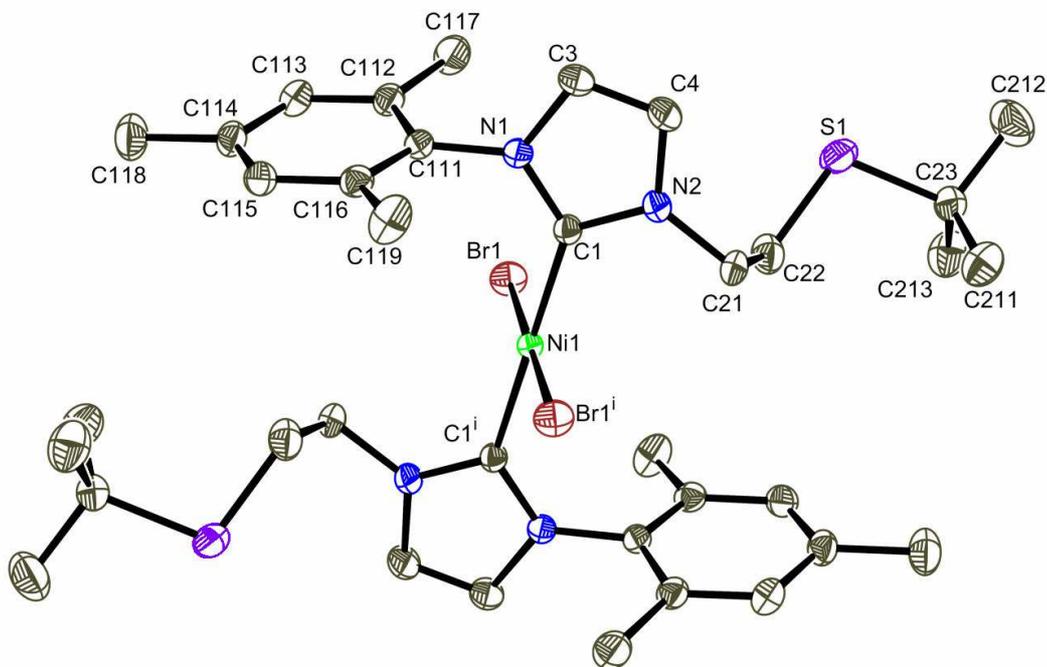


Figure 9 : Représentation ORTEP du complexe **29**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité, les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le composé **29** a été cristallisé et caractérisé par diffraction des rayons X, et sa structure a révélé l'absence de coordination des atomes de soufre (*Figure 9*). Cette structure présente un nickel à géométrie plan carré, où les cycles imidazol-2-ylidènes sont dans un même plan et les groupements mésityles orientés de façon coplanaire. Le complexe est diamagnétique et se présente, en RMN ^1H , sous la forme de deux isomères bien distincts dans des proportions de 14:11. La structure obtenue par diffraction des rayons X correspond probablement à l'isomère présentant le moins d'interactions stériques. Le second doit provenir d'une rotation de 90° ou 180° autour de la liaison nickel/carbène d'un des ligands selon l'axe C1-C1'.

Des complexes du nickel présentant une géométrie comparable ont déjà publiés.⁹⁻¹¹ De récents calculs théoriques DFT¹¹ montrent qu'une rotation de 180° d'un NHC est possible dans ces systèmes. De plus, la barrière énergétique de rotation est suffisamment faible pour que celle-ci ait lieu à température ambiante. D'un point de vue structural, le complexe **29** est parfaitement en accord avec ceux décrits dans la bibliographie (*Tableau 3*).

Toutefois, dans les cas décrits, les carbènes N-hétérocycliques sont symétriques; une rotation de 180° ne permet donc pas de voir une différence significative en RMN. Dans notre

cas, les substituants portés par les azotes sont différents : la rotation permet donc de générer deux rotamères parfaitement distincts.

Tableau 3 : Comparaison des principaux paramètres structuraux de **29** et de $\text{NiBr}_2(1,3\text{-bis-(cyclohexyl)imidazol-2-ylidène})_2$.^{9a}

	29	$\text{NiBr}_2\text{L}_2^a$
Liaisons (Å)		
Ni-Br	2.3113(5)	2.3113(4)
Ni-C ₁	1.9186(17)	1.908(3)
C ₁ -N ₁	1.359(2)	1.353(4)
C ₁ -N ₂	1.354(2)	1.347(4)
N ₂ -C ₄	1.385(2)	1.394(5)
N ₁ -C ₃	1.395(2)	1.390(5)
C ₃ -C ₄	1.348(3)	1.333(5)
Angles (°)		
C ₁ -Ni-C _{1i}	180.00(9)	180.00
C ₁ -Ni-Br ₁	89.48(5)	89.41(10)
C ₁ -Ni-Br _{1i}	90.52(5)	90.59(10)
Angles de torsion (°)		
N ₁ -C ₁ -Ni-Br ₁	74.43	
N ₂ -C ₁ -Ni-Br _{1i}	75.41	
N ₁ -C ₁ -C _{1i} -N _{2i}	0.98	

a) L = 1,3-bis-(cyclohexyl)imidazol-2-ylidène.

L'un des objectifs principaux de notre projet est la préparation de ligands bidentes; or, nous avons montré que l'atome de soufre de nos ligands est trop mou pour se coordonner à du nickel(II). Pour cette raison, nous n'avons pas cherché à développer plus avant la préparation de complexes du nickel avec ces ligands.

Toutefois, les complexes obtenus, bien que différents de nos attentes initiales, doivent être testés en catalyse. Ils se révéleront peut être intéressants par la présence des sulfures libres qui seraient susceptibles de faciliter l'approche d'espèces métalliques par coordination, lors de réactions de couplages croisés, mais aussi par leur plus grande solubilité dans les solvants organiques comme l'éther diéthylique, en comparaison avec les complexes portant des phosphines.

III. 2. Complexation sur du palladium(II)

III. 2.1. Complexation avec les ligands thioéther-imidazolium

Les premiers résultats obtenus avec ces ligands par complexation sur le nickel nous ont amenés à étudier leur réactivité sur un métal plus mou. Pour effectuer des études préliminaires simples, nous avons choisi d'utiliser un métal de la même colonne. Nous avons choisi le palladium(II) car il est plus utilisé et offre une plus grande diversité de réactions en catalyse.

III. 2.1. 1. Complexation des sels d'imidazoliums

Dans l'optique d'obtenir des complexes du palladium bis-coordonnés par des ligands thioéther-carbène, nous avons d'abord voulu vérifier si la complexation du soufre sur le métal était possible. Pour cela, nous avons fait réagir les composés **20** à **24** avec un précurseur de palladium.

Nous avons choisi d'utiliser $\text{PdBr}_2(\text{COD})$ comme source de palladium car il est soluble dans le THF, solvant qui a été utilisé pour effectuer la complexation (*Schéma 5*). Les sels de thioéther-imidazolium sont modérément solubles dans ce solvant, notamment ceux possédant un groupement mésityle. Le protocole que nous avons choisi est similaire à celui précédemment utilisé pour la préparation des complexes du nickel.

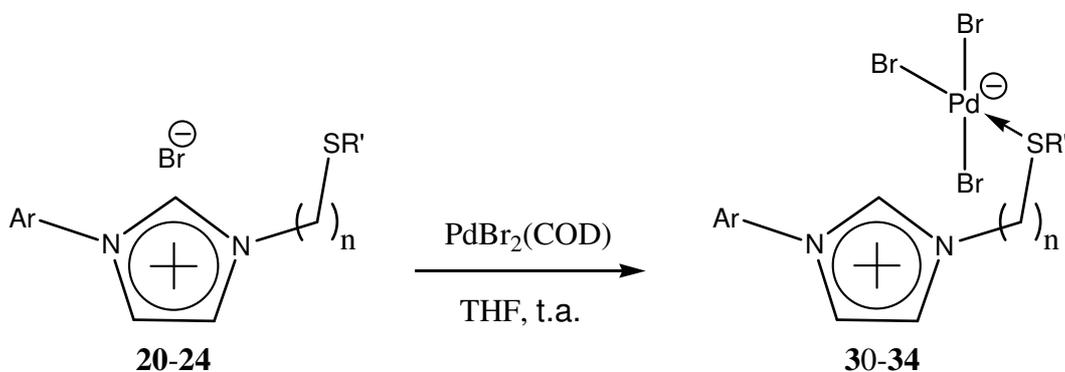


Schéma 5 : Procédure de synthèse standard des complexes zwitterioniques du palladium(II) portant les ligands imidazolium-thioéther.

Nous avons observé que les cinq produits de complexation précipitaient durant la réaction et qu'ils étaient peu solubles ou insolubles dans la plupart des solvants organiques classiques (THF, acétone, dichlorométhane, acétonitrile). Ils ont donc été purifiés par de simples lavages.

Tableau 4 : Résultats de complexation des ligands **20-24** sur du palladium(II)

Ligands	Complexes	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
20	30	1	88
21	31	2	99
22	32	2	89
23	33	2	82
24	34	2	91

Les produits **30-34** ont été obtenus avec de bons rendements (*Tableau 4*). Tous ont pu être cristallisés mais ont systématiquement conduit à des cristaux en aiguilles ou feuillets fins, de qualité insuffisante pour effectuer des analyses par diffraction aux rayons X. De plus, lorsque des cristaux avec des dimensions acceptables ont été obtenus, ils ont montré une faible réponse en diffraction et ce malgré la présence du métal et des halogènes, qui possèdent une forte densité électronique. Nous avons réussi à obtenir une structure, mais de faible qualité, ($R_{\text{int}} = 13\%$) pour le complexe **33** (*Figure 10*). La structure des complexes **31** et **34** a également été résolue mais leur facteur de qualité (R_{int}) est encore plus mauvais que dans le cas de **33**, à cause de la présence de macles dans les cristaux. Ces trois structures, bien que de qualité médiocre, ont permis de confirmer la coordination du soufre sur le palladium, ainsi que sa géométrie plan carré, communément adoptée par le palladium(II).

Du fait de la qualité des structures, il est difficile de discuter des longueurs de liaisons. Toutefois, il semblerait que ni les liaisons ni les angles ne présentent de particularités. Un point est à noter cependant : la longueur de la liaison palladium-brome située en *trans* du soufre est légèrement plus longue que les deux autres. Cela peut s'expliquer soit par une influence *trans* du ligands thioéther supérieure à celle de l'ion bromure, soit par une interaction avec un hydrogène N-CH-N intermoléculaire (une telle interaction est présente, toutefois, la qualité de la structure la rend discutable).

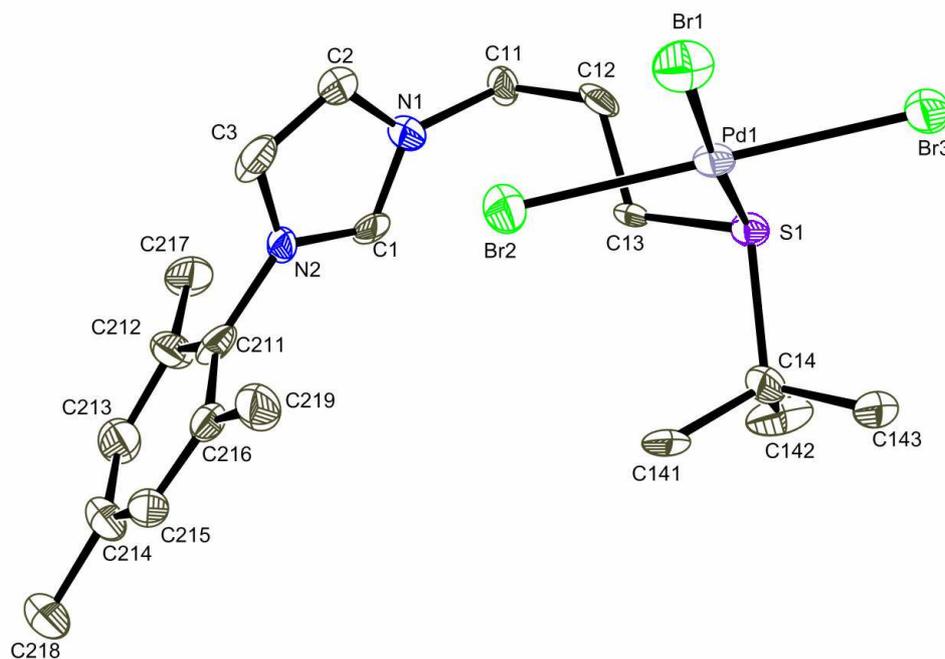


Figure 10 : Représentation ORTEP du complexe **33**. Les ellipsoïdes apparaissent à 50% de probabilité. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Les composés **30-34** ont été complètement caractérisés par les autres techniques d'analyse (RMN, spectroscopie de masse, analyse élémentaire). Les données de RMN montrent que la complexation au métal ne semble pas avoir d'effet sur le déplacement chimique des atomes proches du soufre. Nous expliquons ce phénomène par la différence des solvants utilisés pour faire ces analyses. En effet, du fait de leur faible solubilité, la plupart des complexes ont été analysés dans du DMSO- d_6 alors que les ligands l'ont été dans du chloroforme.

En analysant les données RMN du complexe **31**, qui ont pu être obtenues dans de l'acétone- d_6 , il est possible de voir que la coordination sur le palladium a eu un effet déblindant sur les carbones en α du soufre : les déplacements évoluent respectivement de 25.67 et 32.14 ppm dans le ligand libre à 32.26 et 36.11 ppm dans le complexe. Les protons portés par ces carbones subissent aussi un déplacement vers les champs faible avec une variation de l'ordre de + 0.4 ppm.

Ces variations confirment la complexation du ligand sur le métal. Toutefois, refaire les analyses RMN des ligands dans du DMSO- d_6 permettrait de valider plus rigoureusement cette constatation.

III. 2.1. 2. Synthèse des complexes thioéther-carbène

Nous avons entrepris la déprotonation des complexes zwitterioniques **30** à **34** afin d'obtenir des complexes comportant des ligands bidentes thioéther-carbène N-hétérocyclique. Toutefois, ces travaux sont toujours en cours, donc seuls les premiers résultats seront présentés ici.

La déprotonation du complexe **31** a été effectuée dans des conditions classiques, par action de *tert*-butanolate de potassium sur une suspension de **31** dans du THF à température ambiante (Schéma 6).

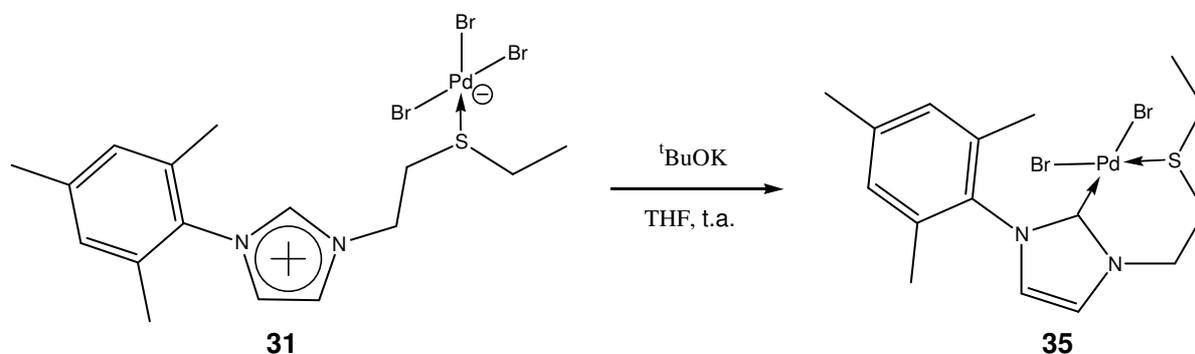


Schéma 6 : Préparation d'un complexe du palladium(II) portant un ligand thioéther-NHC. Note : La représentation de **35** est celle que nous pensons a priori obtenir.

Selon les premières analyses que nous avons effectuées, le produit obtenu correspond à celui attendu. En RMN ^1H , seuls deux protons du cycle imidazole sur les trois observés pour le complexe **31** sont présents, sous la forme de doublets et non plus de triplets. En RMN ^{13}C , un signal sous forme de singulet à 155.75 ppm a confirmé la présence d'un carbone quaternaire de type carbène N-hétérocyclique, et son déplacement chimique est en accord avec les données de la bibliographie pour des complexes similaires. De plus, une analyse RMN à deux dimensions HMBC (^1H , ^{13}C) a montré l'existence d'un couplage longue distance entre ce carbone et les hydrogènes portés par les deux autres carbones du cycle imidazol-2-ylidène.

La spectrométrie de masse (FAB) a également confirmé ce résultat, avec la présence de pics minoritaires à 461 [= $\text{M}(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{SPd})$] mais aussi à 1001 [= $\text{M}(\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Br}_3\text{N}_4\text{S}_2\text{Pd}_2)$], qui correspondent au produit et à un adduit de deux molécules.

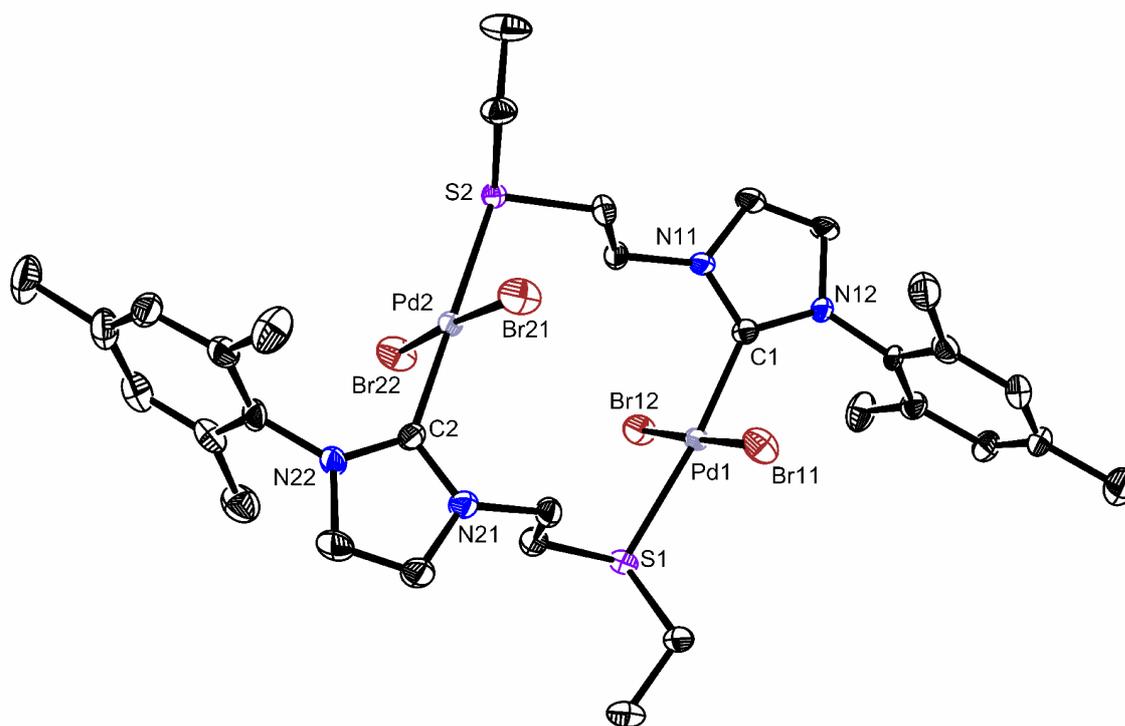


Figure 11 : Représentation ORTEP du composé **35**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène et la molécule de THF co-cristallisée ont été omis pour plus de clarté.

Toutefois, le produit a été cristallisé et la structure, obtenue par diffraction des rayons X, ne correspond pas à celle attendue (*Figure 11*). En effet, le complexe **35** est un dimère où deux atomes de palladium sont pontés par deux ligands coordonnés en *trans*, alors que nous pensions obtenir un complexe monomérique avec un ligand coordonné en *cis*.

Tableau 5 : Comparaison des liaisons autour du palladium du composé **35** et d'un autre complexe du palladium portant un ligand NHC-thioéther avec une coordination *cis*.¹²

Distances (Å)	35	Pd(allyl)(NHC) ^a
Pd-C (carbène)	1.990(4)	2.0358(13)
	1.983(4)	
Pd-S	2.3731(9)	2.3454(3)
	2.3622(9)	

a) NHC = 1-(2,5-diphénylpipéridinyl)-3-(2-phénythioéthyl)-imidazol-2-ylidène.

Récemment Ros *et al.* ont décrit des complexes du palladium portant des ligands similaires aux nôtres;¹² cependant, leurs complexes sont mononucléaires où les ligands adoptent un mode de coordination *cis*. Le tableau 5 rapporte les longueurs de liaisons autour du métal dans les cas du complexe **35** ainsi que pour un des complexes décrit par Ros. Les longueurs de liaisons palladium-carbène et palladium-soufre sont du même ordre entre les deux complexes. Cependant, on remarque que les liaisons entre le palladium et les NHCs sont

plus courtes dans le complexe **35** que dans le complexe de Ros; ceci est probablement dû à un encombrement stérique plus faible dans notre complexe. De plus, les liaisons palladium-soufre sont légèrement plus longues dans notre composé. Ce phénomène peut être expliqué par la présence du carbène N-hétérocyclique en position *trans* par rapport au soufre. Le caractère fortement donneur du carbène affaiblit légèrement la liaison du soufre avec le palladium.

Herrmann et Danopoulos ont décrit des dimères de palladium avec une géométrie et des ligands comparables à **35**.¹³ Les ligands qu'ils ont utilisés sont des carbènes N-hétérocycliques associés à des oxazolines ou des pyridines. Dans le cas présenté par Danopoulos avec un bis-carbène de palladium,^{13c} un fragment monomérique et un fragment dimérique ont été isolés dans le même cristal. Dans le cas de complexes de cuivre,^{13b} il a obtenu des composés monomérique, dimérique et polymérique en fonction du groupement aryle porté par un des azotes de l'imidazole (*Schéma 7*).

On rappellera que Danopoulos et Lee ont observé des complexes monomériques avec des coordinations en *cis* pour des complexes du palladium portant des ligands phosphine-NHCs.

2,14

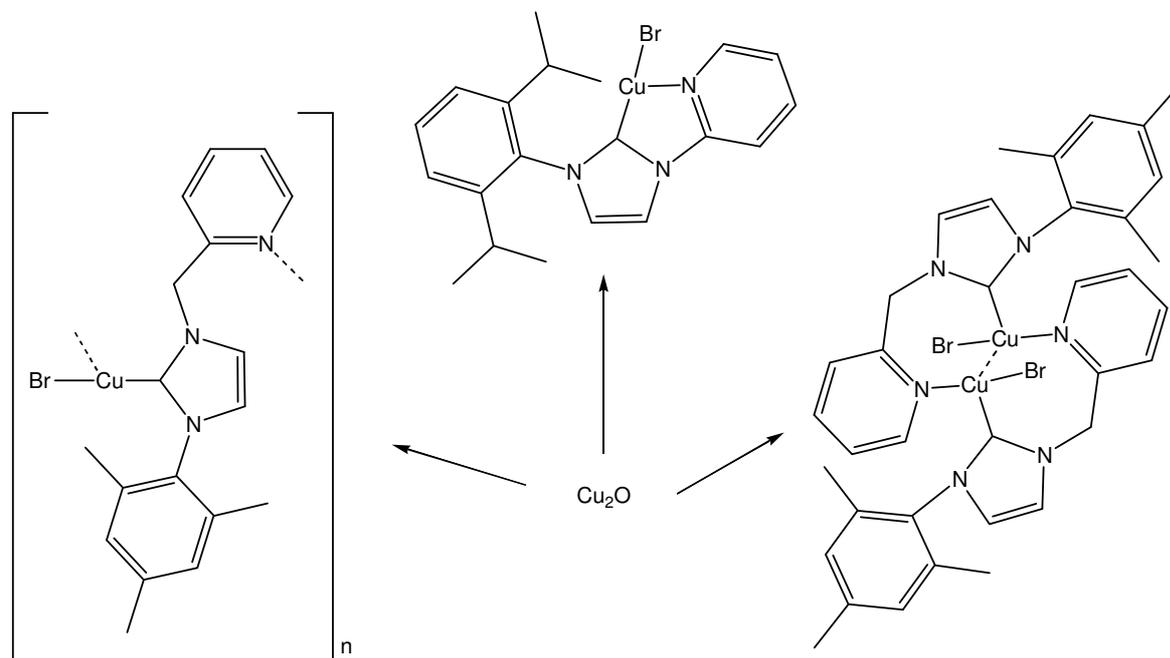


Schéma 7 : Complexes de Cu(I) décrits par Danopoulos *et al.*^{13b}

Il est étonnant de voir que les modes de coordination de ligands peuvent être si différents pour des composés dont la structure est relativement proche. Logiquement, l'encombrement plus important des ligands phosphines aurait dû favoriser la formation de dimères plutôt que pour les thioéthers ou les oxazolines.

Concernant les complexes du palladium avec les ligands thioéthers, les études de déprotonation des complexes zwitterioniques sont toujours en cours. Il sera nécessaire de cristalliser chacun des produits pour pouvoir déterminer la nature réelle des complexes (monomère, polymère ou autre). De même, l'utilisation de la transmétallation à partir d'un complexe d'argent pourrait être intéressante afin de voir si des complexes monomériques peuvent être obtenus comme dans le cas de Ros *et al.*¹² L'utilisation de ces complexes en catalyse est envisagée sous peu.

III. 2.2. Complexation avec les ligands phosphine-imidazolium

Danopoulos a utilisé le complexe du palladium portant un ligand NHC-phosphine comme catalyseur pour la réaction de Heck. Bien que son activité soit assez bonne, il semblerait que le complexe ne soit pas aussi actif que l'espèce catalytique générée *in situ* par Yang *et al.*¹⁵

Comme les méthodes utilisées pour préparer l'espèce « supposée » catalytique sont différentes dans ces deux cas, nous avons voulu voir s'il était possible d'obtenir des dimères portant des ligands NHC-phosphine à partir de leur complexe zwitterionique, ou si leur formation est uniquement contrôlée par la nature et/ou la géométrie de l'hétéroatome.

Dans la mesure où cette chimie a déjà bien été développée par d'autres groupes, nous nous sommes limités à l'utilisation de deux ligands phosphine-imidazolium, **16** et **18**. Si le complexe du palladium(II) avec le carbène de **16** est connu,^{2b} aucune chimie de coordination n'a été décrite avec **18**.

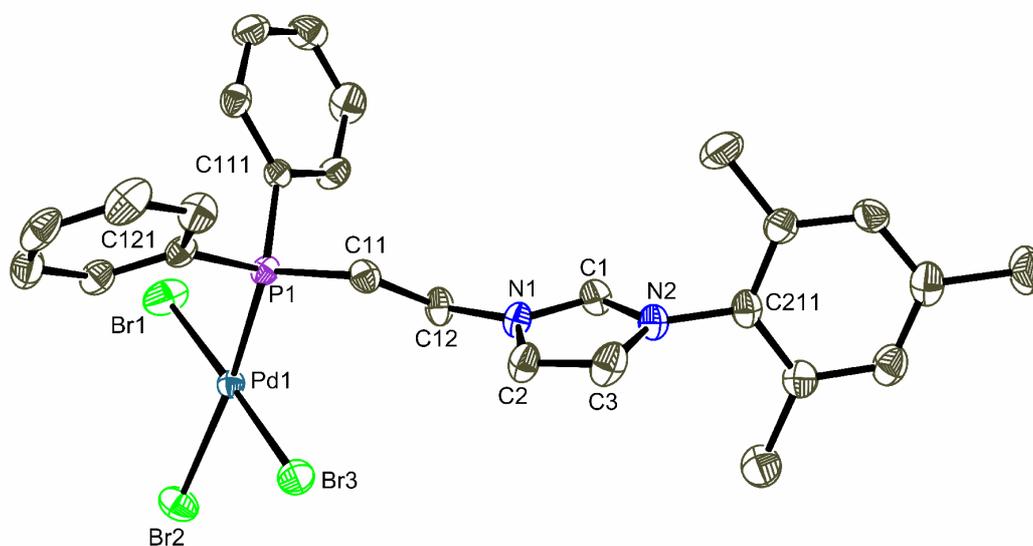


Figure 12 : Représentation ORTEP du complexe **36**. Les ellipsoïdes sont tracés à 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

En regardant les procédures de synthèse de Danopoulos et Lee, on peut voir que le premier génère l'espèce carbène-phosphine avant de l'ajouter au métal, permettant une coordination rapide.^{2b} Le second utilise une base faible, mais sur le métal, ce qui peut favoriser une coordination en *cis* par réaction dans la sphère de coordination de celui-ci.¹⁵ La synthèse décrite par Yang *et al.* met en jeu le sel d'imidazolium, une base faible (du carbonate de césium) et un précurseur de palladium. On peut penser que la première étape correspond à la coordination de la phosphine, nous avons déjà montré que cette étape est rapide sur le nickel(II). Puis le complexe zwitterionique formé est probablement déprotoné lentement par le carbonate de césium, mais en-dehors de la sphère de coordination du palladium.

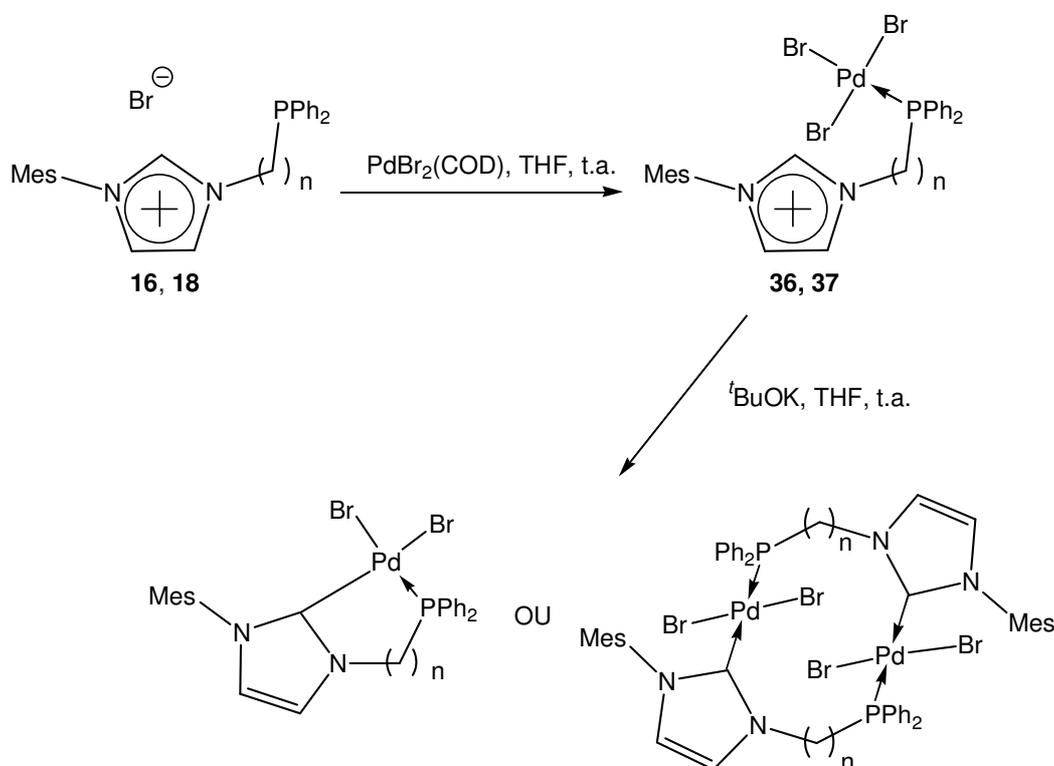


Schéma 8 : Stratégie de synthèse des complexes du palladium(II).

Notre stratégie a donc été de synthétiser, isoler et caractériser les complexes zwitterioniques issus de **16** et **18** à partir de PdBr₂(COD), puis de les déprotoner avec une base forte (Schéma 8).

La première étape a conduit aux complexes **37** et **38** avec de bons rendements. Ils ont tous deux été complètement caractérisés par RMN, spectrométrie de masse et diffraction des rayons X (Figures 12,13).

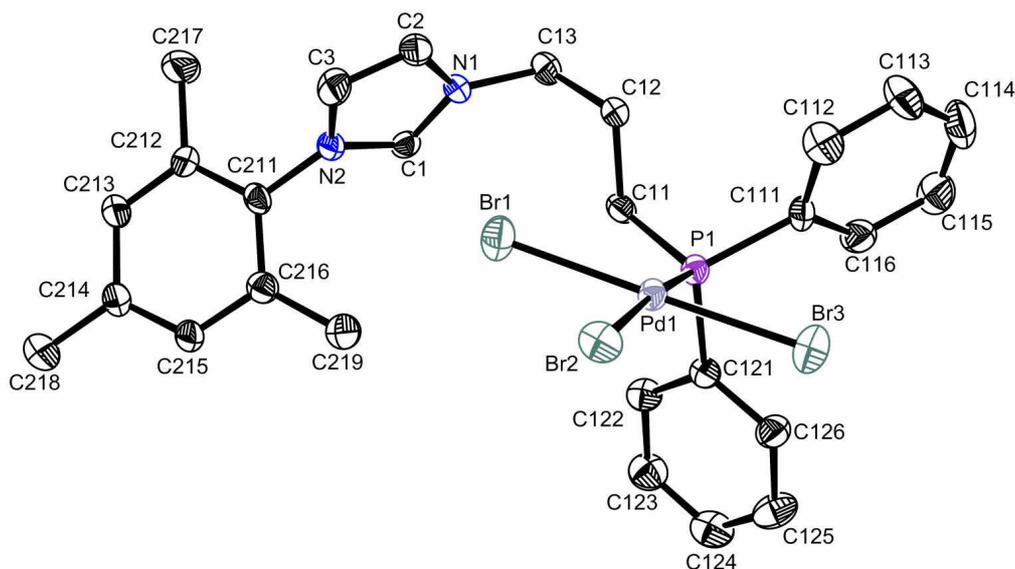


Figure 13 : Représentation ORTEP du composé **37**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité, les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Les deux structures présentent des atomes de palladium dans un environnement plan carré légèrement déformé. On retrouve des caractéristiques présentes dans les analogues de nickel précédemment décrits, notamment des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les atomes de brome et le proton N-CH-N. Dans le complexe **36** on peut observer un arrangement dimérique dû à ces interactions, tandis que l'organisation du composé **37** est de type polymérique. De plus, on observe un allongement significatif des liaisons Pd-Br les plus impliquées dans les interactions avec N-CH-N (*Tableau 5*).

Tableau 5 : Paramètres structuraux choisis pour les complexes **36** et **37**.

Paramètres	36	37		36	37	
Distances (Å)			Liaisons hydrogènes (Å)			
Pd-P(1)	2.2588(10)	2.2536(16)		C(1)-H(1)...Br(2)	2.829 ^a	2.744 ^b
Pd-Br(1)	2.4193(6)	2.4191(8)		C(3)-H(3)...Br(3)	2.928 ^c	-
Pd-Br(2)	2.4941(6)	2.4974(8)		C(2)-H(2)...Br(3)	-	2.740 ^d
Pd-Br(3)	2.4459(5)	2.4134(8)				
Angles (°)						
P(1)-Pd-Br(2)	177.80(2)	177.52(3)				
Br(1)-Pd-Br(3)	173.16(3)	174.44(5)				

Opération de symétrie pour générer l'atome équivalent, a) $2-x, -y, 2-z$. b) $1/2 + x, 1/2 - y, z$. c) $3/2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$. d) $-x, -y, 1-z$.

Le composé **36** a été déprotoné par du *tert*-butanolate de potassium pour conduire au complexe du palladium coordonné par le carbène. Nous nous sommes uniquement intéressés à

l'obtention de cristaux pour analyser la structure du composé obtenu. Celui-ci a pu être cristallisé, et les paramètres de maille du cristal ont été comparés à ceux du complexe décrit par Danopoulos.^{13b} Il s'est avéré qu'ils sont similaires, notamment le volume de la maille. Le produit est donc le complexe monomère avec une coordination en *cis*.

Les travaux avec le composé **37** sont en toujours cours. Bien que la coordination du carbène et du phosphore, observée avec **16**, soit en *cis*, il faudra s'assurer que ce soit le cas avec le produit de déprotonation de **37**. Cependant, ce produit pourra être testé en catalyse (Suzuki, Heck) afin de comparer les résultats avec ceux obtenus par Nolan,¹⁵ Danopoulos^{2b} et Lee¹⁴ avec les complexes issus de **16**. Cela permettra de connaître les effets de la taille du métallacycle de ces complexes dans ces réactions.

En ce qui concerne la chimie de coordination de ces ligands bidentes, il semblerait que les modes soient plutôt dépendants de la nature de l'hétéroatome. Des travaux restent à effectuer pour comprendre les éléments qui vont dicter la formation de monomères ou de dimères.

III. 3. Etudes catalytiques avec les complexes du nickel(II)

Nous nous sommes intéressés à la réaction de couplage de Kumada-Corriu pour laquelle le nickel est, à l'heure actuelle, le meilleur catalyseur. Cette réaction, qui met en jeu le couplage d'un halogénure d'arylmagnésium et d'un halogénure d'aryle, est généralement assez peu sélective en raison de la réactivité du nickel. Généralement, un complexe du nickel(II) est utilisé; celui-ci est réduit par deux équivalents de magnésien pour générer l'espèce de nickel(0) active (*Schéma 9*).

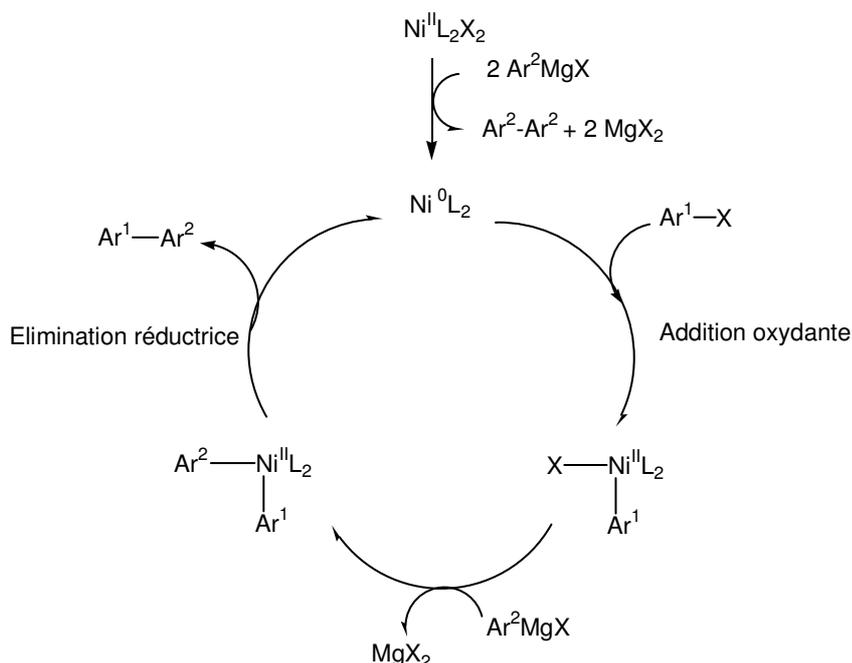


Schéma 9 : Mécanisme de la réaction de Kumada-Corriu-Tamao catalysée par du nickel.

Les sous-produits de cette réaction sont assez nombreux : il est possible d'observer tous les produits de couplage possibles, ainsi que la déshalogénéation du produit de départ, soit environ 5 produits pour chaque réaction (*Schéma 10*). La mise au point d'un complexe du nickel très sélectif et réactif reste donc un défi intéressant.

Dans la bibliographie, les phosphines et les diphosphines chélatantes ont été les plus utilisées comme ligands pour assister le nickel dans ce type de réaction. Les travaux de Kumada *et al.* sur ce sujet ont permis de montrer l'efficacité de ces types de ligands et leurs limites.¹⁶ Les phosphines simples conduisent à des catalyseurs qui possèdent généralement de faibles activités, exceptions faites des complexes de la triphénylphosphine et de la tri-*tert*-butylphosphine, qui ont une assez bonne activité.¹⁷ Les diphosphines chélatantes, telle que la dppp (1,3-bis-diphénylphosphinopropane), apportent généralement une bonne activité au catalyseur. Toutefois, les complexes nickel-phosphine sont parfois sensibles aux conditions

réactionnelles : la décooordination de ces ligands peut être observée et conduire à la destruction du catalyseur; de plus, l'utilisation d'un excès de phosphine n'est pas tolérée dans les réactions, il semblerait que cela bloque le cycle catalytique. Un autre inconvénient est le fait que ces ligands sont souvent spécifiques à un type de substrat. La sélectivité des catalyseurs est généralement bonne mais peut dépendre de la phosphine utilisée. Enfin, il faut également noter que les phosphines et les diphosphines chélatantes sont des ligands coûteux.

Herrmann *et al.* ont effectué une étude systématique de l'activité de Ni(acac)₂, en présence de 1 ou 2 équivalents de divers ligands pour la réaction de couplage entre le chlorure de phénylmagnésium et le *p*-chloro-fluorobenzène.¹⁷ Parmi les ligands qui ont été utilisés, on trouve un grand nombre de phosphines, phosphites et sels d'imidazoliums. Suite à cette étude systématique, ils ont choisi les trois meilleurs ligands puis effectué une étude catalytique complète de la réactivité des complexes formés *in situ*.

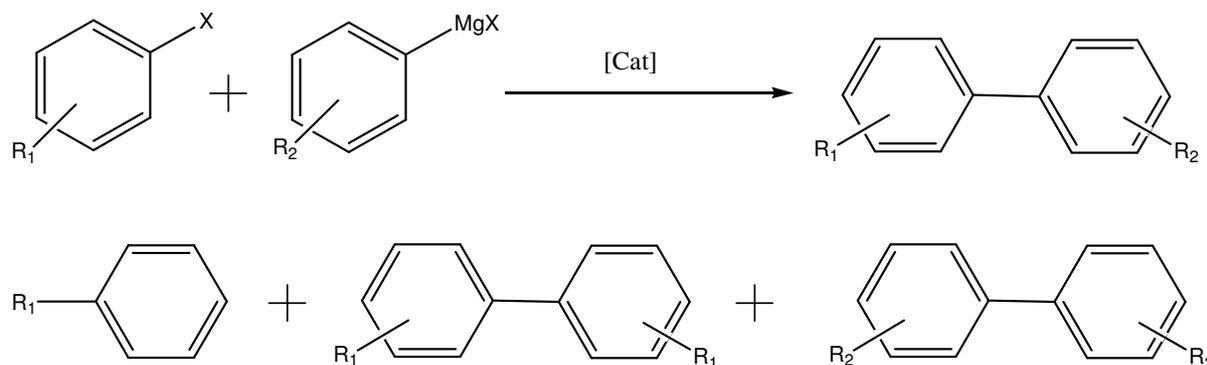


Schéma 10 : Représentation des produits classiquement observés lors de la réaction de Kumada-Corriu-Tamao.

Les ligands qui ont montré les meilleures activités et sélectivités sont une phosphine (P^tBu₃), et deux sels d'imidazoliums (IMes, 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium et IPr, 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl) imidazolium), qui génèrent des complexes carbéniques *in situ*. Dans cet article, ils ont montré que la présence d'un ou deux équivalents de ligand par rapport au métal affectait peu la réaction, de même pour le contre-ion dans le cas des sels d'imidazoliums. Une comparaison avec un catalyseur de palladium(II), pour la réaction de couplage entre le 4-chlorotoluène et le bromure de 4-méthoxyphénylmagnésium dans des conditions identiques, a montré que ce métal était beaucoup moins efficace que le nickel pour cette réaction. En effet, dans le cas du palladium, seulement 25-30% de produit a été formé après 20 heures de réaction alors qu'avec le nickel, 85% de produit a été obtenu.

Nous avons donc choisi d'étudier l'activité de nos complexes pour cette réaction, en nous appuyant sur les résultats d'Herrmann.

III. 3. 1. Etude préliminaire

Tout d'abord, nous avons entrepris une étude préliminaire à partir des complexes **25** et **26**. Celle-ci a consisté en l'étude de la réaction de couplage entre le chlorure de phénylmagnésium et le *p*-chloroanisole (4-chloro-méthoxybenzène) dans différentes conditions pour évaluer le potentiel de nos complexes (*Schéma 11*). Dans le cadre de cette réaction, un sous-produit supplémentaire est envisageable, le composé **F**. Il provient de la réaction de couplage de **B** avec une nouvelle molécule d'organomagnésien et élimination du groupement méthoxy.¹⁸

Les réactions ont été effectuées sans optimisation, pendant 18h à température ambiante (23-25°C) dans du THF, comme celles décrites par Herrmann.¹⁷ Les résultats sont présentés dans le tableau 6. Tout d'abord, les complexes **25** et **26** ont été déprotonés *in situ* par une base forte avant addition des autres réactifs (*entrées 5, 8*). Ils ont alors montré une très bonne activité avec des conversions supérieures à 99%. D'un point de vue de la sélectivité, seules de faibles quantités de sous-produits ont pu être détectées.

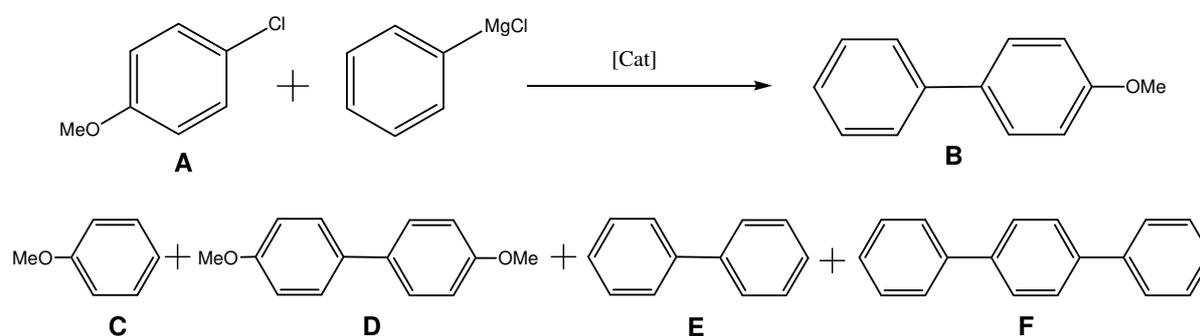


Schéma 11 : Représentation des divers produits de la réaction de couplage entre le chlorure de phénylmagnésium et le *p*-chloroanisole.

Lors de l'utilisation des complexes sans déprotonation préalable, des résultats similaires ont été obtenus (*entrées 4,7*). Nous supposons que le magnésien doit, dans un premier temps, jouer le rôle de base pour générer le carbène. Dès lors, nous avons choisi d'utiliser les complexes sous leur forme zwitterionique.

On peut noter que la nature de l'halogène porté par le nickel semble avoir peu d'effet sur les résultats de catalyse. De plus, l'utilisation de 2% de catalyseur au lieu de 3% a pour effet de diminuer la sélectivité (*entrée 6*) mais n'a pas d'effet sur la conversion du substrat (dans ce cas précis).

Tableau 6 : Résultats des tests catalytiques préliminaires effectués avec les complexes **25** et **26**.

	Catalyseur (mol%)	Base	Distribution GC (%) ^b B/A/C/D/E/F	Rendement isolé en B (%) ^c
1	IMes/ Ni(acac) ₂ (3%) ^a	-	67/18/2/7/6/-	-
2	IPr/ Ni(acac) ₂ (3%) ^a	-	71/19/11/9/16/-	-
3	P(^t Bu) ₃ / Ni(acac) ₂ (3%) ^a	-	71/17/1/11/19/-	-
4	25 (3%)	-	94/0/1/3/11/2	80
5	25 (3%)	KN(SiMe ₃) ₂	93/0.5/1/4/21/1.3	80
6	26 (2%)	-	83/0/8/8/25/1	68
7	26 (3%)	-	91/0/8/1/23/0	83
8	26 (3%)	<i>n</i> -BuLi	96/0/2/1.5/12/0.5	92

Note : le chlorure de phénylmagnésium est utilisé en excès (1.5 eq), d'où l'obtention de biphenyle en quantité importante. a) Résultats rapportés par Herrmann *et al.*¹⁷ b) Distribution normalisée par rapport aux produits issus du substrat (**A**). **A + B + C + D + F = 100**. c) le produit a été purifié par chromatographie sur gel de silice.

Avec ces premiers résultats, nous avons montré que les complexes testés étaient plus actifs et généralement plus sélectifs que ceux décrits par Herrmann.¹⁷

Par la suite nous avons effectué une étude catalytique plus complète, afin d'étudier les effets apportés par de petites différences structurales au niveau des ligands.

III. 3. 2. Etudes cinétiques de la réaction de Kumada-Corriu-Tamao

Nous avons choisi d'effectuer deux études cinétiques : la première a été menée sur la réaction précédemment décrite avec le chloroanisole, et a permis de comparer les activités des complexes **26**, **27** et **28** (*Figure 14*). La seconde cinétique a été effectuée dans le but de comparer l'activité de nos catalyseurs avec celle d'un catalyseur au nickel portant un carbène N-hétérocyclique monodente (*Figure 15*).

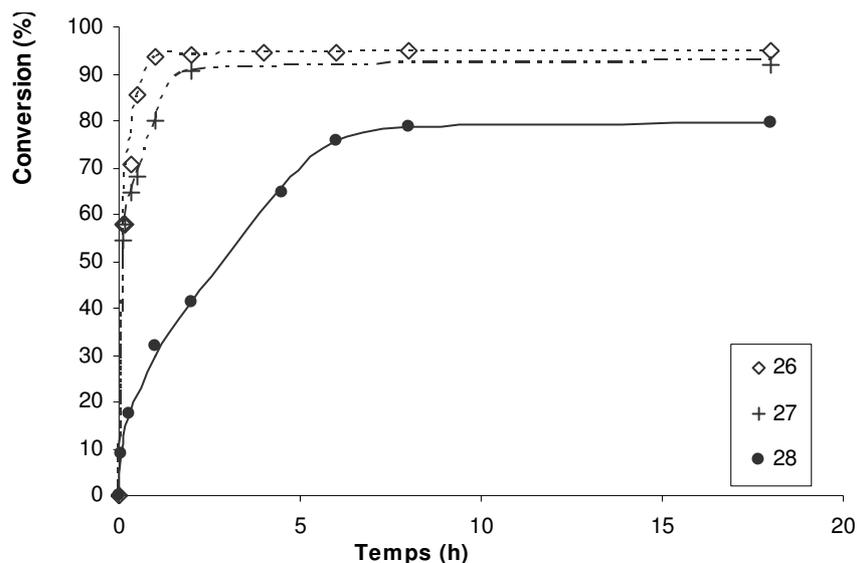


Figure 14 : Etude cinétique de la réaction de formation du 4-méthoxybiphényle catalysée par les complexes **26-28**. Conditions: 1.0 équivalent de 4-chloroanisole, 1.5 équivalent de Grignard, 3 mol% de catalyseur, THF, t.a.

Les résultats présentés sur la figure 14 mettent en avant deux points. Tout d'abord, en comparant les cinétiques des complexes possédant des métallacycles à 6 chaînons (courbes **26** et **27**), nous observons qu'après deux heures de réaction, la conversion en produit est supérieure à 90%. Nous avons noté que le complexe possédant le groupement aryle le moins encombré était le plus réactif. D'autre part, la formation d'un métallacycle à 7 chaînons semble diminuer fortement la fréquence de rotation du cycle catalytique (courbe **28**), mais celui-ci reste néanmoins bien actif (80% de conversion en 18 heures).

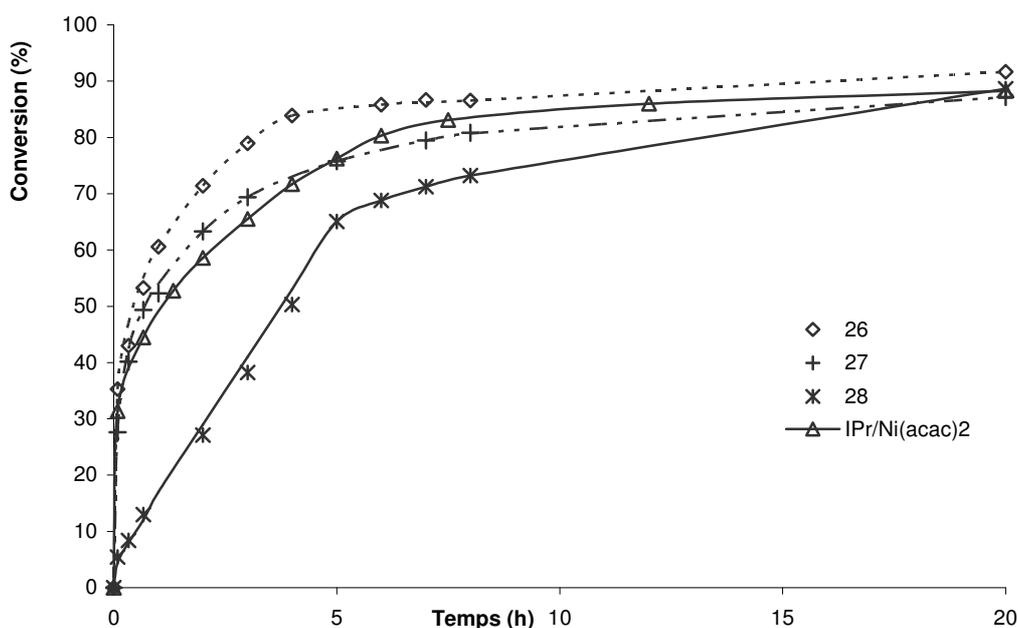


Figure 15 : Comparaison des cinétiques de formation du 4-méthoxy-4'-méthylbiphényle catalysée par les complexes **26-28** et le couple IPr/Ni(acac)₂. Conditions: 1.0 équivalent de 4-chlorotoluène, 1.5 équivalent de Grignard, 3 mol% de catalyseur, THF, t.a.

La figure 15 montre les résultats de la réaction de couplage entre le 4-chlorotoluène et le bromure de 4-méthoxyphénylmagnésium. Ils sont comparés à ceux décrits pour le couple IPr/Ni(acac)₂ dans les mêmes conditions de réaction.¹⁷ Là encore, l'étude montre que le complexe **26** est le plus actif des quatre catalyseurs mis en jeu. Nous pouvons aussi remarquer que les activités du complexe **27** et du couple IPr/Ni(acac)₂ sont du même ordre de grandeur, tandis que le composé **28** est toujours le plus lent (mais avec un rendement final du même ordre que les trois autres).

Au vu de l'activité comparable ou supérieure de nos complexes par rapport à celle du catalyseur d'Herrmann, il nous a semblé intéressant d'élargir le nombre de réactifs à tester pour avoir un meilleur aperçu des aptitudes de nos catalyseurs, leur sélectivité et leurs limites.

III. 3. 3. Résultats de catalyse de la réaction de Kumada-Corriu-Tamao

Afin de connaître la sélectivité de nos catalyseurs, nous avons testé une demi-douzaine de substrats possédant des propriétés électroniques et stériques différentes. Les résultats de ces tests catalytiques sont présentés ci-dessous (*Tableaux 7, 8, 9*).

Tableau 7 : Résultats des réactions de couplage entre chlorures d'aryle et chlorure (ou bromure) d'arylmagnésium.^{a,b} (se référer au schéma 12 pour la compréhension des indices R₁, R₂, E et X).

	R ¹	E	R ²	X	26	27	28	IPr/Ni(acac) ₂ ¹⁷
1	H	N	H	Cl	>99	>99	>99	>99
2	4-CF ₃	C	H	Cl	37	53	29	96
3	4-CH ₃	C	H	Cl	86	96	63	81
4	4-OCH ₃	C	H	Cl	95	92	84	71
5	2-CH ₃	C	H	Cl	78	82	23	73
6	bromomésitylène	C	H	Cl	4	3	7	5
7	H	N	4-OCH ₃	Br	>99	>99	>99	>99
8	4-CF ₃	C	4-OCH ₃	Br	36	33	42	>99
9	H	C	4-OCH ₃	Br	99	98	76	93
10	4-CH ₃	C	4-OCH ₃	Br	92	87	89	88
11	2-CH ₃	C	4-OCH ₃	Br	48	87	12	77

a) conditions : 1 eq. de chlorure d'aryle, 1.5 eq. d'arylmagnésien, 3% de **26-28**, THF, 18h, 25°C. b) Les rendements ont été déterminés par GC en utilisant du di-*n*-butyl éther du di-éthylène glycol comme standard interne.

Globalement, ces résultats nous montrent que les complexes **26** et **27** possèdent de bonnes activités tandis que celle du composé **28** est plus modérée. En comparaison avec le couple

$\text{IPr}/\text{Ni}(\text{acac})_2$, les rendements observés sont légèrement supérieurs ou équivalents dans les cas des complexes **26** et **27** et moins bons pour **28**.

Si l'on se concentre sur les effets des substituants portés par le substrat, il semblerait que l'ajout d'un groupement en position *para* du chlore n'ait que peu d'influence sur les résultats, par rapport au chlorobenzène non substitué (*entrées 1,3,4 ; 7,9,10*).

Cependant, un faible taux de conversion est obtenu avec le 4-chloro- α,α,α -trifluorobenzyle, alors qu'avec $\text{IPr}/\text{Ni}(\text{acac})_2$, la réaction est quasi-quantitative (*entrées 2,8*). Ce phénomène a déjà été décrit lors de l'utilisation de ligands phosphines. Par exemple le couple $\text{P}(\text{tBu})_3/\text{Ni}(\text{acac})_2$, qui possède une activité comparable à $\text{IPr}/\text{Ni}(\text{acac})_2$, conduit à de faibles rendements pour les réactions impliquant ce substrat.¹⁷

Afin de vérifier si, dans nos cas, nous étions en présence de réactions lentes ou d'une désactivation des catalyseurs, nous avons effectué la cinétique de la réaction de couplage du 4-chloro- α,α,α -trifluorobenzyle avec le chlorure de phénylmagnésium en présence de **26** (*Figure 16*).

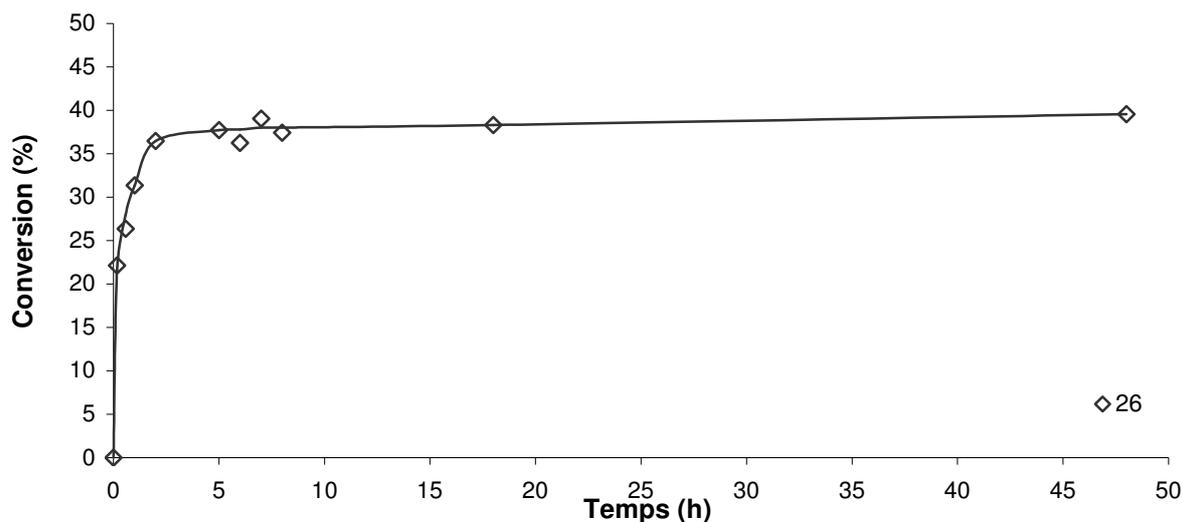


Figure 16 : Cinétique de la réaction de couplage du 4-chloro- α,α,α -trifluorobenzyle avec le chlorure de phénylmagnésium catalysé par **26**.

La cinétique en figure 16 montre une évolution rapide dans les premières minutes de la réaction, avec plus de 20% de conversion dans les dix premières minutes (soit la moitié du rendement final). Toutefois, très rapidement la courbe se tasse, et après deux heures de réaction, le milieu n'évolue pratiquement plus. Ces résultats vont dans le sens d'une désactivation du catalyseur; il semblerait que ce substrat ne soit pas « compatible » avec les phosphines.

Dans le cas des substrats portant un substituant en position *ortho* du chlore (*Tableau 7, entrée 5*), on peut observer une légère diminution d'activité pour les complexes **26** et **27** (-5 à

-15% par rapport à la position *para*) et une très forte désactivation dans le cas du complexe **28** avec des chutes de conversion de 40% et 80% (*entrées 3,5 ; 10,11*). L'introduction d'un deuxième substituant en position *ortho* conduit à l'inhibition des réactions, et ce pour tous les complexes (*entrée 6*).

Une petite anomalie a été observée pour la réaction de couplage entre le 2-chlorotoluène et le bromure de 4-méthoxyphénylmagnésium (*entrée 11*). En effet, alors que l'on s'attendrait à ce que les complexes **26** et **27** aient une activité similaire, on observe une forte diminution de la conversion pour le composé **26**. La réaction a été répétée au moins quatre fois pour chacun des deux catalyseurs et a toujours conduit aux mêmes résultats. A l'heure actuelle nous ne pouvons pas expliquer rationnellement cette différence.

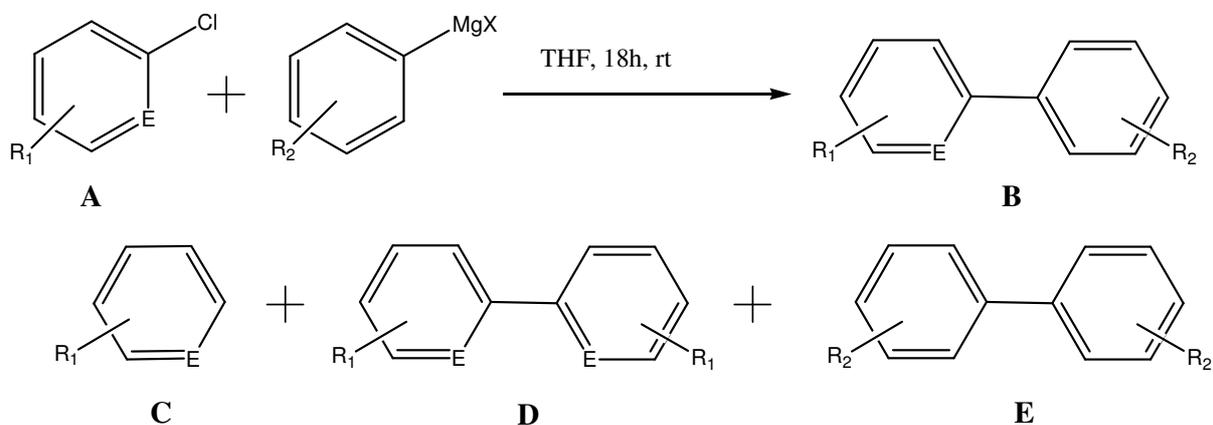


Schéma 12 : Représentation générale des produits de la réaction de Kumada-Tamao-Corriu. R₁, R₂ et E sont spécifiés dans les tableaux 7,8 et 9.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la sélectivité des catalyseurs : les tableaux 8 et 9 présentent la distribution des différents produits observés lors des tests catalytiques que nous avons effectués (*Schéma 12*). Le tableau 8 montre les résultats des réactions lors de l'utilisation du chlorure de phénylmagnésium, tandis que le tableau 9 présente les résultats obtenus avec l'utilisation du bromure de 4-méthoxyphénylmagnésium. A titre comparatif, les résultats d'Herrmann avec IPr/Ni(acac)₂ ont été insérés dans les tableaux.

Le produit d'homocouplage du magnésien (**E**) est formé lors de son addition au milieu, il est possible de diminuer sa quantité en contrôlant la température lors de l'addition du magnésien. Nous n'avons pas pris ce sous-produit en considération pour notre étude de sélectivité.

Tableau 8 : Détails des analyses GC pour les réactions de couplage des chlorures d'aryle avec le chlorure de phénylmagnésium.^a

	R	E	26	27	28	IPr/Ni(acac) ₂ ¹⁷
1	H	N	100/0/0/0/26	100/0/0/0/17	100/0/0/0/21	100/0/0/0/4
2	4-CF ₃	C	37/63/0/0/30	53/47/0/0/30	29/71/0/0/27	96/4/0/0/4
3	4-CH ₃	C	86/2/5/7/17	96/2/1/1/10	63/32/4/1/15	81/7/3/9/11
4	4-OCH ₃	C	95/4/0/1/19	92/6/1/1/22	80/18/1/1/19	71/19/1/9/16
5	2-CH ₃	C	78/10/12/0/24	82/11/7/0/20	23/67/10/0/22	73/9/10/8/15
6	bromomesitylène	C	4/64/32/0/27	3/71/26/0/23	7/53/40/0/26	5/80/15/0/12
7	4-CH ₃ ^b	C	79/19/1/0/11	86/13/1/0/11	65/34/1/0/13	-

a) Distribution normalisée par rapport aux produits issus du substrat (**A**). **A + B + C + D = 100** et selon l'ordre suivant : **B/A/C/D/E**. b) la réaction a été effectuée à 15°C au lieu de 25°C.

Outre le fait que les rendements sont bons, les complexes **26-28** ont montré d'excellentes sélectivités lors de ces réactions de couplage. En effet, peu de sous-produits ont pu être observés. Plus précisément, le produit d'homocouplage du substrat (**D**) a toujours été détecté en quantité minime voire nulle (0-1%) à l'exception d'un cas avec le complexe **26** (Tableau 8, entrée 3). Dans ce cas, la réaction a été refaite à température plus faible (15°C au lieu de 25°C) : nous avons alors observé une légère baisse d'activité mais une amélioration de la sélectivité (entrées 3,7).

Le produit de déshalogénéation du substrat (**C**) a également été détecté en faible quantité (0-1%) lors de l'utilisation de substrats non encombrés sur les positions en *ortho* de l'halogène (Tableaux 8, 9 entrées 1-4 ; 7). Lors de l'ajout de substituants sur ces positions, la sélectivité des complexes a diminué, et des quantités significatives (5-12%) de **C** sont apparues (entrées 5). Dans le cas où deux substituants sont présents sur les positions *ortho*, la quantité de **C** est devenue majeure (entrée 6).

On peut noter que lors des catalyses où le substrat est le 4-chloro- α,α,α -trifluorobenzyle, pratiquement aucun sous-produit n'est observable (entrées 2), alors que lorsque la réaction met en jeu le 2-chlorotoluène ou le bromomesitylène, des quantités substantielles de produit de déshalogénéation sont observées (entrées 5,6). Ce phénomène va dans le sens de la désactivation du catalyseur lors de l'utilisation du substrat fluoré.

Tableau 9 : détails des analyses GC pour les réactions de couplage des chlorures d'aryle avec le bromure de 4-méthoxyphénylmagnésium.^a

	R	E	26	27	28	IPr/Ni(acac) ₂ ¹⁷
1	H	N	100/0/0/0/7	100/0/0/6	100/0/0/0/10	100/0/0/0/1
2	4-CF ₃	C	36/63/1/0/17	33/66/1/0/15	42/57/1/0/16	100/0/0/0/8
3	H	C	99/0/0/1/4	98/1/0/1/6	76/23/0/1/4	93/3/3/1/16
4	4-CH ₃	C	92/7/0/1/5	87/11/1/0/3	89/10/1/0/5	88/5/4/3/15
5	2-CH ₃	C	48/45/6/1/6	87/9/3/1/5	12/83/5/0/5	77/20/0/3/10

a) Distribution normalisée par rapport aux produits issus du substrat (A). $A + B + C + D = 100$ et selon l'ordre suivant : **B/A/C/D/E**

La comparaison entre les catalyseurs utilisés par Herrmann et nos complexes montre que les composés **26** et **27** sont généralement un peu plus actifs; le complexe **28** est par contre moins actif. De plus, la sélectivité de nos catalyseurs est excellente, elle surclasse celle des complexes d'Herrmann, qui produisent généralement nombre de sous-produits en quantité plus ou moins importante.

Nous avons donc mis au point des catalyseurs qui répondent partiellement aux problèmes rencontrés lors de réactions de Kumada-Corriu-Tamao. Ils présentent généralement une bonne activité et une excellente sélectivité. Toutefois, ils sont sensibles à l'encombrement des positions en *ortho* de l'halogène du substrat.

III. 3. 4. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre l'utilisation de ligands phosphine-imidazolium et thioéther-imidazolium pour la préparation de nombreux complexes du palladium(II) et du nickel(II). Ces ligands ont présenté une chimie de coordination riche et intéressante vis-à-vis de ces métaux.

Les complexes du nickel ont présenté des résultats intéressants et encourageants pour la réaction de Kumada-Corriu-Tamao. Au vu de leurs activités, ils pourraient être testés dans d'autres réactions catalytiques telles que les réactions de Suzuki et Negishi.

Avec le palladium, nous avons préparé de nouveaux complexes comportant des ligands thioéther-imidazolium; ce type de ligand n'avait, jusqu'à peu, pratiquement pas été utilisé.

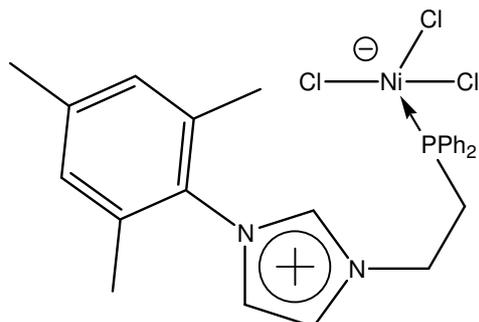
Nous allons finir l'étude de complexation actuellement en cours, puis ces complexes seront engagés dans les divers systèmes catalysés par le palladium sous leur forme zwitterionique et carbénique pour connaître leurs potentiels et comparer la différence d'activité entre les deux formes.

Des études seront également poursuivies pour mieux comprendre les facteurs qui dictent les divers modes de coordination de ces ligands bidentes sur les métaux de transition.

III. 4. Partie expérimentale

Complexes du nickel(II)

Nickel 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium trichlorure **25**



Méthode 1:

Du chlorure de nickel(II) anhydre (485 mg, 3.74 mmol) est ajouté à une suspension de **15** (1.4 g, 2.88 mmol) [synthétisé par la méthode A] dans du THF (15 mL). Le mélange est agité à reflux du THF pendant une heure. Durant cette période, le milieu évolue vers une suspension rouge violette. Après filtration, un solide bleu est obtenu. Il est lavé avec du chloroforme (3 x 20 mL), dissous dans de l'acétonitrile (100 mL), filtré et séché sous vide pour conduire à un solide bleu (840 mg, 52%).

Méthode 2:

Du chlorure de nickel(II) anhydre (18 mg, 0.14 mmol) est ajouté à une suspension de **15** (49 mg, 0.10 mmol) [synthétisé par la méthode B] dans du THF (3 mL). Le mélange est agité à reflux du THF pendant 18 heures. On peut observer au bout de ce temps une suspension rouge violette. Après filtration, un solide bleu est obtenu ainsi qu'un filtrat couleur rose vif. Le solide est lavé avec du chloroforme (3 x 2 mL), dissous dans de l'acétonitrile (2 mL), filtré et séché sous vide pour conduire à un solide bleu (14 mg, 25%).

Le filtrat est remis au reflux du THF avec du chlorure de sodium (30 mg, 0.5 mmol) comme source d'ions chlorures. Après une heure de reflux la solution est complètement décolorée et un précipité bleu est en suspension. Le milieu est alors filtré et le solide obtenu lavé avec du THF (2 x 5 mL). Le produit est dissous dans de l'acétonitrile, filtré et séché sous vide pour donner un solide bleu (21 mg, 38%).

Les deux produits ont été identifiés comme identiques par spectrométrie de masse (ESI positive et négative). Rendement global: 35 mg (63%).

Méthode 3:

Note : Le composé **16** a également été préparé selon la méthode décrite par Danopoulos^{2b} conduisant au bon produit mais avec un mélange de contre-ions Cl/Br; on l'appellera **16'**.

Du chlorure de nickel(II) anhydre (92 mg, 0.71 mmol) est ajouté à une suspension de **16'** (300 mg, 0.69 mmol) dans du THF (5 mL). Le mélange est agité à reflux du THF pendant 1.5

heures pour conduire à un précipité bleu. Le solide est filtré puis lavé avec du chloroforme (2 x 10 mL). Le produit est ensuite dissous dans de l'acétonitrile, filtré et séché sous vide (290 mg, 75%).

Des cristaux bleus ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution de **25** dans l'acétonitrile.

Mp: 231-233°C. C₂₆H₂₈Cl₃N₂NiP (564.55) Calcd : C 55.32, H 5.00, N 4.96%.
Exp : C 55.00, H 4.99, N 4.57%.

RMN ¹H (500 MHz, d₃-MeOD, 20°C): 9.14 (s, 1H, N-CH-N), 7.84 (t, ^{3,4}J= 1.3Hz, 1H, MesN-CH=C), 7.59 (t, ^{3,4}J= 1.3Hz, 1H, AlkN-CH=C), 7.35 (m, 4H, o-CH (PPh₂)), 7.26 (m, 6H, m,p-CH (PPh₂)), 6.99 (s, 2H, CH (Mes)), 4.35 (t, ³J= 5.8Hz, 2H, N-CH₂), 2.71 (t, ³J= 5.9Hz, 2H, CH₂-P), 2.23 (s, 3H, p-CH₃), 1.94 (s, 6H, o-CH₃).

RMN ¹³C (125.8 MHz, d₃-MeOD, 20°C): δ 141.06 (s, p-C (Mes)), 136.42 (s, N-CH-N), 134.33 (s, o-C (Mes)), 132.43 (s, o-CH (PPh₂)), 130.95 (s, N-C (Mes)), 129.19 (s, CH (Mes)), 128.97 (s, p-CH (PPh₂)), 128.47 (s, m-CH (PPh₂)), 124.20 (s, AlkN-CH=), 123.06 (s, MesN-CH=), 47-48 (s, N-CH₂), 28.27 (s, CH₂-P), 19.62 (s, p-CH₃ (Mes)), 15.94 (s, o-CH₃ (Mes)).

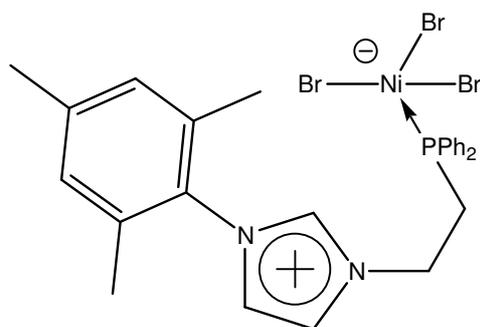
RMN ³¹P (202.5 MHz, d₃-MeOD, 20°C): -23.25 (br, PPh₂).

RMN ¹H (500 MHz, d₆-Me₂CO, 20°C): δ -2.13 (br), 0.47 (br), 1.30 (s), 1.42 (br), 1.90 (s), 2.07 (br + Acetone), 2.12 (s), 2.90 (br), 3.76 (s), 4.07 (br), 6.16 (s), 6.33 (s), 6.57 (br), 20.80 (br).

MS (ESI) m/z, (%): 399, (100) [C₂₆H₂₈N₂P⁺]; 35, (100) [Cl⁻].

MS (DCI, NH₃) m/z (%): 544, (3) [C₂₆H₂₈Cl₂N₂NiP+NH₃⁺].

Nickel 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium tribromure **26**



NiBr₂(DME) (309 mg, 1.00 mmol) est ajouté à une suspension de **16** (400 mg, 0.83 mmol) dans du THF (5 mL). Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante. Le milieu est filtré et le précipité lavé avec du THF (2 x 5 mL), du chloroforme (2 x 10 mL) puis séché sous vide pour conduire à un solide vert

(570 mg, 98%). Le produit a été cristallisé par évaporation lente d'une solution de **26** dans l'acétone.

Mp: 231-233°C. C₂₆H₂₈Br₃N₂NiP (697.9) Calcd : C 44.75, H 4.04, N 4.01%.
Exp : C 43.59, H 4.06, N 3.52%.

RMN ¹H (500 MHz, d₃-MeOD, 20°C): δ 9.17 (s, 1H, N-CH-N), 7.92 (d, ³J= 1.3Hz, 1H, MesN-CH=C), 7.66 (d, 1.3Hz, 1H, AlkN-CH=C), 7.43 (m, 4H, o-CH (PPh₂)), 7.32 (m, 6H, m,p-CH (PPh₂)), 7.06 (s, 2H, CH (Mes)), 4.40 (t, ³J= 5.9Hz, 2H, N-CH₂), 2.78 (t, ³J= 6.0Hz, 2H, CH₂-P), 2.30 (s, 3H, p-CH₃), 2.01 (s, 6H, o-CH₃).

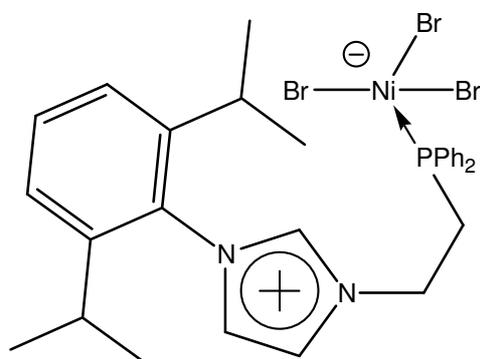
RMN ¹³C (125.8 MHz, d₃-MeOD, 20°C): δ 141.11 (s, p-C (Mes)), 136.47 (s, N-CH-N), 134.42 (s, o-C (Mes)), 132.46 (s, o-CH (PPh₂)), 131.02 (s, N-C (Mes)), 129.26 (s, CH (Mes)), 129.03 (s, p-CH (PPh₂)), 128.53 (s, m-CH (PPh₂)), 124.22 AlkN-CH=), 123.12 (s, MesN-CH=), 47-48 (s, CH₂-N), 28.27 (s, P-CH₂), 19.70 (s, p-CH₃ (Mes)), 16.05 (s, o-CH₃ (Mes)).

RMN ³¹P (202.5 MHz, d₃-MeOD, 20°C): δ- 23.36 (br, PPh₂).

RMN ¹H (500 MHz, d₆-Me₂CO, 20°C): δ -2.13 (br), 0.47 (br), 1.30 (s), 1.42 (br), 1.90 (s), 2.07 (br + acétone), 2.12 (s), 2.90 (br), 3.76 (s), 4.07 (br), 6.16 (s), 6.33 (s), 6.57 (br), 20.80 (br). RMN ¹³C (125.8 MHz, d₆-Me₂CO, 20°C): δ 19.33, 19.97, 51.16, 68.48, 122.47, 123.99, 128.82, 129.45, 133.28, 140.11, 152.42, 197.42, 209.09, 490.38, 729.

MS (ESI) m/z, (%): 399, (100) [C₂₆H₂₈N₂P⁺]; 79, (100) [Br⁻].

Nickel 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazolium tribromure **27**



NiBr₂(DME) (410 mg, 1.33 mmol) est ajouté à une suspension de **17** (700 mg, 1.34 mmol) dans du THF (20 mL). Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante. La suspension obtenue est filtrée et lavée avec du THF (5 mL). Le filtrat est concentré et le résidu vert obtenu repris dans du chloroforme (30 mL). Le milieu est alors filtré sur Célite® puis le solvant est évaporé sous vide pour donner un solide vert (953 mg, 97%).

Mp : 157-159°C. C₂₉H₃₄Br₃NiN₂P (740.02) Calcd : C 47.07, H 4.63, N 3.79%.
Exp : C 46.72, H 4.85, N 3.59%.

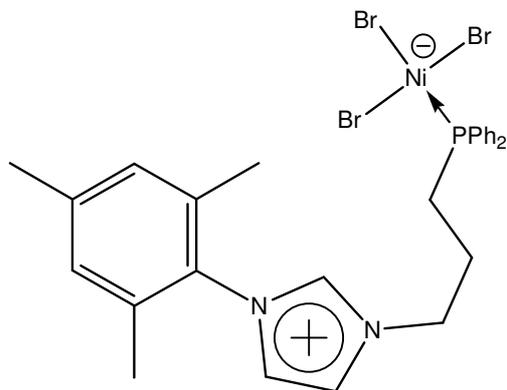
RMN ¹H (200 MHz, d₃-MeOD, 20°C): δ 9.41 (s, 1H, N-CH-N), 7.96 (s, 1H, N-CH=), 7.81 (s, 1H, N-CH=), 7.2-7.6 (br m, 13H, *m,p*-CH (DIPP), *o,m,p*-CH (PPh₂)), 4.43-4.57 (br m, 2H, N-CH₂), 2.78 (t, ³J = 7.1Hz, 2H, CH₂-P), 2.34 (q, ³J = 6.6Hz, 2H, CH-(CH₃)₃), 1.05-1.25 (m, 12H, CH-(CH₃)₃).

RMN ³¹P (81 MHz, d₃-MeOD, 20°C): δ -21.02 (br s, CH₂-PPh₂).

RMN ¹H (250 MHz, d₆-Me₂CO, 20°C): δ 20.79 (br s), 7.05 (br s), 6.69 (br s), 6.13 (br s), 3.86 (br s), 2.94 (br s), 2.62 (br s), 1.30 (br s), 0.23 (br s), 0.07 (br s), -2.22 (br s).

MS (ESI) m/z, (%): 441.6, (100) [C₂₉H₃₄N₂P⁺]; 79, (100) [Br⁻].

Nickel 1-(3-diphénylphosphinopropyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium tribromure **28**



NiBr₂(MeCN)₂ (312 mg, 1.01 mmol) est ajouté à une suspension de **18** (435 mg, 0.88 mmol) dans du THF (10 mL). Le mélange est agité pendant une heure à température ambiante. On observe alors deux phases, une huile verte et une solution de THF légèrement verte. Le THF est prélevé puis l'huile est lavée avec du THF (2 x 5 mL). Le produit est ensuite séché sous vide, repris dans du chloroforme et filtré. Le filtrat est concentré sous vide pour conduire à un solide vert (612 mg, 97%). Des cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de **28** dans l'acétonitrile.

Mp: 226-227°C. C₂₇H₃₀Br₃NiN₂P (712.06) Calcd : C 45.55, H 4.25, N 3.93%.
Exp : C 45.12, H 3.95, N 3.79%.

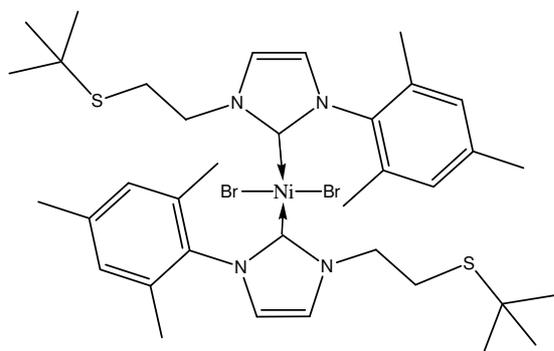
RMN ¹H (200 MHz, d₃-MeOD, 20°C): δ 9.25 (s, 1H, N-CH-N), 7.88 (s, 1H, N-CH=C), 7.71 (s, 1H, N-CH=C), 7.2-7.4 (m, 10H, *o,m,p*-CH (PPh₂)), 7.10 (s, 2H, CH (Mes)), 4.35-4.50 (br m, 2H, N-CH₂), 2.75-3.05 (m, 2H, CH₂-P), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.06 (br s, 2H, CH₂-CH₂-P), 2.02 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ^{31}P (81 MHz, $d_3\text{-MeOD}$, 20°C): δ -14.71 (s, $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$).

RMN ^1H (250 MHz, $d_6\text{-Me}_2\text{CO}$, 20°C): δ 20.72 (br s), 8.81 (br s), 8.63 (br s), 7.92 (s), 7.23 (s), 6.13 (s), 6.02 (br s), 4.53 (br s), 3.94 (br s), 3.70 (br s), 2.39 (br s), 2.23 (br s), 1.86 (s), -0.34 (br s), -2.43 (br s).

MS (FAB, mNBA) m/z , (%): 413, (100) [$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}^+$]; 631, (0.5) [$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{NiN}_2\text{P}^+$].

Nickel bis-(1-(β -(*tert*-butylthio)éthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazol-2-ylidène) dibromure **29**



$\text{NiBr}_2(\text{MeCN})_2$ (140 mg, 0.47 mmol) est mélangé à **20** (383 mg, 1.00 mmol) à température ambiante, puis du THF (15 mL) est ajouté. Immédiatement le milieu devient bleu-vert, et après 5 min d'agitation il est homogène. Une solution de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (5 mL, 0.2M dans THF) est alors ajoutée goutte à goutte par canule. A la fin de l'addition (environ 5 min), la réaction est gardée sous agitation 15 min supplémentaires puis le milieu est concentré sous vide. Le résidu est repris à l'éther diéthylique (20 mL) et filtré. Le filtrat est concentré (*ca.* 5 mL) puis précipité par ajout de pentane (50 mL). Le milieu est filtré à nouveau puis le filtrat concentré sous vide. On obtient un solide rose-rouge sensible à l'eau (217 mg, 57%). Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **29** dans le pentane.

Mp: $195\text{-}200^\circ\text{C}$. déc. $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Ni}$ (823.47) Calcd : C 52.51, H 6.37, N 6.80%.
Exp : C 52.45, H 6.39, N 6.56%.

En RMN, il est possible d'observer deux isomères dans une proportion de 11:14.

Isomère « majoritaire » :

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): 7.09 (s, 4H, CH (Mes)), 6.97 (s, 2H, =CH-N), 6.60 (s, 2H, N-CH=), 4.92 (s, 4H, N- CH_2), 3.18 (s, 4H, $\underline{\text{CH}_2}\text{-S-}^t\text{Bu}$), 2.45 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.23 (s, 12H, *o*- CH_3), 1.30 (s, 18H, S- ^tBu).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): 169.74 (s, N-C-N), 138.41 (s, *p*-C (Mes)), 136.95 (s, *o*-C (Mes)), 136.03 (s, N-C (Mes)), 129.03 (s, CH (Mes)), 122.66 (s, Mes-N-CH=), 122.53

(s, =CH-N-Alk), 50.94 (s, N-CH₂), 42.68 (s, S-C), 31.05 (s, S-C(CH₃)₃), 29.24 (s, CH₂-S), 21.27 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 19.99 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

Isomère « minoritaire » :

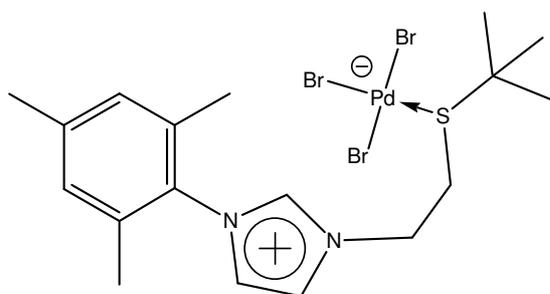
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): 7.01 (s, 2H, =CH-N), 6.90 (s, 4H, CH (Mes)), 6.53 (s, 2H, N-CH=), 5.37 (s, 4H, N-CH₂), 3.62 (s, 4H, CH₂-S-^tBu), 2.54 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.94 (s, 12H, *o*-CH₃), 1.42 (s, 18H, S-^tBu).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): 169.34 (s, N-C-N), 137.51 (s, *p*-C (Mes)), 136.23 (s, *o*-C (Mes)), 135.56 (s, N-C (Mes)), 129.09 (s, CH (Mes)), 123.21 (s, Mes-N-CH=), 121.90 (s, =CH-N-Alk), 51.26 (s, N-CH₂), 42.95 (s, S-C), 31.21 (s, C-(CH₃)₃), 29.43 (s, CH₂-S), 21.38 (s, *p*-CH₃), 19.47 (s, *o*-CH₃).

MS (DCI, NH₃) *m/z*, (%): 743, (100) [C₃₆H₅₂BrN₄S₂Ni⁺].

Complexes du palladium (II)

Palladium 1-(β-(*tert*-butylthio)éthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium tribromure 30



PdBr₂(COD) (146 mg, 0.39 mmol) est ajouté à une suspension de **20** (165 mg, 0.43 mmol) dans du THF (10 mL). Le mélange est agité pendant une heure à température ambiante puis filtré. Le produit est alors lavé avec du THF (2 x 10 mL) puis séché sous vide. On obtient un solide orange (223 mg, 88%).

Mp: 245°C déc. C₁₈H₂₇Br₃N₂SPd (649.62) Calcd : C 33.28, H 4.19, N 4.31%.

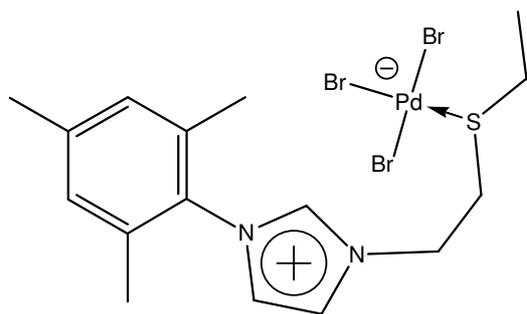
Exp : C 34.37, H 4.17, N 4.31%.

RMN ¹H (500 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 9.46 (s, 1H, N-CH-N), 8.12 (s, 1H, MesN-CH=C), 7.91 (s, 1H, AlkN-CH=C), 7.14 (s, 2H, CH (Mes)), 4.44 (s, 2H, N-CH₂), 3.12 (s, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.34 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.04 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.28 (s, 9H, S-^tBu).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, d_6 -DMSO, 20°C): δ 140.78 (s, p -C (Mes)), 138.18 (s, N-CH-N), 134.8 (s, o -C (Mes)), 131.57 (s, N-C (Mes)), 129.73 (s, CH (Mes)), 124.34 (s, AlkN-CH=), 123.68 (s, MesN-CH=), 49.9 (s, N-CH₂), 43.22 (s, S-C), 31.22 (s, S-C(CH₃)₃), 28.31 (s, S-CH₂), 21.08 (s, p -CH₃ (Mes)), 17.38 (s, o -CH₃ (Mes)).

MS (FAB, mNBA) m/z , (%): 303, (100) [C₁₈H₂₇N₂S⁺]; 569, (1) [C₁₈H₂₇Br₂N₂SPd⁺].

Palladium 1-(β -(éthylthio)éthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium tribromure 31



PdBr₂(COD) (170 mg, 0.44 mmol) est ajouté à une suspension de **21** (145 mg, 0.4 mmol) dans du THF (15 mL). Le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante puis filtré. Le solide obtenu est lavé avec du THF (2 x 10 mL), puis séché sous vide. On obtient un solide orange qui a cristallisé par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution d'acétone (250 mg, 99%).

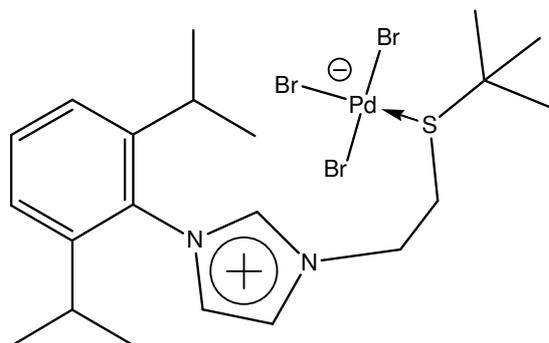
Mp: 177-179°C. C₁₆H₂₃Br₃N₂SPd (621.57) Calcd : C 30.92, H 3.73, N 4.51, S 5.16%.
Exp : C 30.58, H 3.57, N 4.56, S 4.75%.

RMN ^1H (500 MHz, d_6 -Me₂CO, 20°C): δ 9.00 (t, $^4\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 7.84 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.7\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=C), 7.50 (t, $^{3,4}\text{J} = 1.8\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=C), 7.13 (s, 2H, CH (Mes)), 4.88 (t, $^3\text{J} = 4.3\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 3.49 (t, $^3\text{J} = 4.3\text{Hz}$, 2H, CH₂-SEt), 3.00 (q, $^3\text{J} = 7.2\text{Hz}$, 2H, S-CH₂-CH₃), 2.35 (s, 3H, p -CH₃), 2.06 (s, 6H, o -CH₃), 1.16 (t, $^3\text{J} = 7.3\text{Hz}$, 3H, S-CH₂-CH₃).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, d_6 -Me₂CO, 20°C): δ 141.30 (s, p -C (Mes)), 137.10 (s, N-CH-N), 134.86 (s, o -C (Mes)), 130.87 (s, N-C (Mes)), 129.45 (s, CH (Mes)), 124.16 (s, AlkN-CH=), 123.42 (s, MesN-CH=), 47.94 (s, N-CH₂), 36.11 (s, CH₂-SEt), 32.26 (s, S-CH₂-CH₃), 20.17 (s, p -CH₃ (Mes)), 16.90 (s, o -CH₃ (Mes)), 12.63 (s, S-CH₂-CH₃).

MS (FAB, mNBA) m/z , (%): 275, (100) [C₁₆H₂₃N₂S⁺]; 543, (0.9) [C₁₆H₂₃Br₂N₂PdS⁺].

Palladium 1-(β -(*tert*-butylthio)éthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazolium tribromure 32



PdBr₂(COD) (374 mg, 1.00 mmol) est ajouté à une solution de **22** (400 mg, 0.94 mmol) dans du THF (20 mL). Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante puis filtré. Le produit est alors lavé avec du THF (2 x 15 mL), du dichlorométhane (15 mL) puis séché sous vide. Un solide orange est obtenu (579 mg, 89%).

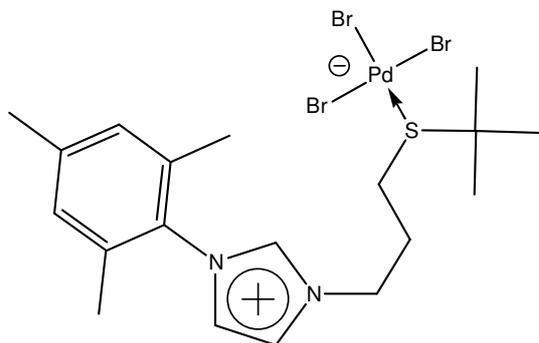
Mp: 210-212°C. C₂₁H₃₃Br₃N₂SPd (691.7) Calcd : C 36.47, H 4.81, N 4.05%.

Exp : C 36.60, H 4.49, N 3.87%.

RMN ¹H (500 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 9.59 (s, 1H, N-CH-N), 8.16 (s, 1H, (DIPP)N-CH=C), 8.10 (s, 1H, AlkN-CH=C), 7.64 (t, ³J = 7.8Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.47 (d, ³J = 7.8Hz, 2H, *m*-CH (DIPP)), 4.47 (t, 2H, N-CH₂), 3.13 (t, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.51 (h, ³J = 6.8Hz, 2H, CH-(CH₃)₂), 1.28 (s, 9H, S-^tBu), 1.16 (d, ³J = 6.9Hz, 6H, CH-(CH₃)₂), 1.14 (d, ³J = 6.9Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

RMN ¹³C (125.8 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 145.64 (s, *o*-C (DIPP)), 138.71 (s, N-CH-N), 131.98 (s, *p*-CH (DIPP)), 130.98 (s, N-C (DIPP)), 125.69 (s, (DIPP)N-CH=), 124.91 (s, *m*-CH (DIPP)), 123.60 (s, AlkN-CH=), 49.84 (s, N-CH₂), 43.07 (s, S-C), 31.17 (s, S-C(CH₃)₃), 28.48 (s, CH₂-S), 28.40 (s, CH-(CH₃)₂), 24.33; 24.30 (s, CH-(CH₃)₂).

MS (FAB, mNBA) *m/z*, (%): 345, (100) [C₂₁H₃₃N₂S⁺]; 611, (1) [C₂₁H₃₃Br₂N₂SPd⁺].

Palladium 1-(γ -(*tert*-butylthio)propyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium tribromure **33**

PdBr₂(COD) (141 mg, 0.38 mmol) est ajouté à une solution de **23** (180 mg, 0.45 mmol) dans du THF (10 mL). Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante puis filtré. Le produit est alors lavé avec du THF (2 x 10 mL) puis séché sous vide. Un solide orange est obtenu (206 mg, 82%). Des cristaux ont été obtenus par diffusion en couche d'éther diéthylique dans une solution de **33** dans le DMF.

Mp: 200-202°C. C₁₉H₂₉Br₃N₂SPd (663.65) Calcd : C 34.39, H 4.40, N 4.22%.

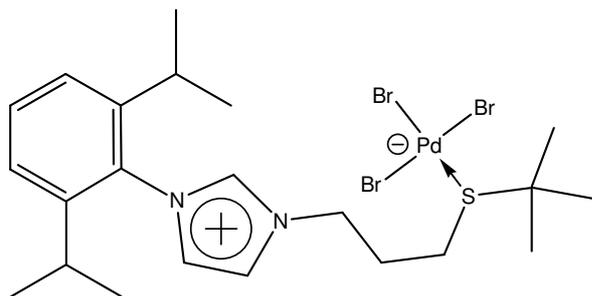
Exp : C 35.21, H 4.34, N 3.92%.

RMN ¹H (500 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 9.45 (s, 1H, N-CH-N), 8.13 (s, 1H, MesN-CH=C), 7.95 (s, 1H, AlkN-CH=C), 7.16 (s, 2H, CH (Mes)), 4.38 (s, ³J= 6.7Hz, 2H, N-CH₂), 2.55 (s, ³J = 6.8Hz, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.30 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.17 (t, ³J= 7.0Hz, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.04 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.27 (s, 9H, S-^tBu).

RMN ¹³C (125.8 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 140.74 (s, *p*-C (Mes)), 137.87 (s, N-CH-N), 134.76 (s, *o*-C (Mes)), 131.63 (s, N-C (Mes)), 129.73 (s, CH (Mes)), 124.51 (s, AlkN-CH=), 123.73 (s, MesN-CH=), 49.35 (s, N-CH₂), 42.64 (s, S-C), 31.08 (s, S-C(CH₃)₃), 29.96 (s, N-CH₂-CH₂), 24.81 (s, CH₂-S), 21.09 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.41 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

MS (FAB, mNBA) *m/z*, (%): 317, (100) [C₁₉H₂₉N₂S⁺]; 503, (1) [C₁₉H₂₈BrN₂SPd⁺]; 583, (1) [C₁₉H₂₉Br₂N₂SPd⁺].

Palladium tribromure 34 **1-(γ -(*tert*-butylthio)propyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)imidazolium** **imidazolium**



PdBr₂(COD) (374 mg, 1.00 mmol) est ajouté à une solution de **24** (505 mg, 1.15 mmol) dans du THF (20 mL). Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante puis filtré. Le produit est alors lavé avec du THF (2 x 15 mL), du dichlorométhane (15 mL) puis séché sous vide. Un solide orange est obtenu (642 mg, 91%). Des cristaux ont été obtenus par diffusion en couches d'éther diéthylique dans une solution de **34** dans le DMF.

Mp: 184-186°C. C₂₂H₃₅Br₃N₂SPd (705.73) Calcd : C 37.44, H 5.00, N 3.97%.

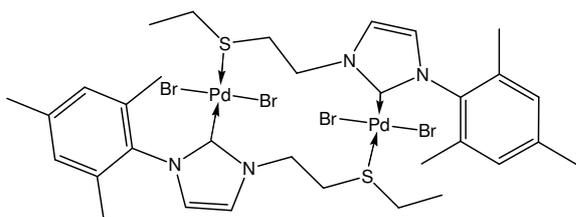
Exp : C 37.79, H 4.79, N 3.99%.

RMN ¹H (500 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 9.61 (s, 1H, N-CH-N), 8.18 (s, 1H, AlkN-CH=), 8.12 (s, 1H, (DIPP)N-CH=), 7.63 (s, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.46 (s, 2H, *m*-CH (DIPP)), 4.42 (s, 2H, N-CH₂), 2.53 (s, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.28 (s, 2H, CH-(CH₃)₂), 2.17 (s, 2H, N-CH₂-CH₂), 1.27 (s, 9H, S-^tBu), 1.14 (s, 12H, CH-(CH₃)₂).

RMN ¹³C (125.8 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 145.56 (s, *o*-C (DIPP)), 138.12 (s, N-CH-N), 130.96 (s, N-C (DIPP)), 131.97 (s, *p*-CH (DIPP)), 125.73 (s, (DIPP)N-CH=), 124.90 (s, *m*-CH (DIPP)), 124.00 (s, AlkN-CH=), 49.52 (s, N-CH₂), 42.58 (s, S-C), 31.05 (s, S-C(CH₃)₃), 29.92 (s, N-CH₂-CH₂), 28.53 (s, CH-(CH₃)₂), 24.76 (s, CH₂-S), 24.34; 24.27 (s, CH-(CH₃)₂).

MS (FAB, mNBA) *m/z*, (%): 359, (100) [C₂₂H₃₅N₂S⁺]; 545, (1) [C₂₂H₃₄BrN₂SPd⁺]; 625, (1) [C₂₂H₃₅Br₂N₂SPd⁺].

Dimère de Palladium 1-(β -(*éthyl*thio)propyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazo-2-ylidène dibromure 35



Une solution de ^tBuOK (42 mg, 0.38 mmol) dans du THF (15 mL) est lentement ajoutée par canule à une suspension de **31** (117 mg, 0.19 mmol) dans du THF (15 mL). Le milieu est agité pendant 2 heures à température ambiante puis le

solvant est évaporé sous vide. Le résidu est repris dans du dichlorométhane, filtré sur Célite®, puis purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/ acétone 90/10). Des cristaux jaune-orangés ont été obtenus par diffusion en couches d'éther diéthylique dans une solution de **35** dans le THF (64 mg, 63%).

Mp: 240°C déc. C₃₂H₄₄Br₄N₄S₂Pd₂ (1081.3) Calcd : C 35.54, H 4.10, N 5.18%.

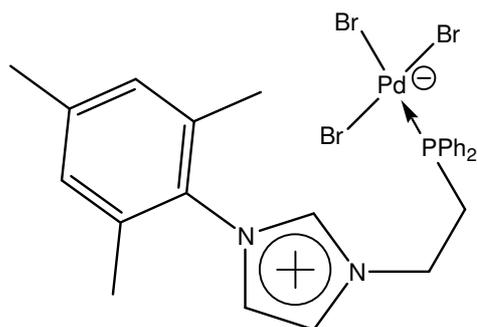
Exp : C 36.14, H 4.04, N 5.03%.

RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 7.28 (d, ³J= 1.9Hz, 1H, AlkN-CH=), 7.05 (s, 2H, CH (Mes)), 6.96 (d, ³J= 1.8Hz, 1H, MesN-CH=), 4.60 (br s, 2H, CH₂-N), 3.35 (br, 2H, S-CH₂-CH₃), 2.75 (br s, 2H, CH₂-SEt), 2.39 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.24 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.53 (t, ³J= 7.3Hz, 3H, S-CH₂-CH₃).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 155.75 (s, NCN), 139.28 (s, *p*-C (Mes)), 135.69 (s, N-C (Mes)), 134.79 (s, *o*-C (Mes)), 129.09 (s, CH (Mes)), 125.09; 121.56 (s, N-CH=), 51.67 (s, N-CH₂), 35.81 (s, S-CH₂-CH₃), 32.62 (s, CH₂-S), 20.88 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 19.10 (s, *o*-CH₃ (Mes)), 14.00 (s, S-CH₂-CH₃).

MS (FAB, mNBA) m/z, (%): 245, (100) [C₁₄H₁₇N₂S⁺]; 275, (47) [C₁₆H₂₃N₂S⁺]; 461, (7) [C₁₆H₂₂BrN₂SPd⁺]; 1001, (3) [C₃₂H₄₄Br₃N₄S₂Pd₂⁺]

Palladium 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium tribromure 36



PdBr₂(COD) (82 mg, 220 μmol) est ajouté à une suspension de **16** (102 mg, 210 μmol) dans du THF (5 mL). Le mélange est agité pendant 12 heures à température ambiante. La suspension obtenue est filtrée et lavée avec du THF (10 mL) puis avec du chloroforme (10 mL). Le solide jaune obtenu est séché sous vide (146 mg, 92%). Des cristaux ont été obtenus par diffusion en couches d'éther diéthylique dans une solution de **36** dans le DMF.

Mp : 250-255°C déc. C₂₆H₂₈Br₃N₂PPd (745.63) Calc : C 41.88, H 3.79, N 3.76%.

Exp : C 42.27, H 3.50, N 3.96%.

RMN ¹H (500 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 9.39 (t, ⁴J= 1.7Hz, 1H, N-CH-N), 8.04 (t, ^{3,4}J= 1.7Hz, 1H, MesN-CH=), 7.88 (t, ^{3,4}J= 1.7Hz, 1H, =CH-NAlk), 7.84 (m, 4H, *o*-Ph), 7.59 (m,

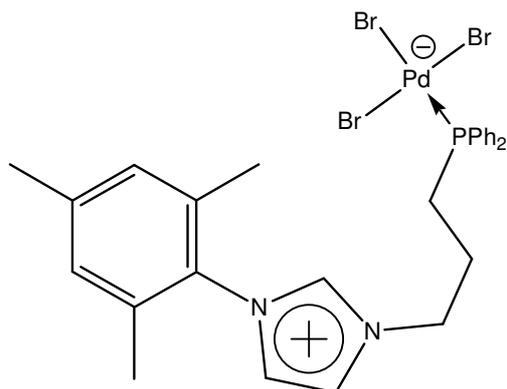
2H, *p*-Ph), 7.54 (m, 4H, *m*-Ph), 7.13 (s, 2H, CH (Mes)), 4.41 (d of t, $^3J= 6.5\text{Hz}$ $^3J= 11.2\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 3.35 (t, $^3J= 6.5\text{Hz}$, 2H, CH₂-P), 2.32 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.01 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ¹³C (125.8 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 140.67 (s, *p*-C (Mes)), 137.88 (s, N-CH-N), 134.82 (s, *o*-C (Mes)), 133.73 (s, *o*-Ph), 131.58 (s, N-C (Mes)), 131.32 (s, *p*-Ph), 129.65 (s, CH (Mes)), 128.86 (s, *m*-Ph), 124.28 (s, AlkN-CH=), 123.26 (s, MesN-CH=), 46.32 (s, N-CH₂), 29.55 (s, CH₂-P), 21.06 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.44 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

RMN ³¹P (202.5 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 20.33 (br, PPh₂).

MS (FAB, mNBA) *m/z*, (%): 399, (100) [C₂₆H₂₈N₂P⁺]; 585, (24) [C₂₆H₂₇BrN₂PPd⁺]; 665, (41) [C₂₆H₂₈Br₂N₂PPd⁺].

Palladium 1-(*γ*-diphénylphosphinopropyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazolium tribromure **37**



PdBr₂(COD) (48 mg, 0.13 mmol) est ajouté à une suspension de **18** (48 mg, 0.12 mmol) dans du THF (5 mL). Le mélange est agité pendant 12 heures à température ambiante. La suspension obtenue est filtrée et lavée avec du THF (10 mL) puis avec du chloroforme (10 mL). Le solide orange obtenu est séché sous vide (80 mg, 90%). Des cristaux ont été obtenus par diffusion en couches d'éther diéthylique dans une solution de **37** dans le DMF.

Mp : 250-255°C déc. C₁₉H₂₉Br₃N₂PPd (759.65) Calc : C 42.69, H 3.98, N 3.69%.

Exp : C 43.33, H 3.41, N 3.75%.

RMN ¹H (500 MHz, *d*₆-DMSO, 20°C): δ 9.44 (t, $^4J= 1.7\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 8.02 (t, $^3,^4J= 1.7\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=), 7.91 (t, $^3,^4J= 1.7\text{Hz}$, 1H, =CH-NAlk), 7.72 (d, $^3J= 7\text{Hz}$, 4H, *o*-Ph), 7.55 (t, $^3J= 7\text{Hz}$, 2H, *p*-Ph), 7.49 (t, $^3J= 7\text{Hz}$, 4H, *m*-Ph), 7.14 (s, 2H, CH (Mes)), 4.33 (t, $^3J= 6\text{Hz}$, 2H, N-CH₂), 2.51 (t, $^3J= 6\text{Hz}$, 2H, CH₂-P), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.06 (q, $^3J= 6\text{Hz}$, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.01 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, d_6 -DMSO, 20°C): δ 140.71 (s, *p*-C (Mes)), 137.97 (s, N-CH-N), 134.77 (s, *o*-C (Mes)), 133.51 (s, *o*-Ph), 131.30 (s, N-C (Mes)), 131.30 (s, *p*-Ph), 129.74 (s, CH (Mes)), 128.66 (s, *m*-Ph), 124.42 (s, AlkN-CH=), 123.95 (s, MesN-CH=), 50.23 (s, N-CH₂), 30.6 (s, CH₂-P), 25.35 (s, N-CH₂-CH₂), 21.06 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.59 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

RMN ^{31}P (202.5 MHz, DMSO- d_6 , 20°C): δ 23.4 (br, PPh₂).

MS (FAB, mNBA) *m/z*, (%): 413, (100) [C₁₉H₂₉N₂P⁺]; 599, (17) [C₁₉H₂₈BrN₂PPd⁺]; 679, (66) [C₁₉H₂₉Br₂N₂PPd⁺].

Conditions standard pour la catalyse des réactions de Kumada-Corriu-Tamao :

Dans un Schlenk sous argon dans un bain tempéré à 23-25°C, le pré-catalyseur (e.g. composé **26**, 0.03 mmol) est ajouté à une solution d'halogénure d'aryle (1.0 mmol) dans du THF (1 mL). L'halogénure d'arylmagnésium (1.5 mmol en solution à 2M dans du THF) est lentement ajouté au milieu réactionnel sur une période d'environ 1 minute. La réaction est conservée en atmosphère inerte pendant 18 heures puis un minimum de méthanol est utilisé pour stopper la réaction. Le mélange est alors dilué avec de l'éther diéthylique et filtré sur silice pour éliminer le métal, puis la solution est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

Chaque échantillon est analysé au moins trois fois pour vérifier la reproductibilité de l'analyse.

Chaque réaction a été effectuée au moins deux fois pour vérifier la reproductibilité du résultat.

III. 5. Références

1. a) M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanú, R. H. Crabtree, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 444. b) A. J. Arduengo, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 7927. c) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Comments Inorg. Chem.* 2004, **25**, 75. d) M. Lappert, P. Pye, G. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 1271. e) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, 1827. f) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 2546. g) S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 9079.
2. a) A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, R. P. Tooze, *Chem. Comm.* 2002, 482. b) N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics* 2003, **22**, 4750.
3. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 2000, **100**, 39.
4. M. C. Smith, S. C. Davies, D. L. Hughes, D. J. Evans, *Acta Crystallogr., Sect. E* 2001, **57**, m509.
5. M. Brenndorfer, H. A. Brune, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. Teil B* 1985, **40**, 357.
6. L. R. Hanton, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1980, **36**, 2417.
7. a) E. C. Alyea, A. Costin, G. Ferguson, G. T. Fey, R. G. Goel, R. J. Restivo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 1294. b) E. C. Alyea, G. Ferguson, M. Parvez, J. E. Davies, *Cryst. Struct. Commun.* 1982, **11**, 1713.
8. M. S. Blais, R. D. Rogers, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 2000, **593-594**, 142.
9. a) W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* 1997, **16**, 2209. b) D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* 2002, **21**, 175.
10. A. L. MacKinnon, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* 2003, **683**, 114.
11. L. C. Silva, P. T. Gomes, L. F. Veiros, S. I. Pasco, M. T. Duarte, S. Namorado, J. R. Ascenso, A. R. Dias, *Organometallics* 2006, **25**, 4391.
12. A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* 2006, **25**, 6039.
13. a) W. A. Herrmann, L.J. Goossen, M. Spiegler, *Organometallics* 1998, **17**, 2162. b) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* 2001, **20**, 2027. c) A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2003, 1009.
14. H. M. Lee, P. L. Chiu, J. Y. Zeng, *Inorg. Chim. Acta* 2004, **357**, 4313.
15. C. L. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2001, **3**, 1511.
16. K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S.-I. Kodama, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Soc. Chem. Japan* 1976, **49**, 1958.
17. V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **9**, 39.
18. G. Smith, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 1980, **198**, 199.

Chapitre IV. Etude de la complexation des ligands sur les métaux des
colonnes 8 et 9

IV. 1. Généralités

Suite à nos précédents travaux sur le nickel et le palladium, nous nous sommes intéressés à trois métaux très utilisés en catalyse : le ruthénium,¹ le rhodium² et l'iridium.³ Tous trois ont été activement étudiés, ils constituent des métaux de choix pour les réactions d'oxydoréduction de fonctions catalysées par les métaux de transition (hydrogénation, déshydrogénation oxydante, hydrosilylation, etc...). Ils sont également utiles pour la création de liaisons carbone-carbone, comme pour les réactions de métathèse des oléfines catalysées par le ruthénium ou encore les réactions de cyclopropanation catalysées par le rhodium.

Lorsque nous avons entrepris cette étude, Danopoulos *et al.* venaient tout juste de décrire de nouveaux complexes de rhodium(I) comportant des ligands phosphine-NHC identiques aux nôtres,⁴ et ils ont également essayé de les complexer sur de l'iridium(I). Toutefois, ils décrivent avoir rencontré des difficultés et n'ont finalement pas isolé les complexes désirés mais deux autres produits dont un complexe simplement coordonné par le phosphore (*Schéma 1 a*). Nous nous sommes donc dans un premier temps orientés vers l'utilisation du ruthénium avec les ligands phosphine-imidazolium. Toutefois, les résultats obtenus avec ce métal nous ont poussés à une étude plus approfondie de la chimie de coordination de ces ligands, sous leur forme de sels d'imidazoliums, sur le rhodium(I) et l'iridium(I).

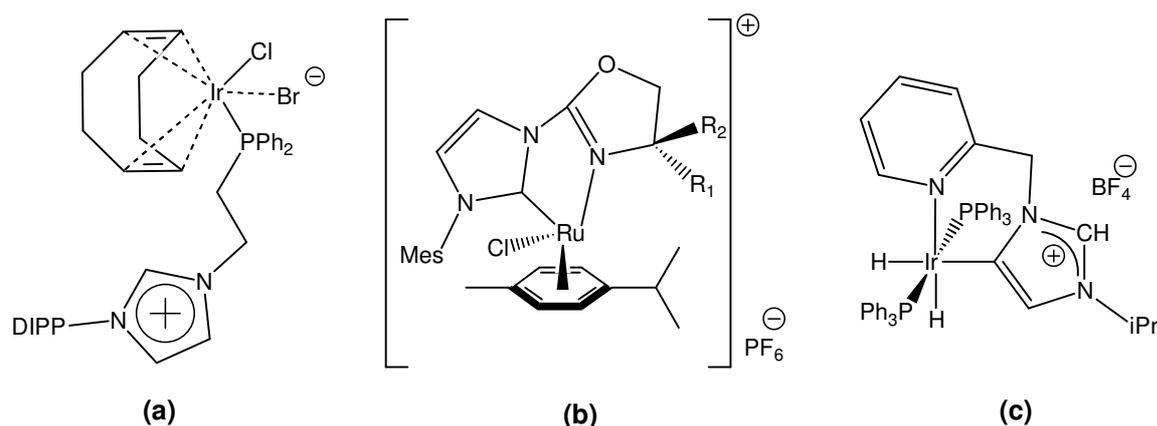


Schéma 1 : Représentation des modes de coordination des ligands bidentes composés d'un NHC ou imidazolium et d'un hétéroatome coordonnant sur les métaux étudiés.^{4,5,6}

Le schéma 1 décrit les trois types de complexes résumant tous les modes connus de coordination des ligands bidentes composés par un précurseur de carbène et un hétéroatome coordonnant : le premier complexe (a) a été décrit sans caractérisation par Danopoulos *et al.*⁴ Il correspond à un mode de coordination comparable à celle que nous avons déjà observée

avec le nickel(II) ou le palladium(II), soit la simple coordination de l'hétéroatome. Dans la mesure où ni la structure cristalline, ni les analyses de spectroscopie de masse de ce composé n'ont été publiées, on ne peut pas affirmer la coordination du contre ion.

Le complexe de ruthénium (*b*), décrit par Poyatos *et al.*,⁵ présente une coordination classique en position *cis* du carbène et de l'azote.

Le dernier complexe (*c*) correspond à une coordination particulière, obtenue par insertion CH sur le carbone le moins encombré des positions 4 et 5 du cycle imidazolium; on observe également la coordination de la phosphine. Cette forme de coordination a été appelée « anormale » par Crabtree lorsqu'il l'a mise en évidence pour la première fois en 2001.⁶

En ce qui concerne l'utilisation de ligands thioéther-NHC, peu de complexes ont été décrits à notre connaissance. Seul un complexe de rhodium(I) et quelques complexes de palladium(II), pour lesquels on observe la coordination du carbène et du soufre, ont été préparés par Seo *et al.* et Ros *et al.* (Schéma 2).⁸ Deux autres complexes présentent la coordination du carbène, mais pas du soufre, sur de l'iridium(I) et de l'argent(I).^{8a,9} Nous avons décidé d'engager nos ligands dans la préparation de complexes de rhodium(I) afin de tester leurs propriétés en catalyse.

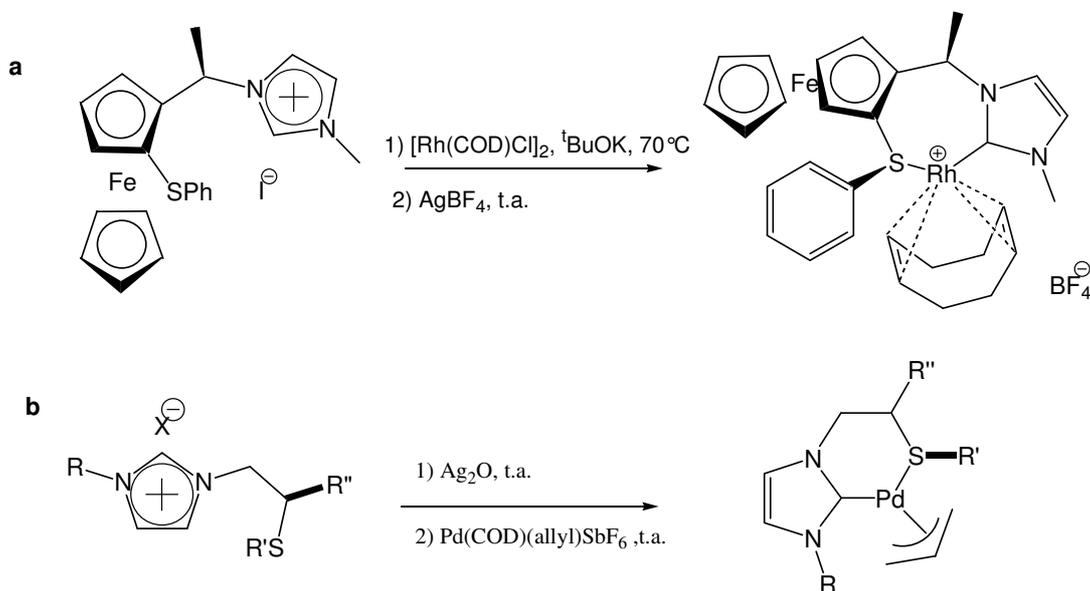


Schéma 2 : Représentation des complexes thioéther-NHC déjà décrits dans la bibliographie.

IV. 2. Chimie de coordination de ligands phosphine-imidazolium avec un précurseur de ruthénium(0) : le complexe de Roper

Ces travaux ont été effectués dans le cadre d'une collaboration interne au Laboratoire de Chimie de Coordination avec l'équipe des Dr. Guy Lavigne et Noël Lugan.

IV. 2. 1. Introduction

Ce complexe de ruthénium(0) a été découvert par le Pr. Warren Roper au début des années 70 (*Schéma 3*).⁹ Sa synthèse originale, laborieuse, est constituée de 5 étapes (*a*). En 1996, elle a été améliorée par Ogasawara *et al.*,¹⁰ par réduction d'un précurseur de ruthénium(II) dichloré à l'aide de magnésium métallique (*b*).

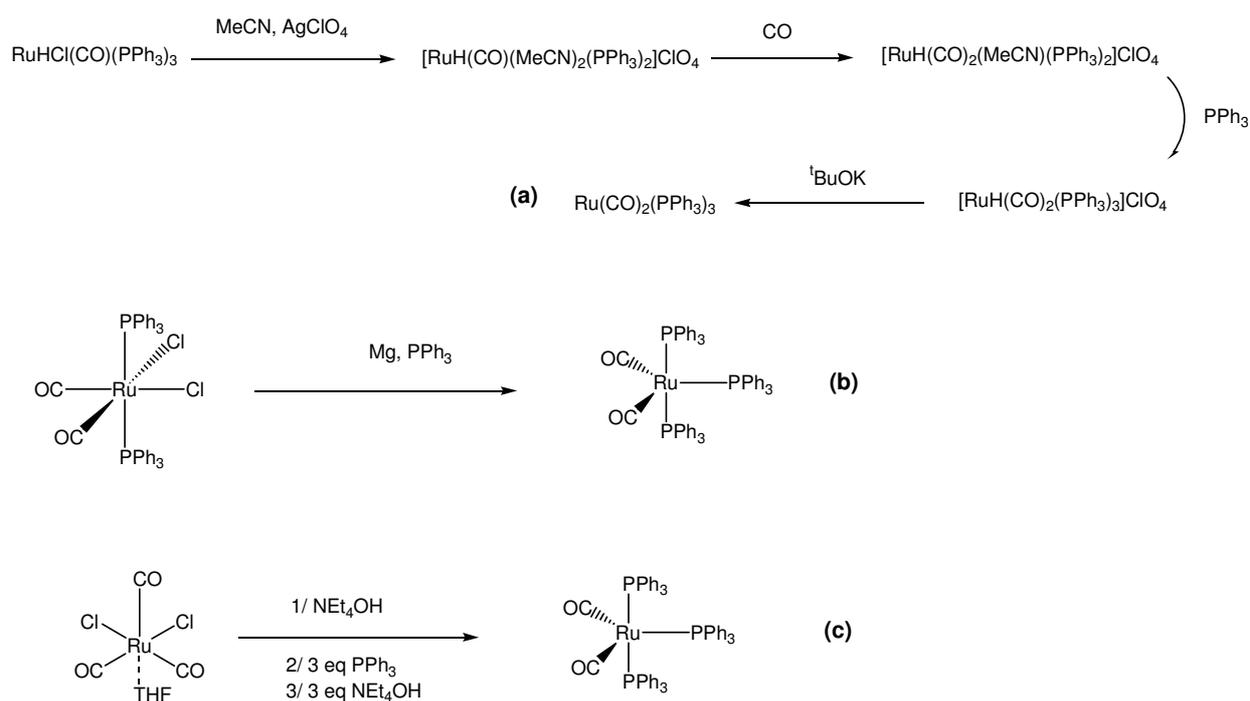


Schéma 3 : Les différentes voies de synthèse du complexe de Roper.

En 2005, Lavigne et coll. ont décrit une nouvelle voie de synthèse rapide et efficace à partir du dichloro-ruthéniumtricarboxyl ($\text{RuCl}_2(\text{CO})_3$).¹¹ Cette voie est basée sur la réduction du ruthénium(II) en ruthénium(0) *via* l'utilisation d'une base (*c*).

Du fait son accessibilité difficile jusqu'à ce jour, le complexe de Roper n'a pas été excessivement étudié dans les systèmes catalytiques. Toutefois, il est réputé pour faire des insertions CH aisées, du fait de la dissociation rapide en solution d'une des phosphines et de la richesse du métal en électrons.¹² On peut aussi noter qu'il est un des meilleurs catalyseurs pour la réaction de Murai, qui consiste en l'*ortho*-alkylation sélective de cétones aromatiques.¹³

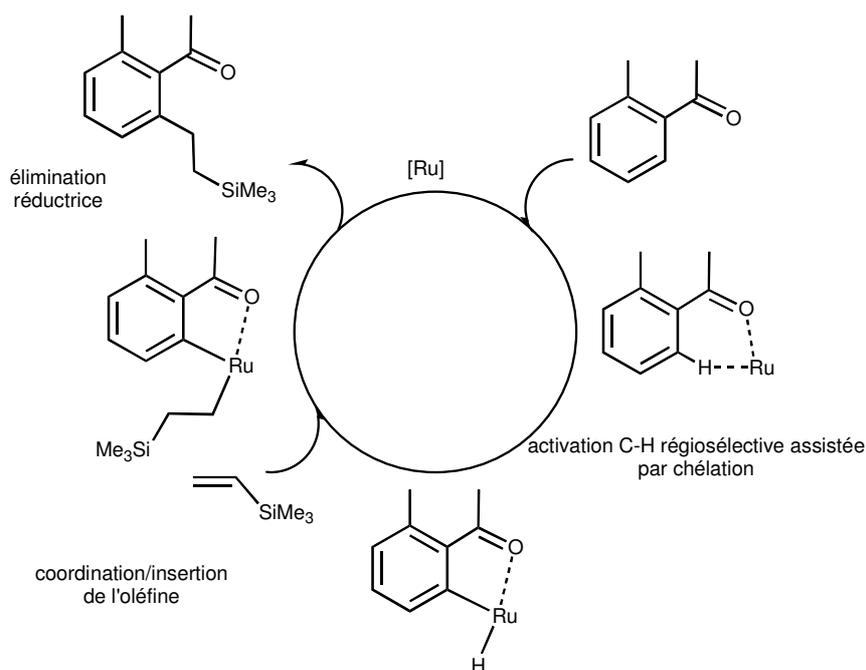


Schéma 4 : Mécanisme proposé par Murai pour l'*ortho*-alkylation des cétones aromatiques catalysés par le ruthénium.^{13b}

Le mécanisme proposé par Murai pour cette réaction (*Schéma 4*) consiste en la coordination de la cétone suivie d'une insertion C-H orientée en position *ortho* par effet chélate. Dans un deuxième temps, une oléfine va se coordonner puis s'insérer sur le complexe hydruve nouvellement formé. Le cycle catalytique se termine par une élimination réductrice, avec la libération du produit et la régénération du catalyseur.

A partir de ces considérations, nous avons pensé substituer une phosphine par un carbène N-hétérocyclique. Ce ligand, plus donneur qu'une phosphine, permettrait d'enrichir encore plus le ruthénium et par conséquent devrait favoriser les additions oxydantes dans le cadre de catalyses.

En partant de ce principe, nous avons envisagé deux stratégies. Tout d'abord, nous avons voulu tester la synthèse du complexe de Roper et la coordination du ligand en une seule étape à partir de $\text{RuCl}_2(\text{CO})_3$. La seconde stratégie consiste en une approche classique par

déprotonation du ligand puis complexation sur le complexe de Roper. Les deux approches ont été développées de concert, Mlle Benhamou de l'équipe Lavigne travaillant sur la première stratégie alors que nous abordions la seconde.

IV. 2. 2. Réduction du dichloro ruthénium tricarbonyle assistée par une base en présence du composé **16**

Dans le procédé que l'équipe Lavigne a développé pour effectuer la synthèse du complexe de Roper, il est possible de changer la base à partir du second équivalent, le premier étant nécessairement un OH⁻ pour faire une attaque nucléophile sur un CO et amorcer le processus de réduction (*Schéma 5*).

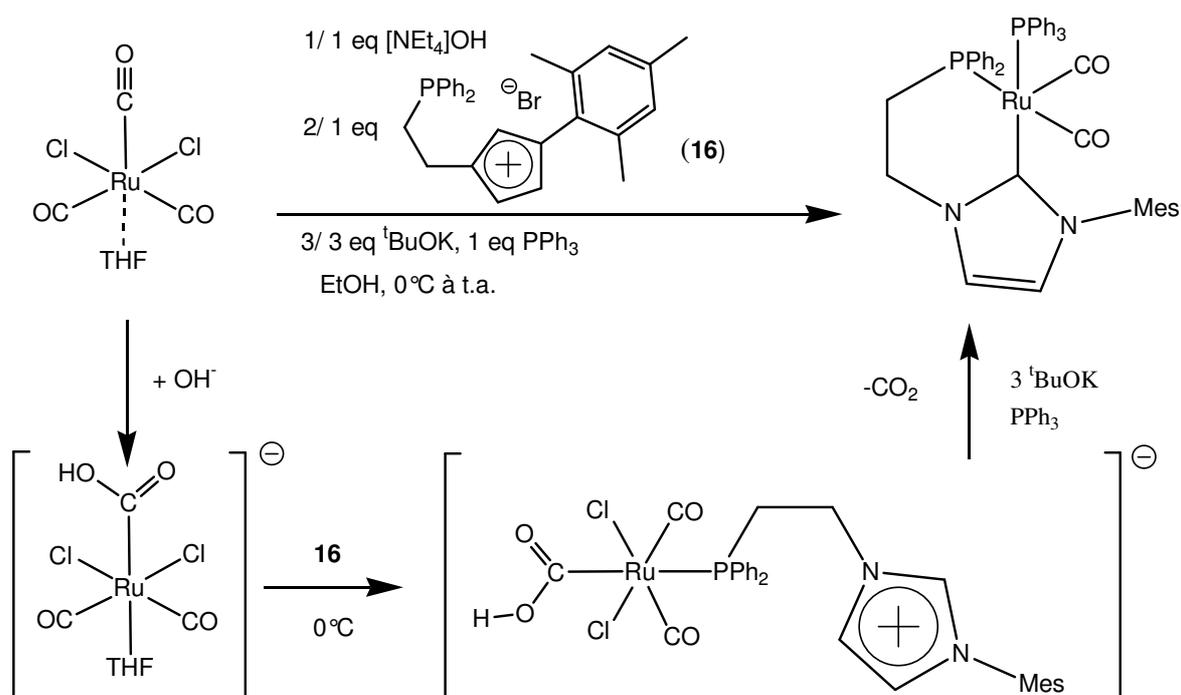


Schéma 5 : mécanisme envisagé pour la réaction de synthèse *in situ*.

Pour ce type de réaction, les analyses par spectroscopie infra-rouge sont un outil très précieux. En effet, la présence des groupements carbonyle (CO) permet de voir tout changement effectué sur le métal par déplacement des bandes d'absorption des CO. Dans le cas où l'on introduit un groupement plus σ -donneur que celui présent, on observera un déplacement des bandes vers des fréquences plus faibles. De plus, il est possible de déterminer l'état d'oxydation du métal par cette méthode : par exemple, le complexe de Roper

possède deux bandes infra-rouge pour les vibrations des CO à 1857 et 1910 cm^{-1} . Son oxyde présente deux bandes à 1943 et 2008 cm^{-1} , soit une différence d'environ 100 cm^{-1} pour le passage de l'espèce ruthénium(0) à ruthénium(II).

Lors du premier test, l'ordre choisi pour l'addition des ligands a été en premier lieu le ligand **16**, puis un équivalent de triphénylphosphine pour compléter la sphère de coordination du ruthénium(0) (*Schéma 5*).

Les deux premières étapes de la réaction se sont déroulées comme nous l'attendions. L'addition d'ions hydroxyde conduit à l'espèce hydroxycarbonyle (1650 ; 1992 ; 2057 cm^{-1}); puis, lors de l'ajout du composé **16**, un élargissement de la bande à 1990 cm^{-1} est observé, comme dans le cas de l'ajout de PPh_3 . Ce phénomène suggère la coordination de la phosphine de **16**. En revanche, la dernière étape (ajout de PPh_3 et ${}^t\text{BuOK}$) s'est soldée par un échec. A priori la réduction en ruthénium(0) n'a pas eu lieu et seules des espèces de ruthénium(II) ont pu être observées par infra-rouge.

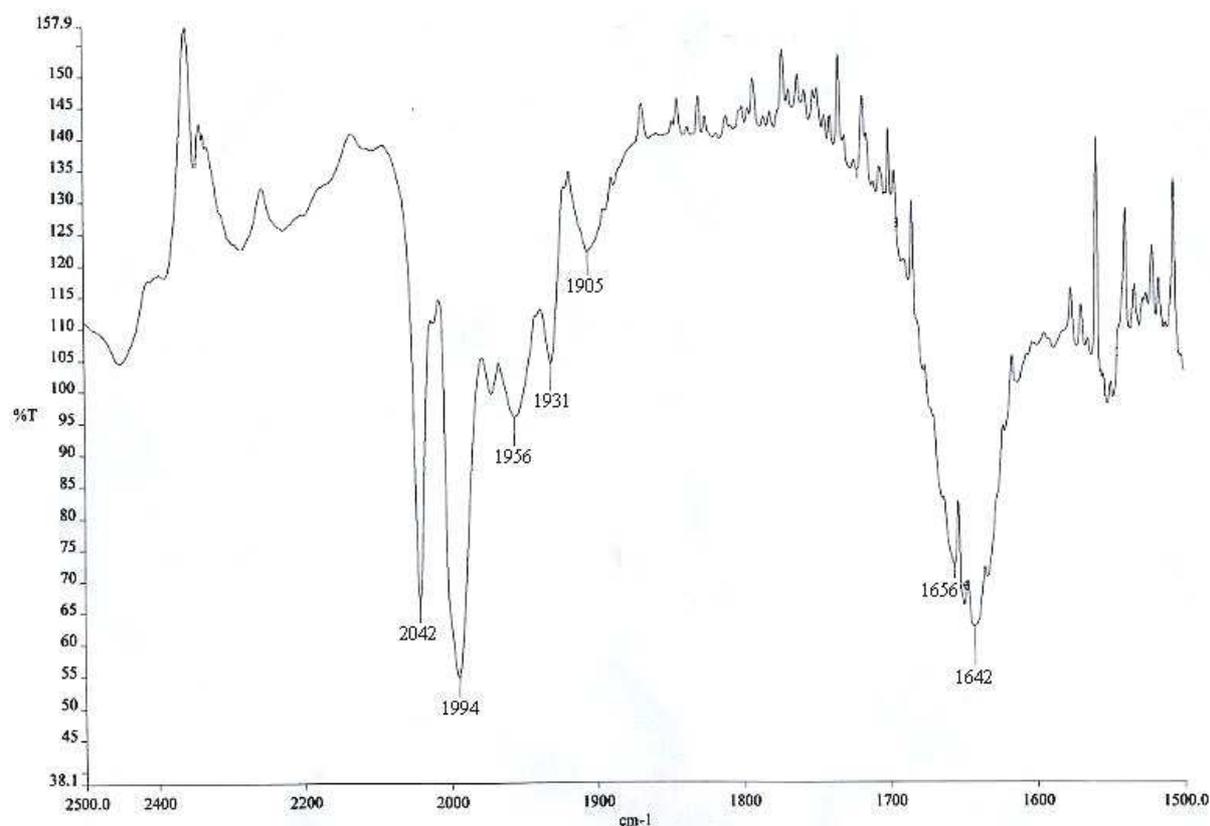


Figure 1 : Spectre infra-rouge du brut de réaction final de la deuxième synthèse « one pot ».

La réaction a été modifiée en changeant l'ordre d'addition des ligands. Cette fois, la triphénylphosphine a été introduite en premier et le composé **16** ajouté après le second équivalent de base (*Schéma 5*, en inversant **16** et PPh_3).

Lors de l'analyse finale du brut réactionnel par infra-rouge (*Figure 1*), trois principales bandes d'absorption ont été remarquées : une très large autour de 1640 cm^{-1} , attribuable à des groupements de type CO_2H ou CO_3H , les deux autres à 1994 et 2042 cm^{-1} correspondant à une espèce de ruthénium(II). Là encore aucune espèce de ruthénium(0) (ou mineure à 1905 cm^{-1}) n'a pu être observée. Les produits de réaction n'ont pas été isolés, dans la mesure où l'objectif principal de ces expériences, qui était la réduction du ruthénium(II) en ruthénium(0), n'a pas été atteint.

L'échec de cette réaction pourrait être du à une réaction secondaire. Nous pensons qu'une double réaction a lieu : la réduction est effectuée puis le produit est immédiatement réoxydé par un réactif du milieu. Le paragraphe IV. 2. 3. 2. de ce chapitre traite en partie de cette hypothèse.

IV. 2. 3. Coordination de ligands phosphine-NHC et phosphine-imidazolium sur le complexe de Roper

IV. 2. 3. 1. Coordination avec les carbènes de **16** et **17**

Nous avons commencé cette étude avec le composé **16** car, de tous nos ligands phosphine-imidazolium, il est celui qui possède les spectres RMN les plus simples. En premier lieu, nous avons choisi d'effectuer sa déprotonation afin de générer le carbène libre et de le faire réagir sur le complexe de Roper (*Schéma 6*).

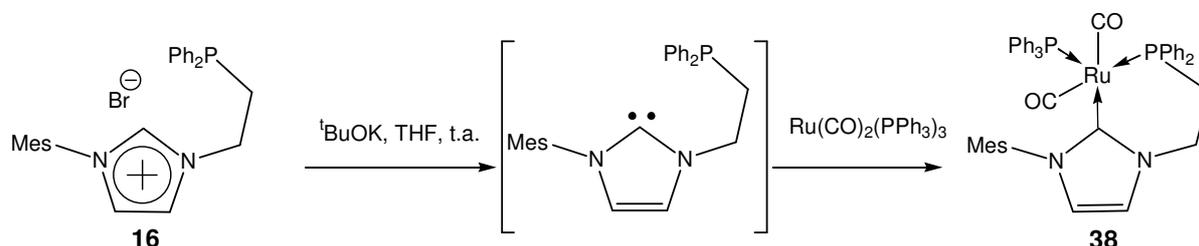


Schéma 6 : Stratégie de synthèse du dérivé du complexe de Roper avec le carbène de **16**.

Lors du premier test, nous avons suivi la réaction par infra-rouge. Nous avons pu voir les bandes correspondant au complexe de Roper ($\mu(\text{CO}) = 1857 ; 1910\text{ cm}^{-1}$) disparaître pour faire place à trois bandes respectivement à 1843 , 1868 et 1900 cm^{-1} . La bande à 1843 cm^{-1} , la

plus intense, correspond à un système où le ruthénium est plus riche en électrons, et donc à une rétrodonation plus importante dans les orbitales π des ligands CO.

Après traitement de la réaction, un produit jaune clair a été obtenu et analysé par RMN ^1H et ^{31}P . Le spectre RMN du proton s'est révélé difficile à analyser. Toutefois, aucun signal de proton de type N-CH-N n'a pu être observé. En RMN ^{31}P , deux doublets d'égale intensité sont présents à environ 30 et 39 ppm et possèdent de faibles constantes de couplage (17 Hz), indiquant une disposition en *cis* de deux phosphines. La présence de trois bandes en infra-rouge au lieu d'une ou deux attendues, et le fait que l'une d'elles se situe quasiment à équidistance des deux autres, nous a fait penser à la présence d'espèces isomères, où les ligands CO sont positionnés en *cis* ou *trans* (Schéma 7). Un tel équilibre a déjà été mis en évidence pour des analogues du complexe de Roper avec d'autres phosphines.^{10b}

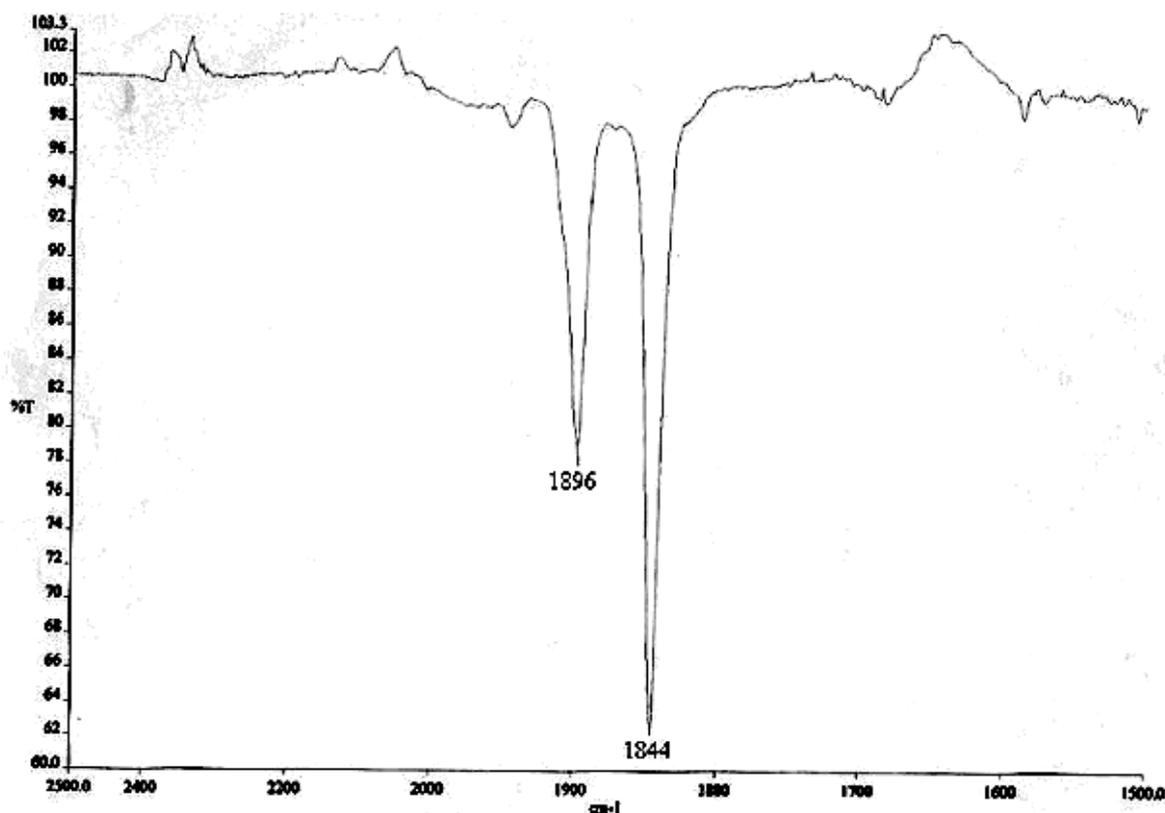


Figure 2 : Spectre de la zone entre 1500 et 2500 cm^{-1} en infra-rouge pour le complexe 39.

Suite à ce premier résultat, nous avons décidé de changer de ligand pour essayer de simplifier l'analyse du produit. En choisissant le composé **17** qui est plus encombré, nous pourrions peut être bloquer l'équilibre observé avec **16**. La réaction et le traitement ont été effectués dans les mêmes conditions (Schéma 6). Un produit jaune clair, qui montre deux bandes à 1844 et 1996 cm^{-1} en infra rouge (Figure 2), a été obtenu.

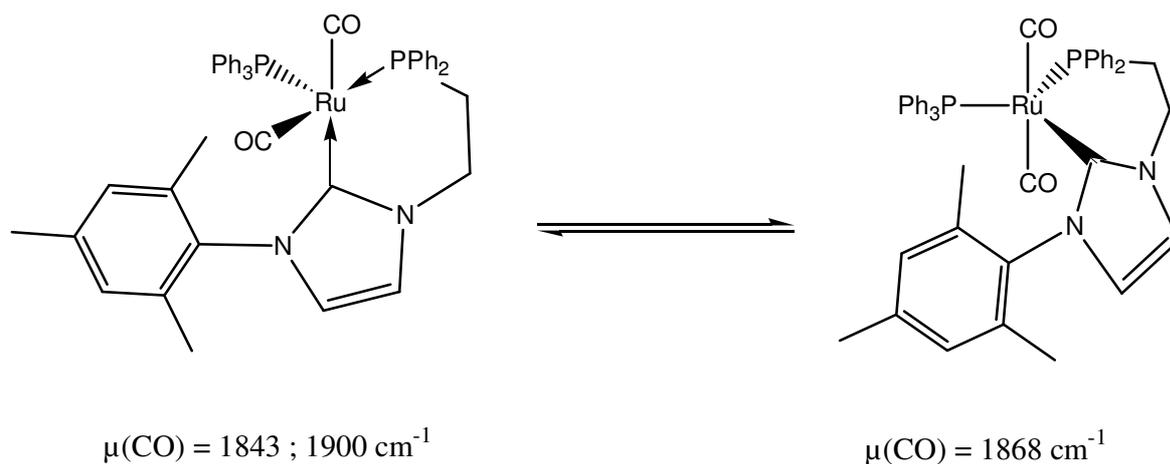


Schéma 7 : Représentation de l'équilibre du complexe **38** expliquant son spectre IR.

Les analyses RMN ^1H , ^{31}P et ^{13}C du composé **39** nous ont confirmé l'obtention du produit attendu. On notera plus particulièrement la présence d'un doublet dédoublé à 185.87 ppm en RMN ^{13}C , significatif de la présence d'un carbène sur le ruthénium, couplant avec les deux phosphores présents dans le complexe (*Figures 3,4*).

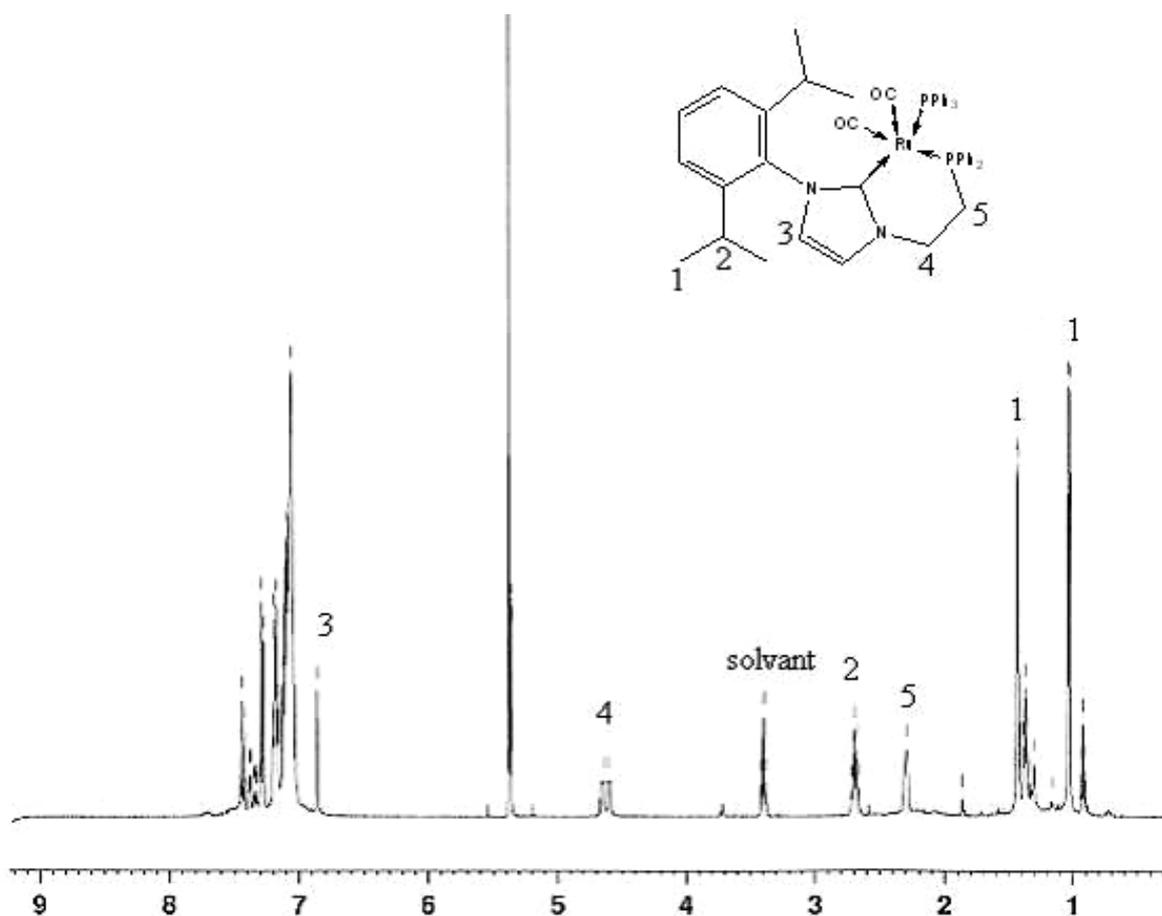


Figure 3 : Spectre RMN ^1H (500 MHz) du complexe **39** dans du CD_2Cl_2 .

L'analyse par spectroscopie infra-rouge couplée à la RMN ^{31}P nous a permis de définir la géométrie probable du complexe. En effet, la présence de deux bandes en infra-rouge nous indique qu'il n'y a qu'un isomère possédant des ligands CO en position *cis*; le spectre RMN ^{31}P , quant à lui, présente deux doublets avec des constantes de couplage de l'ordre de 30 Hz, significatives d'une disposition en *cis* des deux phosphores.

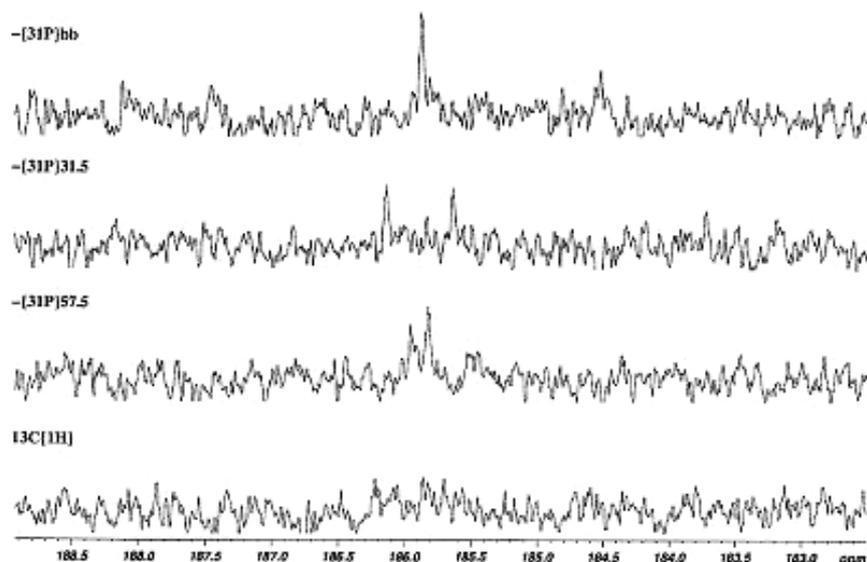


Figure 4 : Découplages sélectifs des phosphores en RMN ^{13}C (125.8 MHz) de la zone 183-189 ppm du complexe **39**.

Les composés **38** et **39** n'ont pas encore été complètement caractérisés; il manque notamment les analyses élémentaires et de spectroscopie de masse. Ceci peut être expliqué par la faible stabilité de ces composés, qui sont sensibles à l'air et se dégradent même à l'état solide sous atmosphère inerte à 0°C.

Lorsque nous avons préparé le complexe **39** pour la première fois, il a été conservé à température ambiante sous atmosphère d'argon. Au bout de deux jours, le solide jaune avait totalement changé de couleur pour devenir marron clair. Nous avons d'abord pensé qu'il avait été mis par erreur au contact d'oxygène. Nous avons donc refait le produit, qui a cette fois-ci été stocké à 3-4°C sous argon. Là encore, le produit a évolué dans le même sens mais plus lentement (environ une semaine). Le spectre infra-rouge du produit de décomposition a été effectué dans les deux cas et ils se sont révélés identiques (*Figure 5*).

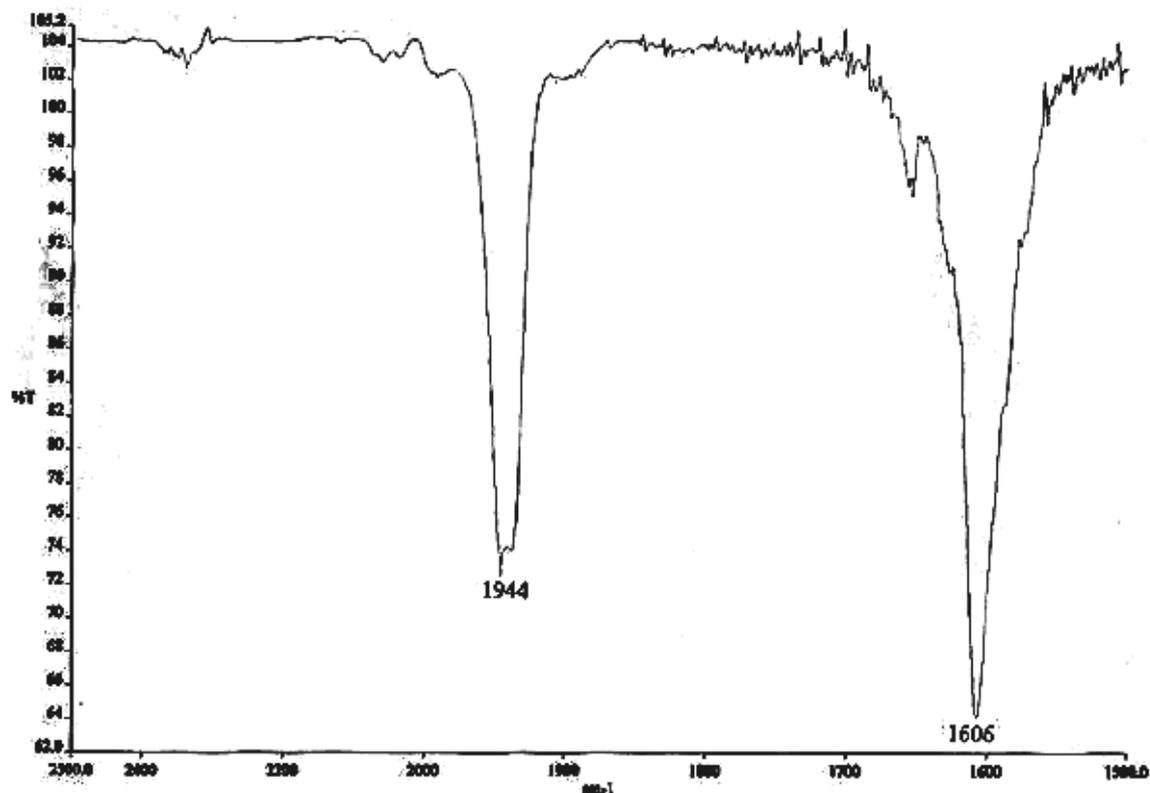


Figure 5 : Fenêtre entre 1500 et 2500 cm^{-1} du spectre infra-rouge du produit de décomposition de **39**.

La première chose à noter est que le complexe d'origine n'est plus présent. Ensuite, la large bande autour de 1940 cm^{-1} indique que nous sommes en présence de ruthénium(II). De plus, celle-ci semble composée d'au moins trois bandes, ce qui signifie que nous sommes toujours en présence d'une espèce comportant plusieurs groupements carbonyles. Le deuxième point est l'existence d'une très large et intense bande autour de 1605 cm^{-1} . Son origine n'est pas très claire mais son déplacement fait penser au signal observé lors de l'addition de OH^- sur le complexe $\text{RuCl}_2(\text{CO})_3(\text{THF})$ pour former l'intermédiaire hydroxycarbonyl dans la synthèse du complexe de Roper (*Schéma 5*).

De plus, nous avons volontairement exposé le composé **39** en solution à l'air. Bien qu'il se soit décomposé, le produit de décomposition a montré un spectre infra rouge différent de celui du produit de décomposition à l'état solide.

Pour finir, lors d'une synthèse, le produit **39** a été séché sous vide à température ambiante, durant une nuit avec un barreau aimanté en rotation. Le lendemain matin, deux fractions solides distinctes ont pu être observées. La partie supérieure à la zone de frottement du barreau aimanté avait la couleur du produit attendu tandis que celle en contact avec le barreau avait la couleur du produit de décomposition. Une analyse infra rouge de chacune des fractions a confirmé cette constatation.

Nous en avons conclu que ce produit de décomposition pourrait être issu de la réaction entre le complexe **39** et les groupements hydroxyles à la surface du verre. Cette hypothèse n'a pas encore pu être vérifiée mais elle semble la plus probable.

Les deux complexes devraient être testés prochainement en catalyse dans la réaction de Murai.

IV. 2. 3. 2. Coordination avec les sels d'imidazoliums **16** et **17**

Plusieurs exemples dans la bibliographie décrivent l'utilisation de métaux à bas degré d'oxydation pour former des complexes portant des carbènes N-hétérocycliques par addition oxydante.¹⁴ Le complexe de Roper contient du ruthénium(0), susceptible de faire de telles additions oxydantes pour conduire à des complexes de ruthénium(II). En parallèle avec les travaux sur les ligands **16** et **17** déprotonés, nous avons donc voulu étudier la réactivité des sels d'imidazoliums **16** et **17** avec le complexe de Roper, pour savoir s'ils conduiraient aux complexes espérés ou si une autre réactivité aurait lieu.

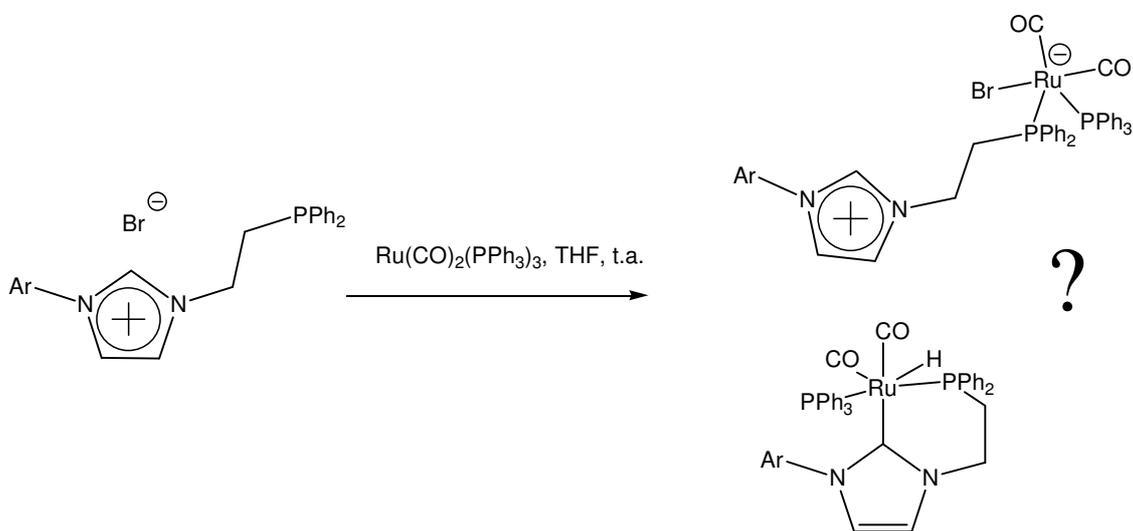


Schéma 8 : Réactivités attendues entre les ligands **16** ou **17** et le complexe de Roper.

Nous avons tout d'abord effectué les réactions à température ambiante dans du THF (*Schéma 8*). Celles-ci ont été suivies par infra-rouge. Dans les deux cas, les bandes du complexe de Roper disparaissent rapidement pour faire apparaître des signaux correspondant à une espèce de ruthénium(II) (*Figure 6*).

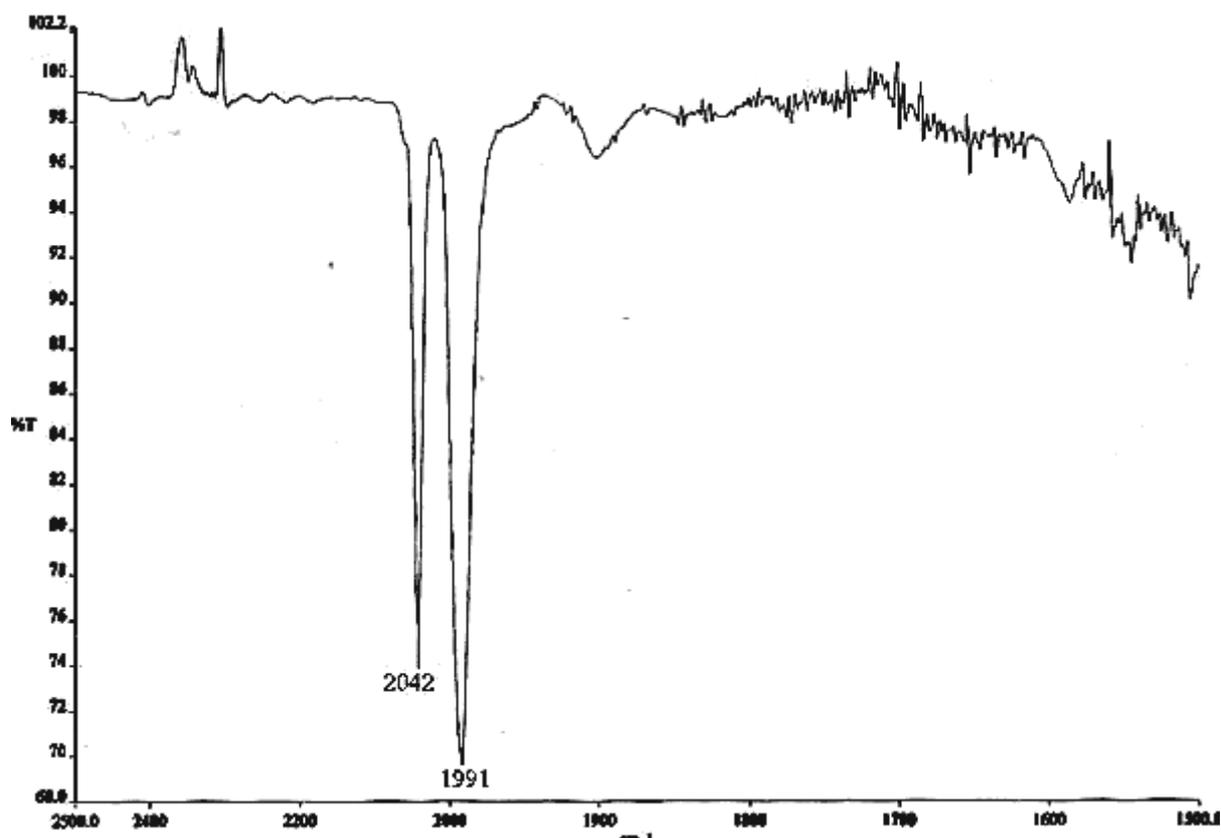


Figure 6 : Spectre de la zone entre 1500 et 2500 cm^{-1} en infra-rouge du complexe **41**, produit de réaction entre le complexe de Roper et **17**.

D'après les spectres infra-rouge, nous avons pensé aux complexes carbéniques de ruthénium(II). Toutefois, les spectres RMN ^1H des produits ont clairement montré la présence d'un proton de type imidazolium N-CH-N, ainsi que le signal d'un hydrure couplé avec deux phosphores (*Figure 7*). Des analyses RMN complètes ont permis de définir clairement la nature des composés **40** et **41** (*Schéma 9*) : en fait l'addition oxydante s'est faite en position C5 du cycle imidazolium, et non en position C2 comme nous l'attendions.

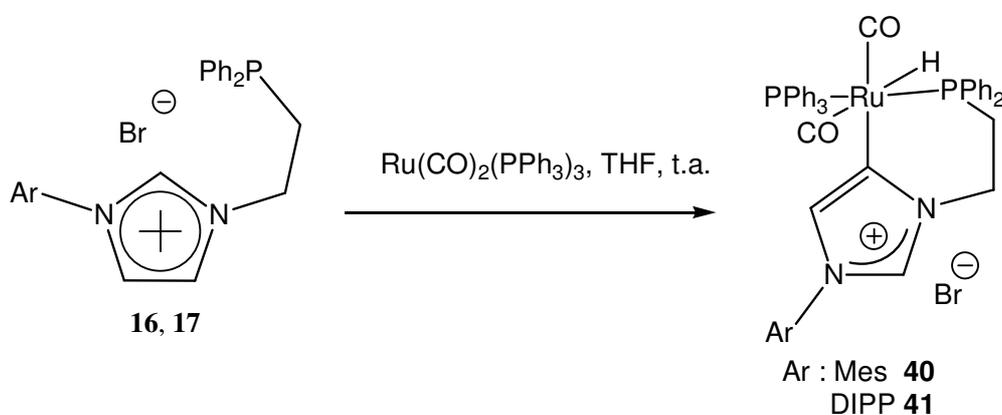


Schéma 9 : Produits de complexation des sels d'imidazolium **16** et **17** sur le complexe de Roper.

L'arrangement des ligands dans les complexes a clairement été défini malgré l'absence de structure cristallographique. En effet, l'infra-rouge nous indique que les carbonyles ont une disposition en *cis*, tandis que la RMN ^{31}P montre deux doublets avec des constantes de couplage de l'ordre de 120 Hz, indiquant un positionnement en *trans* des deux phosphores.

On peut noter la rigidité de ces complexes : l'analyse du spectre RMN ^1H du complexe **41** (Figure 7) montre que toutes les rotations potentiellement libres sont bloquées. Ainsi, quatre doublets correspondant aux CH_3 du 2,6-diisopropylphényle (*I*) sont observés au lieu d'un seul dans un système en rotation libre; de même, les deux CH apparaissent sous la forme de deux heptuplets (2). Au niveau de la chaîne alkyle, les quatre protons éthyléniques sont différenciés (5,6); enfin, grâce à l'analyse COSY45, on s'aperçoit que les deux phényles portés par PPh_2 ne sont plus identiques.

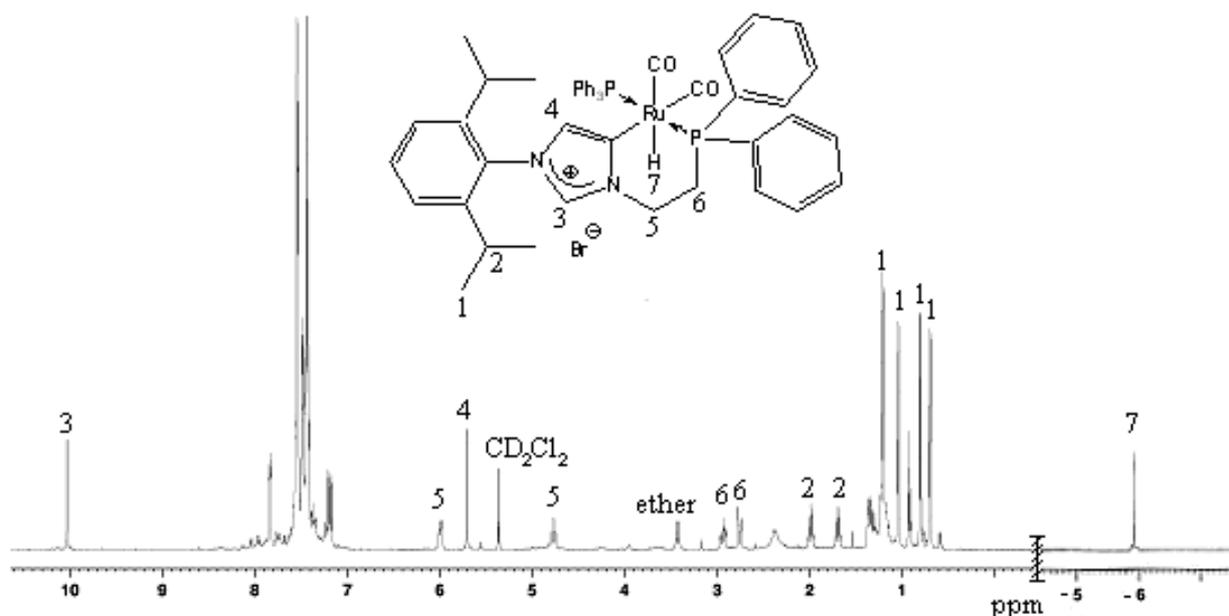


Figure 7 : Spectre RMN ^1H (500 MHz) du complexe **41** dans CD_2Cl_2 .

Une partie des travaux de Crabtree *et al.* sur l'iridium traite des carbènes anormaux.⁶ Il décrit des réactions où la formation de complexes avec des carbène normaux ou anormaux est conditionnée par la nature des contre-ions des sels d'imidazolium utilisés.^{6b} Il explique qu'en raison d'interactions entre les halogènes et le proton en C2, les dérivés halogénés conduisent au produit de complexation dit normal, tandis que l'utilisation de contre-ions non coordonnants comme le tétrafluoroborate conduisent au produit de coordination dit anormal.

Dans notre cas, bien que le métal soit différent, nous observons une coordination anormale avec un halogénure. Nous avons donc dans un premier temps vérifié que nous obtenions le

même résultat avec l'utilisation de **15**, qui possède un contre-ion tétrafluoroborate. La réaction a effectivement conduit au produit d'addition oxydante en C5.

D'autres sels d'imidazoliums ont été testés afin de voir si certaines conditions étaient nécessaires pour observer le produit d'insertion CH. Nous avons testé le chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, l'hexafluorophosphate de 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium, le composé **6a** et le bromure de 1-(2-pyridyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium. Aucun des sels testés n'a conduit à la formation de nouveaux produits. Seul le complexe de Roper initial a été observé, par RMN et infra-rouge, même après 24 heures de réaction.

L'ensemble de ces résultats nous fait penser que la réaction d'addition oxydante est favorisée par un effet chélate, dans la mesure où aucun des autres sels d'imidazoliums ne s'est coordonné. De plus, ils pourraient expliquer les résultats obtenus par Mlle Benhamou lors de la tentative de synthèse "one pot" du complexe de Roper substitué par un carbène. Si la réduction du précurseur dichloré de ruthénium(II) est effective, une addition oxydante aura lieu juste après celle-ci, conduisant au complexe **40**. Par ailleurs, la comparaison entre les valeurs des bandes du spectre infra-rouge va dans le sens de cette hypothèse.

Les résultats obtenus avec le ruthénium nous ont amenés à nous interroger sur la réactivité des sels d'imidazoliums avec d'autres métaux de transition. Ayant connaissance des travaux de Crabtree sur les carbènes anormaux avec l'iridium, nous avons voulu tester leur réactivité avec ce métal ainsi qu'avec le rhodium. De plus, nous étions intéressés par le concept de dépendance du contre-ion, conduisant à la coordination en position C2 ou C5 du cycle imidazole.

Enfin, bien que la coordination de carbènes N-hétérocycliques sur du ruthénium ait été déjà beaucoup étudiée, il faut souligner que nos complexes coordonnés par des carbènes anormaux sont les premiers mis en évidence avec ce métal.

IV. 3. Chimie de coordination du rhodium(I) et de l'iridium(I), complexation avec des ligands phosphine-imidazolium

D'un point de vue de la réactivité, le ruthénium(0) et l'iridium(I) sont assez proches, tous deux ont tendance à faire des additions oxydantes pour accroître leur degré d'oxydation de deux. Le rhodium(I) est différent dans le sens où il est relativement stable au degré d'oxydation 1.

Dès lors nous avons pensé que le rhodium aurait une chimie de coordination classique par simple coordination de la phosphine et éventuellement du contre-ion. Dans le cas de l'iridium, nous nous attendions plutôt à ce qu'il conduise à des complexes de carbènes anormaux d'iridium(III). Nous nous sommes donc efforcés de le vérifier expérimentalement.

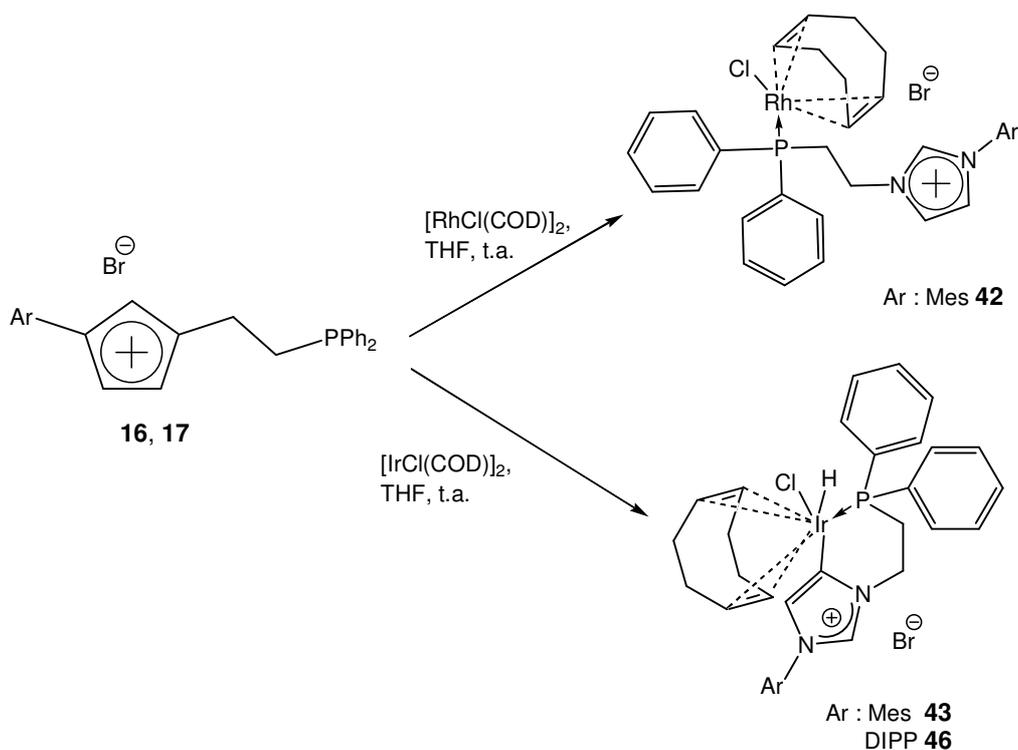


Schéma 10 : Synthèse des complexes de rhodium et d'iridium avec **16** ou **17**.

Nous avons effectué une réaction de complexation standard à partir du dimère de μ -chloro 1,4-cyclooctadiène rhodium^I avec le ligand **16** (Schéma 10). Le complexe **42** obtenu montre la présence des trois protons du cycle imidazolium et aucun hydrure en RMN ¹H (Figure 7). Les déplacements chimiques particulièrement élevés des protons éthyléniques, c'est à dire 5.85 ppm pour le carbone adjacent au cycle imidazolium (4.85 ppm pour **16** libre), et 3.2 ppm pour le second carbone du bras (2.9 ppm pour **16**), suggèrent à eux seuls une coordination au

rhodium. Le spectre RMN ^{31}P présente un simple doublet à 29 ppm avec une forte constante de couplage de 150Hz, qui confirme la complexation au rhodium.

Nous n'avons pas réussi à cristalliser ce produit pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X, et l'analyse par spectroscopie de masse négative (ESI) montre uniquement la présence de brome. Par conséquent nous avons suggéré que seul le chlore est lié au rhodium, et que la structure du complexe **42** est telle qu'elle est représentée sur le schéma 9. Ceci est conforté par des travaux effectués par Malacea *et al.* sur d'autres complexes de rhodium(I).¹⁵

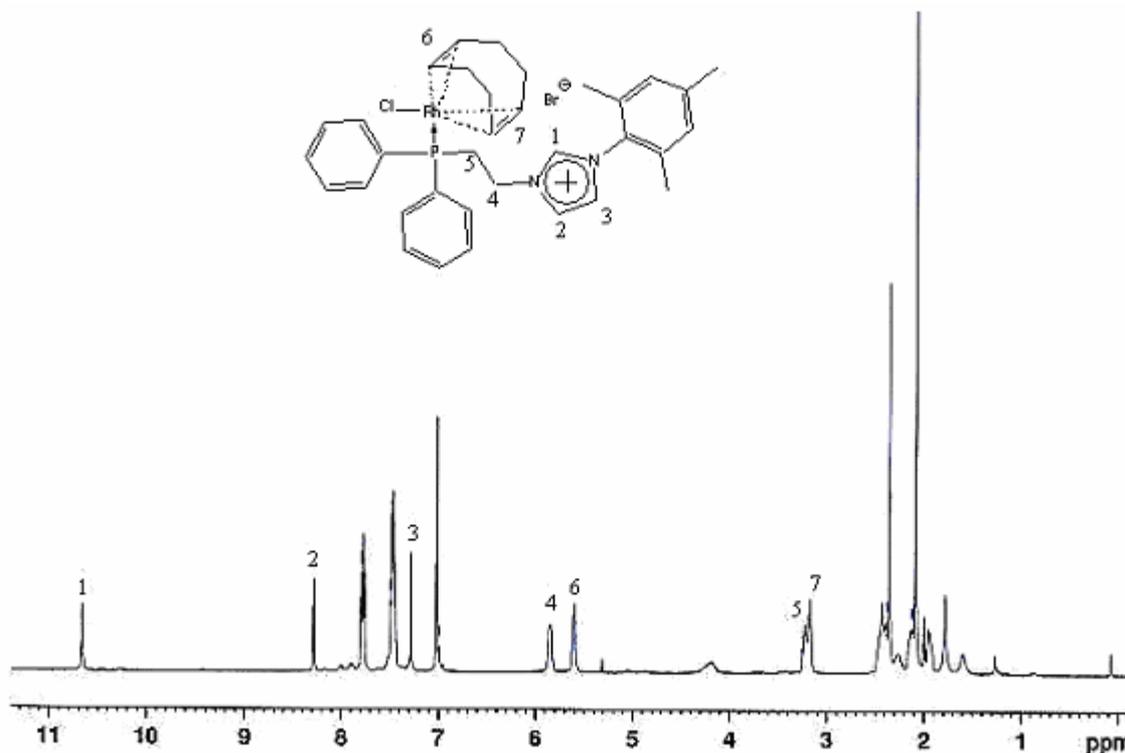


Figure 7 : Spectre RMN ^1H (500 MHz) du composé **42** dans CDCl_3 .

Nous avons eu la confirmation que le rhodium(I) ne ferait pas d'insertion CH avec nos ligands; nous n'avons donc pas développé ce type de complexes plus avant et nous nous sommes intéressés à la coordination sur l'iridium(I).

Nous avons donc reproduit à l'identique la réaction effectuée avec le rhodium(I), mais en utilisant cette fois du μ -chloro 1,4-cyclooctadiène iridium¹. Après 30 min d'agitation à température ambiante, le solvant a été évaporé et une analyse RMN ^1H du brut réactionnel a montré la présence de deux doublets à -14.5 et -15 ppm, significatifs de la présence d'un hydruire sur le métal, et celle d'un singulet à 9.7 ppm correspondant au proton N-CH-N. La RMN ^{31}P laisse penser à la formation de deux composés, à cause de la présence de deux

singulets à -1.14 et -2.39 ppm presque équivalents en intensité. Le complexe **43** a finalement été purifié et complètement caractérisé par RMN (*Figures 8,9*).

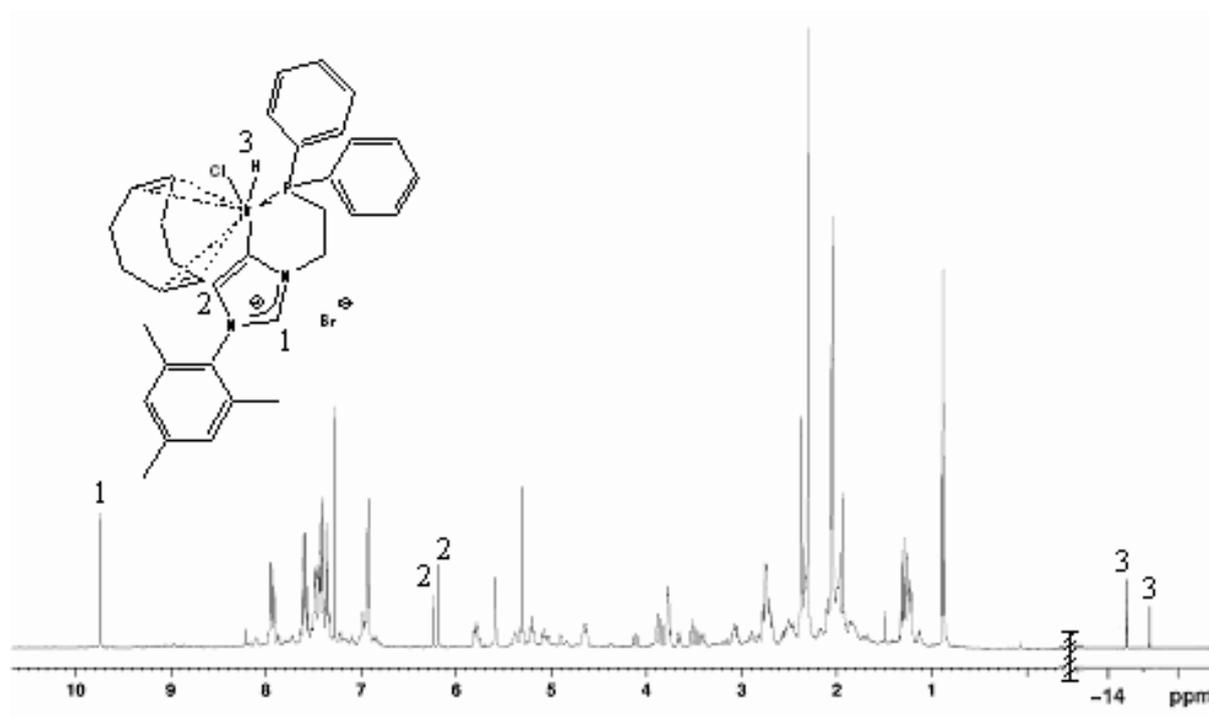


Figure 8 : Spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (500 MHz) du complexe **43** dans CDCl_3 .

On remarquera la complexité des spectres RMN ^1H et ^{13}C du complexe **43**. Toutefois, grâce aux autres analyses RMN (^{31}P , COSY45, HSQC (^1H , ^{13}C) et HMBC (^1H , ^{13}C)), il a été possible de définir ce composé comme un mélange de deux isomères. Deux hypothèses ont été mises en avant pour expliquer ce phénomène : soit le mélange d'halogènes est directement responsable, par échange de brome et chlore sur le métal, conduisant à de légères modifications d'environnement pour les atomes, soit le cyclooctadiène du complexe adopte deux conformations différentes.

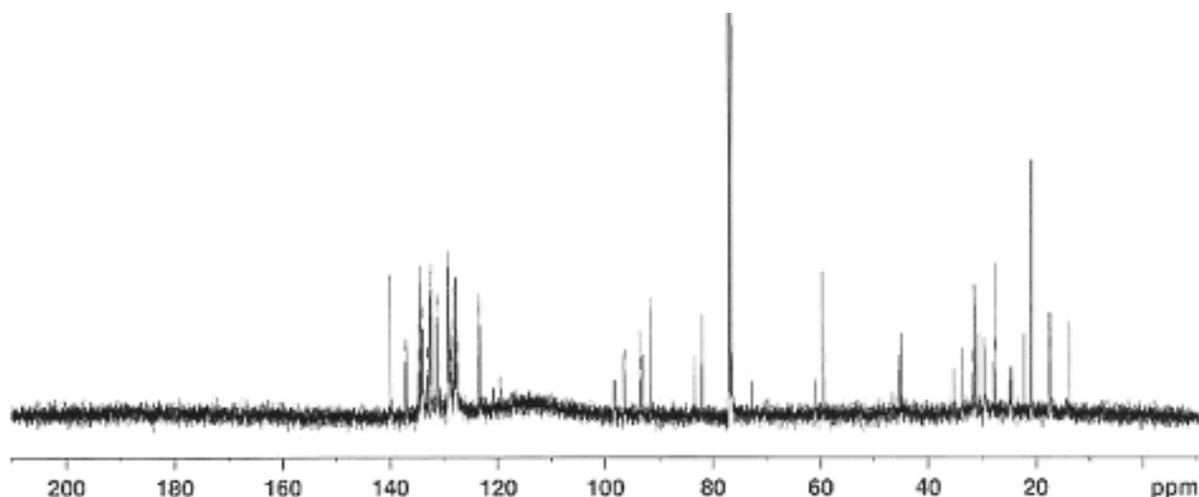


Figure 9 : Spectre RMN ^{13}C (125.8 MHz) du complexe **43** dans CDCl_3 .

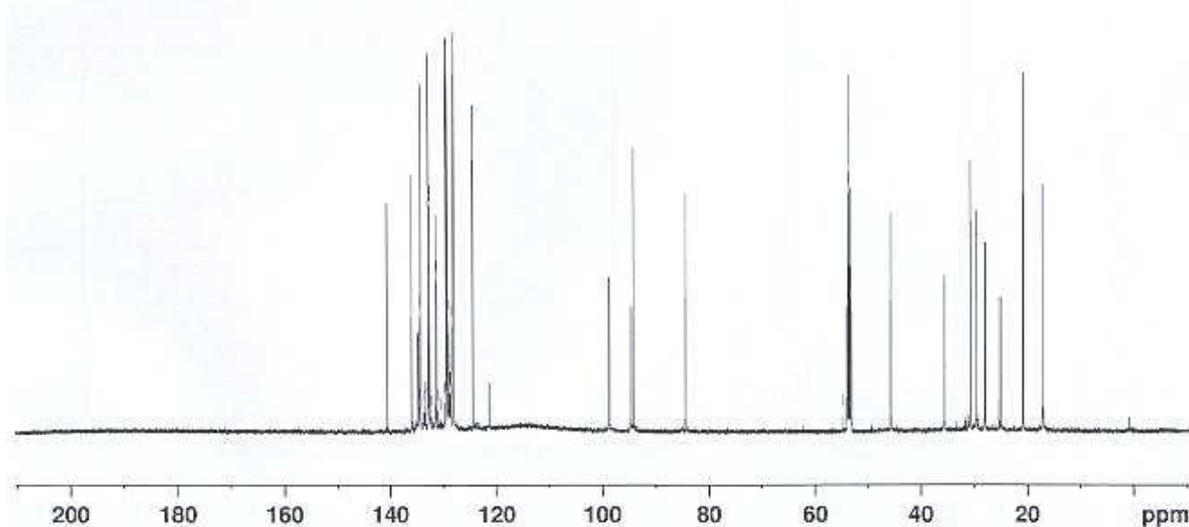


Figure 10 : Spectre RMN ^{13}C $\{^{31}\text{P}\}$ (125.8 MHz) du complexe **44** dans CD_2Cl_2 .

La première hypothèse nous a semblé la plus probable. En effet, elle est en accord avec le spectre de masse du produit **43**, qui comporte des pics correspondant à un complexe contenant un chlore (*eg.* 735, (34%) $[\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{ClIrN}_2\text{P}^+]$) et à un autre avec un brome (*eg.* 779, (36%) $[\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{BrN}_2\text{IrP}^+]$). Nous avons entrepris de refaire la réaction avec le ligand **15**. Dans la mesure où le tétrafluoroborate de **15** n'est pas coordonnant, seul un isomère devrait être observable. Le complexe **44** ainsi formé a confirmé cette hypothèse et a permis de montrer que, comme pour le ruthénium(0), la réaction d'insertion CH avait lieu sur le carbone en position 5.

On remarquera que, comme dans le cas des complexes de ruthénium, les rotations dans les complexes d'iridium sont partiellement ou totalement bloquées. Le spectre RMN ^1H du composé **44** montre les CH en position *mé*ta du mésityl sous la forme d'un large singulet et les CH_3 en *ortho* apparaissent équivalents (2,3) ; toutefois, dans le spectre RMN ^{13}C , on voit deux carbones distincts pour chacun d'eux (Figures 10,11). La fluxionalité du cyclooctadiène, couramment observée, est ici complètement empêchée, ce qui permet de distinguer tous ses protons et carbones à température ambiante. Il en est de même pour les protons du bras éthylénique qui deviennent tous non-équivalents (6,7).

La réaction a été effectuée dans du dichlorométhane deutéré afin d'évaluer la vitesse de la réaction et éventuellement d'observer un intermédiaire réactionnel. Nous avons donc analysé le milieu réactionnel après 5 min d'agitation à température ambiante. Le spectre RMN ^{31}P montre la présence de deux signaux, le signal majoritaire à 2.4 ppm correspondant au produit; le second est un singulet à 19.4 ppm. Le ligand **15** libre (-20 ppm) n'a pas été observé, la

coordination du phosphore est donc quasi-instantanée. En RMN ^1H , on peut voir le produit attendu et un signal minoritaire de type N-CH-N à 9.00 ppm.

Après 20 min de réaction, les signaux à 19.4 ppm en RMN ^{31}P et à 9.00 ppm en RMN ^1H ont disparu. Seul reste le produit d'insertion C-H. La présence de cet intermédiaire confirme l'hypothèse d'une réaction par effet chélate déjà évoquée lors des réactions avec le complexe de Roper.

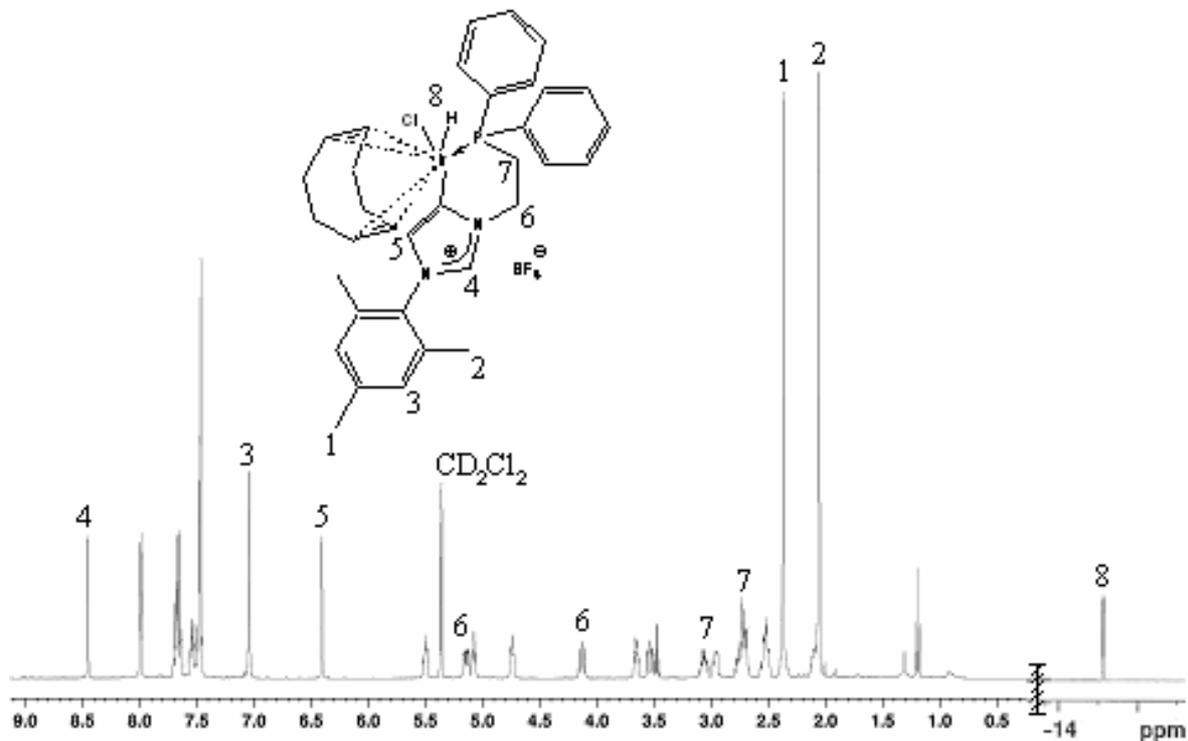


Figure 11 : Spectre RMN ^1H (500 MHz) du complexe **44** dans CD_2Cl_2 .

Nous avons voulu mettre en évidence la compétition entre les réactions d'addition oxydante et acido-basique. Pour cela, nous avons effectué une réaction dans du THF- d_8 , en additionnant le solvant sur un mélange de $^t\text{BuOK}$, **16** et $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ dans des rapports 1,2/1/0,5. L'idée était de voir si l'état d'oxydation du métal est un paramètre plus important que la nature du contre-ion et de vérifier qu'en présence d'une base forte et de contre-ions halogénés, on observe ou non de l'insertion CH en position C5. Après 5 min de réaction, le spectre RMN ^1H (200 MHz) du milieu ne présente aucun signal d'hydrure. Plusieurs signaux de type N-CH-N sont observés mais en tant que produits minoritaires. En RMN ^{31}P , de nombreux signaux sont visibles, toutefois la plupart d'entre eux ont des déplacements chimiques négatifs et sont minoritaires. Seul un signal est très largement majoritaire, avec un déplacement chimique proche de -2 ppm. En nous référant à une publication de Danopoulos *et al.*,⁴ nous avons obtenu le déplacement chimique en phosphore d'un ligand similaire à **17** sur

de l'iridium(I), à 23 ppm. Cette valeur est en accord avec l'intermédiaire de réaction que nous avons précédemment observé à 19.4 ppm. La valeur de -2 ppm est plus en accord avec les complexes d'iridium(III) que nous avons précédemment observés.

Nous avons donc pensé que la réaction d'addition oxydante avait lieu en premier mais qu'elle était suivie par une réaction acido-basique (*Schéma 11*). Pour le vérifier, nous avons effectué quelques analyses RMN complémentaires afin de mettre en évidence l'insertion CH, et pour voir si un carbène normal était également lié au métal.

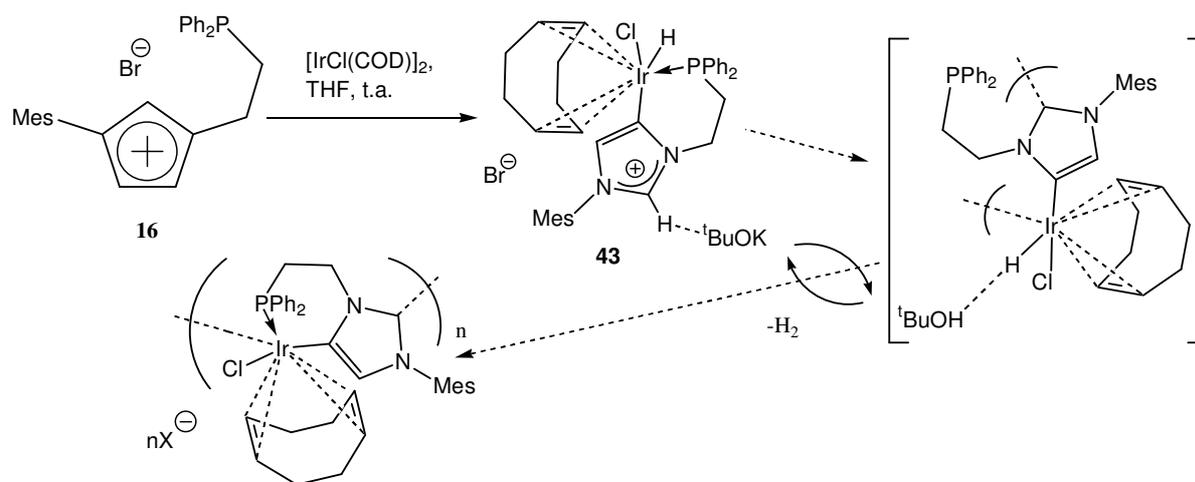


Schéma 11 : Mécanisme réactionnel supposé lors de la réaction avec $t\text{BuOK}$. $X = t\text{BuO}$ ou Cl ou Br .

La RMN ^1H (500 MHz) ainsi qu'une expérience COSY45 ont montré que nous étions en présence d'un système présentant 2 hydrogènes sur le cycle imidazole. En RMN $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$, un faible signal est présent à environ 152 ppm, caractéristique d'un carbène lié à l'iridium. Une expérience HMBC (^1H , ^{13}C) a finalement mis en évidence le couplage entre les deux protons du cycle imidazole et le carbone à 152 ppm. Ces analyses semblent montrer que le produit de coordination en C2 (**45**) est le composé très largement majoritaire (*Schéma 12*). Aucun signal significatif d'un carbène anormal n'a pu être détecté. Seule la présence du cyclooctadiène n'a pu être confirmée par RMN lors de ce test : il est possible que celui-ci soit fluxionnel dans la molécule. Il est à noter qu'aucun signal de ce composé libre n'a pu être détecté. Toutefois, une analyse par spectrométrie de masse (FAB) a confirmé sa présence dans le complexe, avec un signal à $m/z = 699$ (100%) correspondant au complexe attendu moins l'halogène qu'il porte.

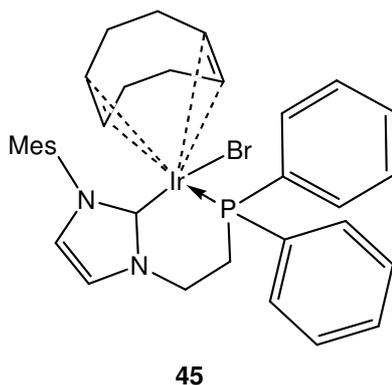


Schéma 12 : Représentation proposée pour le complexe **45**.

La réactivité que nous venons de décrire avec l'iridium(I) va à l'encontre de ce que Danopoulos a décrit avec le même précurseur d'iridium et le ligand **17**. Il dit observer une simple coordination par le phosphore sans donner plus de détails sur le composé obtenu.⁴ Nous avons donc refait la réaction à température ambiante dans le dichlorométhane ou le THF, car les conditions de température et de solvant n'ont pas été communiquées dans sa publication. Dans les deux cas, une conversion de 100% en produit **46**, provenant de la réaction d'addition oxydante en position C5 (*Schéma 10*), a été observée après 20 minutes de réaction. Le composé **46** a été complètement caractérisé par RMN et spectroscopie de masse, ne laissant aucun doute quant à la nature du produit. On notera que la plupart des déplacements chimiques en RMN ¹H sont communs ou très voisins entre **17** et **46**; c'est pourquoi il est possible qu'une erreur d'interprétation ait été commise par le groupe de Danopoulos. Cela nous rappelle que lors d'utilisation de métaux de transition réactifs, notamment à bas degré d'oxydation, il ne faut pas se limiter aux analyses standards mais utiliser les outils comme la RMN sur des fenêtres plus importantes pour être sûr d'avoir des données fiables.

En conclusion à ces travaux avec l'iridium(I), nous avons confirmé une partie des résultats décrits par Crabtree sur les carbènes N-hétérocycliques anormaux, en montrant qu'en l'absence de base, seule la réaction oxydante en position C5 est observable, et ce quel que soit le contre-ion. Cela prouve que l'obtention des NHCs anormaux se fait par addition oxydante tandis que celle des NHCs normaux se fait par réaction acido-basique.

De plus, nous avons montré que le degré d'oxydation du métal utilisé n'a a priori pas ou peu d'importance sur le résultat de la réaction. En effet, lorsque les réactions d'addition oxydante et acido-basique sont mises en compétition sur de l'iridium(I), on n'observe pas d'insertion CH avec les ligands possédant un contre-ion halogéné.

Pour finir, nous avons prouvé que la réaction d'insertion CH est favorisée par effet chélate, avec la détection d'un intermédiaire réactionnel présentant un système imidazolium et une chélation par le phosphore à l'iridium.

IV. 4. Chimie de coordination du rhodium(I), complexation avec les ligands thioéther-imidazolium

Nous avons voulu préparer des complexes de rhodium(I) à partir de nos ligands thioéthers afin de voir si la coordination du soufre aurait lieu et savoir si les complexes résultants auraient des propriétés catalytiques plus intéressantes que celui décrit par Seo *et al.*⁸ Il est à noter que nos ligands peuvent conduire à des métallacycles à 6 ou 7 chaînons. Le complexe de Seo *et al.* possède, lui, un métallacycle à 7 chaînons.



Schéma 13 : Méthode générale de préparation des complexes thioéther-NHC de rhodium(I).

Nous avons choisi d'utiliser les ligands **20-22** pour la synthèse de ces complexes. Les différences entre ces trois ligands permettent de faire varier l'encombrement stérique près du métal au niveau du carbène et, s'il y a coordination, au niveau du soufre.

Pour les préparer, nous avons utilisé une méthode décrite par Herrmann (*Schéma 13*).¹⁶ Elle consiste à générer un dimère de rhodium(I) ponté par deux alcoolates, qui va ensuite réagir avec le sel d'imidazolium pour conduire au complexe coordonné par un carbène. Cette synthèse présente l'avantage d'éviter les mélanges d'halogènes, car seul le contre-ion du sel d'imidazolium est coordonné. Dans un premier temps, nous avons voulu isoler les complexes neutres, mais leur grande solubilité dans la plupart des solvants organiques a rendu leur purification difficile. Finalement, nous avons effectué la substitution de l'halogène présent sur le métal par un tétrafluoroborate, conduisant à des complexes ioniques moins solubles.

Tableau 1 : Résultats de synthèse des complexes thioéther-NHC de rhodium(I).

Ligands	Ar	R	Produits	Rendement (%)
20	Mes	^t Bu	47	81
21	Mes	Et	48	76
22	DIPP	^t Bu	49	79

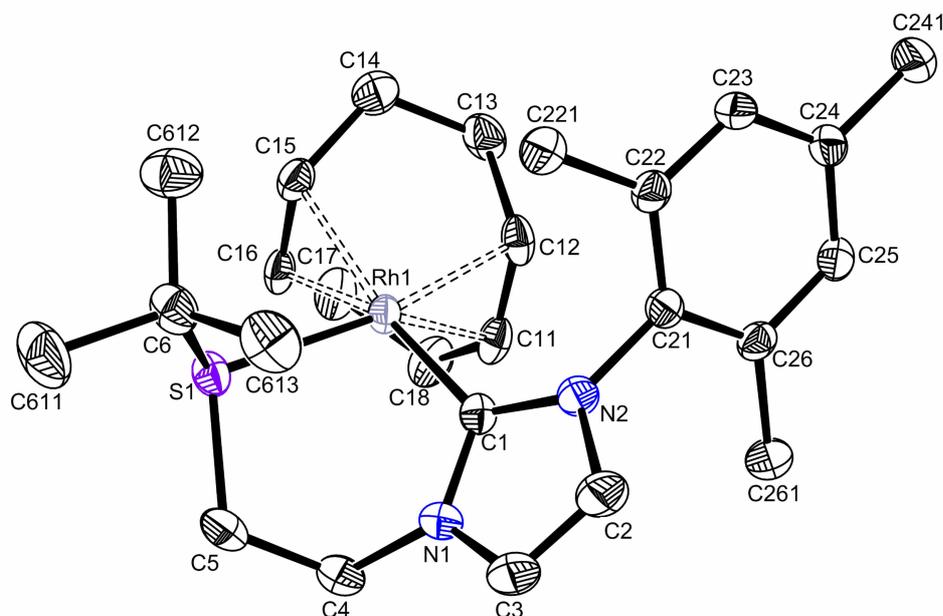


Figure 12 : Représentation ORTEP du fragment cationique du complexe **47**. Les ellipsoïdes sont tracés à 50% de probabilité. Le contre-ion (BF_4), la molécule de CDCl_3 co-cristallisée et les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Trois complexes ont été synthétisés avec de bons rendements (*Tableau 1*). Ils ont été complètement caractérisés et analysés par diffraction des rayons X (*Figures 12, 13, 14*). Ces structures ont permis de confirmer la coordination du soufre, seulement suggérée en RMN par la variation de déplacement chimique du carbone quaternaire porté par le soufre. En effet, en RMN ^{13}C , celui-ci passe de 43 ppm pour les ligands libres à 51 ppm pour les complexes.

L'arrangement des ligands autour du rhodium est de type plan carré où le carbène et le thioéther sont coordonnés en *cis*. Par comparaison entre les structures de **20** et de **47**, on peut voir que la coordination du soufre n'a pas d'influence significative sur les longueurs de liaisons S-C.

Dans les complexes, les liaisons Rh-CH (COD) en *trans* du carbène sont légèrement plus longues que celles en *trans* du soufre, confirmant le meilleur caractère σ -donneur du carbène. Les longueurs de liaisons Rh-NHC, Rh-S, Rh-CH (COD) que nous observons pour ces deux structures sont comparables à celle observées pour le complexe de rhodium décrit par Seo (*Tableau 2*).^{8a}

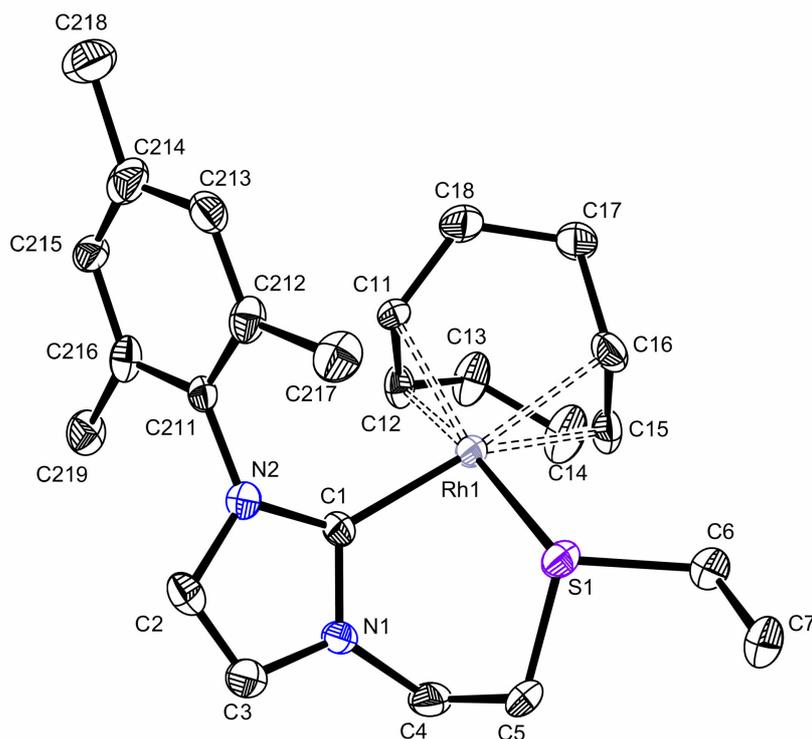


Figure 13 : Représentation ORTEP du fragment cationique du complexe **48**. Les ellipsoïdes sont tracés à 50% de probabilité. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Tableau 2 : Comparaison des paramètres structuraux de **47**, **48**, **49** et du complexe de Seo (Schéma 2, a).^{8a}

Paramètres	47	48	49	Seo
Distances (Å)				
Rh(1)-C(1)	2.032(4)	2.042(7)	2.020(5)	2.051(7)
Rh(1)-S(1)	2.4076(10)	2.351(2)	2.3940(18)	2.394(2)
Rh(1)-C(11)	2.145(4)	2.149(6)	2.127(6)	2.137(7)
Rh(1)-C(12)	2.175(4)	2.148(8)	2.150(6)	2.148(9)
Rh(1)-C(15)	2.199(4)	2.175(6)	2.191(6)	2.225(9)
Rh(1)-C(16)	2.222(4)	2.228(8)	2.212(7)	2.236(8)
C(1)-N(1)	1.351(5)	1.360(9)	1.341(7)	1.342(9)
C(1)-N(2)	1.366(5)	1.365(9)	1.356(7)	1.319(9)
S(1)-C(5)	1.827(4)	1.806(9)	1.791(8)	1.785(7)
S(1)-C(6)	1.863(4)	1.808(8)	1.848(9)	1.802(7)
Angles (°)				
C(1)-Rh(1)-S(1)	88.93(11)	82.5(2)	89.94(16)	89.0(2)
N(1)-C(1)-N(2)	104.0(3)	104.1(6)	103.9(5)	105.7(6)

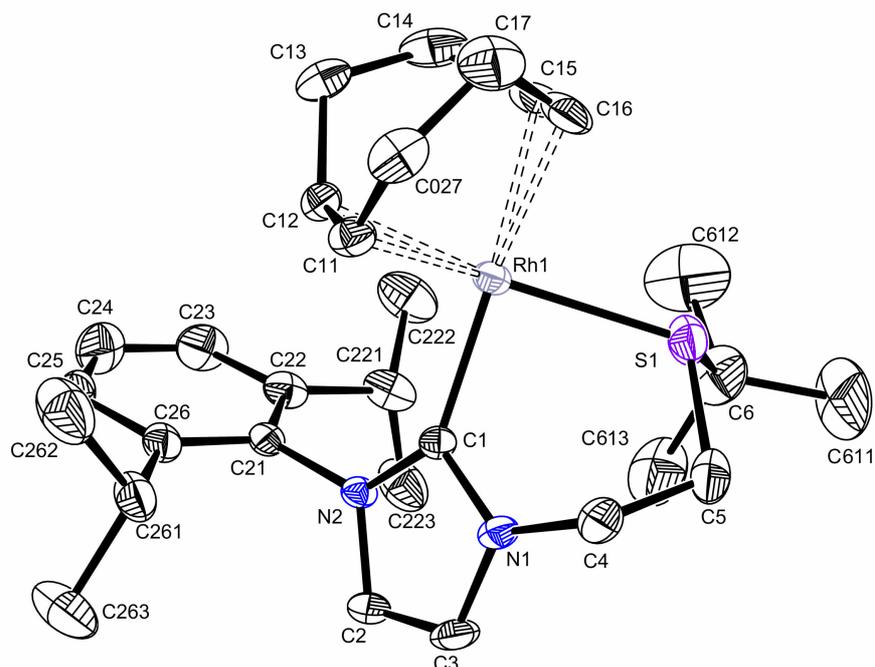


Figure 14 : Représentation ORTEP du fragment cationique du complexe **49**. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité. Les hydrogènes et le contre-ion (BF_4) ont été omis pour plus de clarté.

Ces synthèses constituent certains de nos résultats les plus récents, les complexes n'ont donc pas pu être engagés dans des études catalytiques poussées. Toutefois, quelques tests préliminaires ont été effectués afin de vérifier si nos complexes possédaient des propriétés catalytiques.

Les complexes **47** et **49** ont été testés en hydrosilylation des cétones avec le diphenylsilane (*Tableau 3*).

Tableau 3 : Résultats préliminaires en hydrosilylation des cétones avec **47** et **49**.

Catalyseur (%)	R	Solvant	Temps de réaction (h)	Rendement (%) ^a
47 (2)	H	CH_2Cl_2	17	90
47 (2)	H	THF	17	>99
47 (1)	H	THF	24	90
49 (1)	H	THF	8	>99
47 (1)	OMe	THF	24	80
49 (1)	OMe	THF	6	>99

a) Rendement déterminé par RMN ^1H .

Les conditions ne sont pas optimisées, mais le complexe **49** présente une bonne activité pour cette catalyse. Le composé **47** semble, lui, un peu moins actif. Des complexes de rhodium(I) comportant des ligands bidentes NHC-oxazoline ont déjà été décrits et utilisés comme catalyseurs de la réaction d'hydrosylation des cétones par César *et al.* ainsi que Yuan *et al.*¹⁷ Toutefois, il nous est impossible de faire une comparaison rigoureuse avec les résultats décrits par Yuan *et al.* dans la mesure où les temps de réaction ne sont pas communiqués.^{17b} Nous nous sommes donc intéressés aux résultats de Gade *et al.*^{17a,c} Leurs catalyseurs sont très actifs et les vitesses de catalyse semblent largement supérieures aux nôtres puisqu'ils arrivent à obtenir des rendements de l'ordre de 90% à -60°C, avec des temps de réaction du même ordre que **49**. Toutefois, les rendements n'excèdent pas 90% même à température ambiante alors que nous avons obtenu des réactions quantitatives avec **49**. De plus, nos conditions opératoires sont légèrement différentes puisque nous avons fait les catalyses dans un milieu deux fois plus dilué que les leurs. Ce point de vue est donc encourageant et il sera intéressant d'étudier plus en profondeur les propriétés catalytiques de nos complexes pour cette réaction.

Le complexe **47** a également été testé en hydrogénation par transfert de la benzophénone; la réaction a été effectuée dans une solution de KOH (0.1M) dans l'*iso*-propanol à 80°C, avec 0.5% de catalyseur en milieu aérobie ou sous argon. En présence d'air, on observe un début d'activité catalytique puis rapidement un précipité noir apparaît. Sous argon, la réaction n'a été effectuée qu'une seule fois avec une durée de 3.5 heures, et le rendement isolé pour ce test est de 75%. La réaction serait à effectuer de nouveau pour confirmer ce résultat.

Au cours de cette étude, nous n'avons pas eu le temps d'explorer plus en profondeur les propriétés catalytiques de nos complexes. Les premiers résultats de catalyse sont prometteurs; une étude approfondie pour les deux types de catalyse testés ainsi que pour d'autres réactions doit être effectuée.

IV. 5. Conclusion

Les travaux sur le ruthénium, le rhodium et l'iridium, nous ont essentiellement conduits à étudier la réactivité de nos ligands. Nous avons démontré que les ligands phosphine-imidazolium conduisent, en présence de métaux réactifs comme le ruthénium(0) et l'iridium(I), à des complexes liés au carbone 5 du cycle imidazolium et non pas au carbone 2 comme attendu.

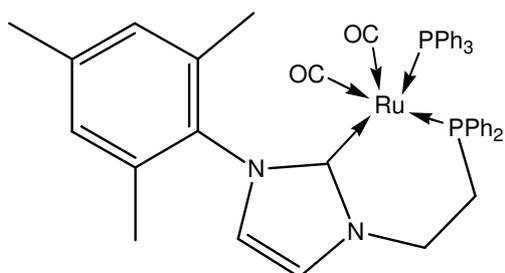
Il est à noter que les composés **40** et **41** constituent les premiers exemples de complexes de ruthénium comportant un carbène lié anormalement. Ces complexes devront être testés en catalyse afin d'évaluer leur activité (hydrogénation, hydrogénation par transfert, etc...).

De plus, nous avons montré que la réaction du ligand **17** (bromure de 1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)imidazolium) avec $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ne conduit pas au produit de simple coordination par le phosphore, comme l'a décrit Danopoulos, mais à un complexe d'iridium(III) comportant un carbène anormal.

De nouveaux complexes comportant des carbènes normaux ont également été isolés; avec le ruthénium(0), nous avons vu que les complexes obtenus avec les ligands phosphine-NHC sont très réactifs et qu'ils évoluent facilement en espèces de ruthénium(II). Cela nous encourage à les tester dans des réactions où le complexe de Roper classique n'est pas assez réactif.

Avec le rhodium, nous avons obtenus trois nouveaux complexes comportant des ligands thioéther-NHC. Deux d'entre eux ont pu être testés en catalyse, et ont montré une activité pour les réactions testées. Il reste maintenant à effectuer une étude catalytique plus complète avec cette nouvelle famille de composés.

IV. 6. Partie expérimentale

Ruthénium⁰ triphénylphosphine bis-carbonyle 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène 38

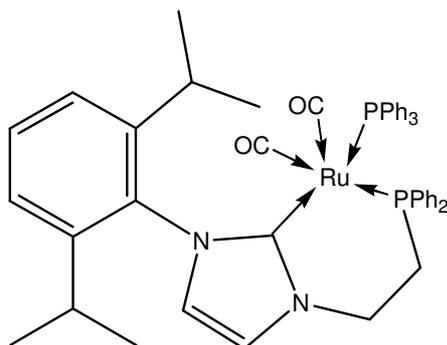
Du THF (3 mL) est rapidement ajouté à un mélange de ^tBuOK (7 mg, 62.4 μmol) et de **16** (24 mg, 50.1 μmol) à température ambiante. Le milieu est laissé sous agitation pendant 10 min puis lentement transféré par canule (5 min) sur une solution de Ru(CO)₂(PPh₃)₃ (47 mg, 49.8 μmol) dans du THF (7 mL). Le milieu est laissé sous agitation pendant 2 heures puis concentré (c.a. 1 mL). Le milieu est ensuite précipité avec du pentane (10 mL), filtré et lavé avec du pentane (10 mL). Le produit obtenu est dissous dans du dichlorométhane, filtré sur Célite® et précipité avec du pentane (10 mL). Après filtration, le produit est séché sous vide pour donner un solide jaune clair sensible à l'air (25 mg, 61%).

C₄₆H₄₂N₂O₂P₂Ru (817.87)

RMN ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 6.75-8.00 (br, 29H, *o,m,p*-CH (PPh₃) ; *o,m,p*-CH (PPh₂); CH=CH; *m*-CH (Mes)), 4.56-4.77 (m, 1H, N-CH₂), 4.25-4.55 (m, 1H, N-CH₂), 3.10-3.25 (m, 1H, CH₂-P), 2.70-2.90 (m, 1H, CH₂-P), 2.49 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.42 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.16 (s, 3H, *o*-CH₃).

RMN ³¹P NMR (81 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 39.45 (d, ²J_{P-P} = 17.5Hz, PPh₃); 30.47 (d, ²J_{P-P} = 17.5Hz, PPh₂).

IR (THF): μ (CO) 1900; 1868; 1843 cm⁻¹.

Ruthénium⁰ triphénylphosphine bis-carbonyle 1-(β-diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène 39

Du THF (12 mL) est rapidement ajouté à un mélange de ^tBuOK (29 mg, 250 μmol) et de **17** (115 mg, 220 μmol) à température ambiante. Le milieu est laissé sous agitation pendant 10 min puis lentement transféré par canule (5 min) sur une solution de Ru(CO)₂(PPh₃)₃ (199 mg, 210 μmol) dans du THF (28 mL). Le milieu est laissé sous agitation pendant 2 heures puis concentré (c.a. 3 mL). Le milieu est ensuite précipité avec du pentane (40 mL), filtré et lavé avec du pentane (40 mL). Le produit obtenu est dissous dans du dichlorométhane, filtré sur Célite® et précipité avec du pentane (30 mL). Après filtration, le produit est séché sous vide pour donner un solide jaune clair sensible à l'air (166 mg, 92%).

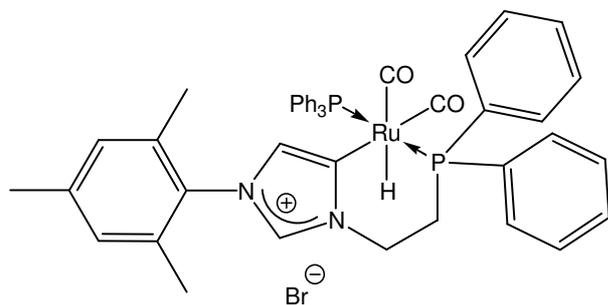
Mp: 145-150°C déc. C₄₉H₄₈N₂O₂P₂Ru (859.95).

RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 7.44 (t, ³J = 7.7Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.28 (d, ³J = 7.8Hz, 2H, *m*-CH (DIPP)), 7.18 (q, ³J = 7.5Hz, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.12-7.06 (br, 19H, *o,m,p*-CH (PPh₃); *m,p*-CH (PPh₂)); =CH-NAlk, 6.86 (d, ³J = 1.7Hz, 1H, (DIPP)N-CH=), 4.62 (dt, ³J_{P-P} = 21Hz ³J = 5Hz, 2H, N-CH₂), 2.69 (h, ³J = 6.8Hz, 2H, CH-(CH₃)₂), 2.30 (t, ³J = 5Hz, 2H, CH₂-P), 1.43 (d, ³J = 6.7Hz, 6H, CH-(CH₃)₂), 1.03 (d, ³J = 6.8Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 217.5 (t, ²J_{C-P} = 18.5Hz, CO), 185.87 (dd, ²J_{C-P} = 35; 63Hz, N-C-N), 147.07 (s, *o*-C (DIPP)), 143.07 (d, ¹J_{C-P} = 22.9Hz, *ipso*-C (PPh₂)), 137.71 (s, N-C (DIPP)), 133.94 (d, ²J_{C-P} = 11.6Hz, *o*-CH (PPh₃)), 132.34 (d, ²J_{C-P} = 13.7Hz, *o*-CH (PPh₂)), 129.99 (d, ³J_{C-P} = 9.4Hz, *m*-CH (PPh₃)), 129.39 (s, *m*-CH (DIPP)), 128.38 (s, *p*-CH (PPh₃)), 127.81 (s, *p*-CH (PPh₂)), 127.50 (d, ³J_{C-P} = 8.4Hz, *m*-CH (PPh₂)), 123.63 (s, (DIPP)N-CH=), 123.44 (s, *m*-CH (DIPP)), 120.49 (s, =CH-NAlk), 51.04 (d, ²J_{C-P} = 10.2Hz, N-CH₂), 34.05 (d, ¹J_{C-P} = 19Hz, CH₂-P), 28.26 (s, CH-(CH₃)₂), 25.53; 22.28 (s, CH-(CH₃)₂).

RMN ³¹P NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 57.45 (d, ²J_{P-P} = 29Hz, PPh₃); 31.46 (d, ²J_{P-P} = 29Hz, PPh₂).

IR (THF): μ (CO) 1896; 1844 cm⁻¹.

Bromure de 1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazol-5-ylidène triphénylphosphine bis-carbonyle ruthénium^{II} **40**

La réaction peut être effectuée dans du THF ou du dichlorométhane. Dans un tube de Schlenk sous argon, **16** (48 mg, 100 μ mol) est mélangé à $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ (94 mg, 100 μ mol). Du solvant (4 mL) est ajouté puis la solution est agitée à température ambiante pendant 4 heures. La solution est alors concentrée (*ca.* 1 mL) puis du pentane est ajouté (15 mL). Le résidu est filtré, lavé avec du pentane (15 mL) et séché sous vide pour conduire à un solide blanc crème (84 mg, 93%).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 9.95 (d, $^4J = 1.4\text{Hz}$, 1H, N-CH-N), 7.80-7.88 (m, 2H, *o*-CH (PPh_2)), 7.50-7.58 (m, 14H, *o,m,p*-CH (PPh_2); *o*-CH (PPh_3)), 7.40-7.46 (m, 9H, *m,p*-CH (PPh_3)), 6.92 (s, 1H, *m*-CH (Mes)), 6.88 (s, 1H, *m*-CH (Mes)), 6.00 (ddt, $^{2,3}J = 4$; 9Hz; $^3J_{\text{H-P}} = 30$ Hz, 1H, N-CH₂), 5.72 (d, $^4J = 1.4\text{Hz}$, 1H, (Mes)N-CH=), 4.77 (ddt, $^{2,3}J = 4$; 9Hz; $^3J_{\text{H-P}} = 30\text{Hz}$, 1H, N-CH₂), 2.94 (m, 1H, CH₂-P), 2.75 (m, 1H, CH₂-P), 2.30 (s, 3H, *p*-CH₃), 1.89 (s, 3H, *o*-CH₃), 1.45 (s, 3H, *o*-CH₃), -5.97 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 21\text{Hz}$, 1H, Ru-H).

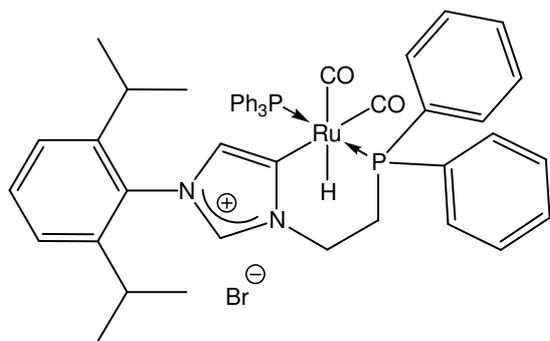
RMN ^{13}C (125.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 199.06; 196.39 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 11\text{Hz}$, CO), 143.36 (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 15$; 17Hz, AlkN-C=), 140.01 (s, *p*-C (Mes)), 137.80 (s, N-CH-N), 134.52; 134.06 (s, *o*-C (Mes)), 131.57 (s, N-C (Mes)), 135.90 (dd, $^{1,2}J_{\text{C-P}} = 47.1$; 3.1Hz, *ipso*-C (PPh_2)), 135.68 (dd, $^{1,2}J_{\text{C-P}} = 43.5$; 2.0Hz, *ipso*-C (PPh_2)), 134.91 (dd, $^{1,2}J_{\text{C-P}} = 43.3$; 2.8Hz, *ipso*-C (PPh_3)), 133.18 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 10.8\text{Hz}$, *o*-CH (PPh_3)), 132.90 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 19.4\text{Hz}$, *o*-CH (PPh_2)), 132.82 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 12.0\text{Hz}$, *o*-CH (PPh_2)), 131.20 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 10.5\text{Hz}$, *m*-CH (PPh_2)), 130.73 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.2\text{Hz}$, *p*-CH (PPh_2)), 130.30 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 1.8\text{Hz}$, *p*-CH (PPh_3)), 129.16; 129.03 (s, *m*-CH (Mes)), 128.16 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 6\text{Hz}$, (Mes)N-CH=), 128.84 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 7.0\text{Hz}$, *m*-CH (PPh_2)), 128.56 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9.5\text{Hz}$, *m*-CH (PPh_3)), 47.82 (s, N-CH₂), 29.47 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 33\text{Hz}$, CH₂-P), 20.77 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.44; 16.89 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

RMN ^{31}P (202.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 43.2 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 227\text{Hz}$, PPh_3), 39.8 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 227\text{Hz}$, PPh_2).

IR (THF): μ (CO) 1987; 2041 cm^{-1} .

MS (FAB, mNBA matrix) m/z , (%): 497, (73) $[C_{26}H_{24}N_2PRu^+]$; 761, (94) $[C_{44}H_{41}N_2P_2Ru^+]$; 789, (100) $[C_{45}H_{41}N_2OP_2Ru^+]$; 819, (18) $[C_{46}H_{43}N_2O_2P_2Ru^+]$.

Bromure de 1-(β -diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl) imidazol-5-ylidène triphénylphosphine bis-carbonyle ruthénium^{II} 41



La réaction peut être faite dans du THF ou du dichlorométhane. Dans un tube de Schlenk sous argon, **17** (56 mg, 110 μ mol) est mélangé à $Ru(CO)_2(PPh_3)_3$ (100 mg, 110 μ mol). Du solvant (10 mL) est ajouté puis la solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures. La solution est alors concentrée (*ca.* 1 mL) puis du pentane est ajouté (15 mL). Le résidu est filtré, lavé avec du pentane (15 mL) et séché sous vide pour conduire à un solide blanc (95 mg, 95%).

$C_{49}H_{49}BrN_2O_2P_2Ru$ (940.86). Calcd : C 62.55, H 5.25, N 2.98%.

Exp : C 58.42, H 5.18, N 2.86%.

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$, 20°C): δ 10.03 (d, $^4J = 1Hz$, 1H, N-CH-N), 7.81-7.86 (m, 2H, *o*-CH (PPh_2)), 7.40-7.58 (m, 24H, *o,m,p*-CH (PPh_3); *o,m,p*-CH (PPh_2); *p*-CH (DIPP)), 7.20 (d, $^3J = 7.8Hz$, 1H, *m*-CH (DIPP)), 7.17 (d, $^3J = 7.8Hz$, 1H, *m*-CH (DIPP)), 6.00 (ddt, $^{2,3}J = 3.9$; 13.2Hz; $^3J_{H-P} = 30.2Hz$, 1H, N-CH₂), 5.71 (d, $^4J = 1Hz$, 1H, (DIPP)N-CH=), 4.77 (ddt, $^{2,3}J = 3.9$; 13.2Hz; $^3J_{H-P} = 19.8Hz$, 1H, N-CH₂), 2.89-2.98 (m, 1H, CH₂-P), 2.75 (br t, $^3J = 12.7Hz$, 1H, CH₂-P), 1.99 (h, $^3J = 6.8Hz$, 1H, CH-(CH₃)₂), 1.69 (h, $^3J = 6.8Hz$, 1H, CH-(CH₃)₂), 1.20 (d, $^3J = 6.8Hz$, 3H, CH-(CH₃)₃), 1.05 (d, $^3J = 6.8Hz$, 3H, CH-(CH₃)₃), 0.80 (d, $^3J = 6.8Hz$, 3H, CH-(CH₃)₃), 0.70 (d, $^3J = 6.8Hz$, 3H, CH-(CH₃)₃), -5.94 (t, $^2J_{H-P} = 21Hz$, 1H, Ru-H).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, $CDCl_3$, 20°C): δ 198.89; 196.49 (t, $^2J_{C-P} = 11Hz$, CO), 145.52; 145.17 (s, *o*-C (DIPP)), 143.19 (dd, $^2J_{C-P} = 14.7$; 15.7Hz, AlkN-C=), 138.41 (s, N-CH-N), 135.91 (dd, $^{1,2}J_{C-P} = 47.1$; 3.5Hz, *ipso*-C (PPh_2)), 135.68 (dd, $^{1,2}J_{C-P} = 43.1$; 2.3Hz, *ipso*-C (PPh_2)), 134.85 (dd, $^{1,2}J_{C-P} = 46.1$; 3.1Hz, *ipso*-C (PPh_3)), 133.31 (d, $^2J_{C-P} = 10.8Hz$, *o*-CH (PPh_3)), 132.84 (d, $^2J_{C-P} = 11.3Hz$, *o*-CH (PPh_2)), 131.15 (d, $^2J_{C-P} = 10.4Hz$, *o*-CH (PPh_2)), 130.93 (s, N-C), 130.72 (s, *p*-CH (DIPP); *p*-CH (PPh_2)), 130.33 (d, $^4J_{C-P} = 1.6Hz$, *p*-CH (PPh_3)), 129.56 (d, $^3J_{C-P} = 6Hz$, (DIPP)N-CH=), 128.83 (d, $^3J_{C-P} = 9.6Hz$, *m*-CH (PPh_2)), 128.81 (d, $^3J_{C-P} = 10.2Hz$, *m*-CH (PPh_2)), 128.48 (d, $^3J_{C-P} = 9.6Hz$, *m*-CH (PPh_3)), 124.08;

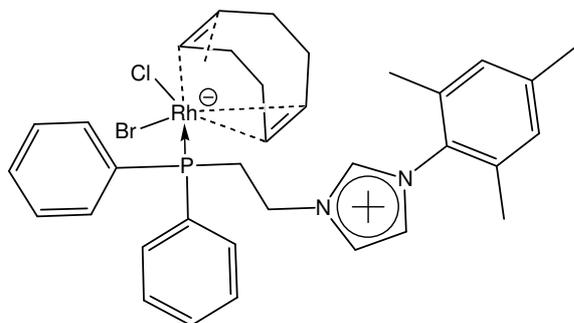
123.92 (s, *m*-CH (DIPP)), 47.97 (s, N-CH₂), 29.51 (d, ¹J_{C-P} = 33Hz, CH₂-P), 28.38; 28.08 (s, CH-(CH₃)₂), 24.55; 24.08; 23.94; 23.45 (s, CH-(CH₃)₃).

RMN ³¹P (202.5 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 42.7 (d, ²J_{P-P} = 226Hz, PPh₃), 39.6 (d, ²J_{P-P} = 226Hz, PPh₂).

IR (THF): μ (CO) 1991; 2042 cm⁻¹.

MS (FAB, mNBA matrix) m/z, (%): 803, (60) [C₄₇H₄₇N₂P₂Ru⁺]; 831, (100) [C₄₈H₄₇N₂OP₂Ru⁺]; 861, (33) [C₄₉H₄₉N₂O₂P₂Ru⁺].

Bromure de chloro-1,4-cyclooctadiényl-1-(β-(diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazolium rhodium^I 42



Dans un tube de Schlenk sous argon, **16** (80 mg, 167 μmol) est mélangé avec [RhCl(COD)]₂ (45 mg, 92 μmol). Du THF (3 mL) est ensuite ajouté et le milieu est agité à température ambiante pendant une heure. Le solvant est alors évaporé sous vide et le résidu lavé à l'éther diéthylique (2 x 10 mL). On obtient un solide jaune ocre légèrement hygroscopique (100 mg, 82 %).

Mp: >145°C déc. C₃₄H₄₀BrClN₂PRh (725.94) Calcd : C 56.25, H 5.55, N 3.86%.
Exp : C 53.94, H 5.14, N 3.43%.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 10.66 (s, 1H, N-CH-N), 8.29 (s, 1H, N-CH=), 7.78 (t, ³J = 7.5Hz, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.4-7.5 (m, 6H, *m,p*-CH (PPh₂)), 7.01 (s, 3H, CH (Mes)); N-CH=), 5.85 (ddt, 2H, N-CH₂), 5.60 (br s, 2H, CH (COD)), 3.23 (ddt, 2H, CH₂-P), 3.17 (br s, 2H, CH (COD)), 2.3-2.5 (m, 4H, CH₂ (COD)), 2.36 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.1-2.2 (m, 2H, CH₂ (COD)), 2.09 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.9-2.0 (m, 2H, CH₂ (COD)).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 141.19 (s, *p*-C (Mes)), 138.32 (s, N-CH-N), 134.31 (s, *o*-C (Mes)), 133.79 (d, ²J_{C-P} = 11.3Hz, *o*-CH (PPh₂)), 131.80 (d, ¹J_{C-P} = 43.6Hz, *ipso*-C (PPh₂)), 130.68 (d, ⁴J_{C-P} = 2Hz, *p*-CH (PPh₂)), 129.82 (s, CH (Mes)), 128.74 (d, ³J_{C-P} = 10Hz, *m*-CH (PPh₂)), 123.29 (N-CH=), 122.44 (N-CH=), 106.2-106.5 (m, CH (COD)), 72.08

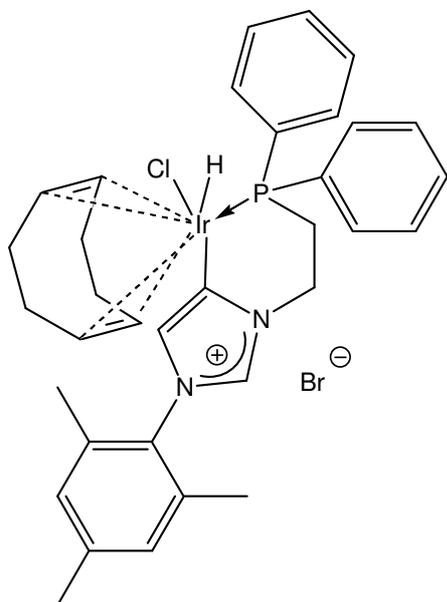
(d, $^1J_{C-Rh} = 15\text{Hz}$, CH (COD)), 48.50 (d, $^2J_{C-P} = 16\text{Hz}$, N-CH₂), 32.94 (s, CH₂ (COD)), 31.07 (br s, CH₂-P), 28.91 (s, CH₂ (COD)), 21.11 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.74 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

RMN ^{31}P (202.5 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 29.14 (d, $^1J_{Rh-P} = 150\text{Hz}$, PPh₂).

RMN ^{107}Rh (15.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -7996.

MS (ESI) *m/z*, (%): 399, (100) [C₂₆H₂₈N₂P]; 80, (100) [Br].

Bromure de chloro-1,4-cyclooctadiényl-1-(β -(diphénylphosphinoéthyl) -3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazol-5-ylidène iridium^{III} **43**



La réaction peut être faite dans du THF ou du dichlorométhane. Dans un tube de Schlenk sous argon, **16** (60 mg, 125.4 μmol) est mélangé avec [IrCl(COD)]₂ (46 mg, 68.5 μmol). Du solvant (3 mL) est ajouté et le milieu est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu orange lavé avec de l'éther diéthylique jusqu'à ce que la phase étherée soit incolore. Le solide jaune ocre obtenu est alors séché sous vide (94 mg, 92%).

C₃₄H₄₀BrClIrN₂P (815.25) Calcd : C 50.09, H 4.95, N 3.44%.

Exp : C 45.01, H 4.35, N 2.80%.

Premier isomère :

RMN ^1H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 9.74 (s, 1H, N-CH-N), 7.88-7.98 (m, 2H, *o*-CH (Ph²)), 7.54-7.64 (m, 3H, *m,p*-CH (Ph²)), 7.32-7.51 (m, 5H, *o,m,p*-CH (Ph¹)), 6.92 (br s, 2H, CH (Mes)), 6.18 (d, $^3J = 1.4\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=), 5.74-5.83 (m, 1H, N-CH₂), 5.29-5.33 (m, 1H, CH (COD)), 5.17-5.23 (m, 1H, CH (COD)), 4.61-4.69 (m, 1H, CH (COD)), 3.83-3.91 (m, 1H, N-CH₂), 3.73-3.81 (m, 1H, CH (COD)), 3.37-3.55 (m, 1H, CH₂-P), 3.01-3.12 (m, 1H,

CH₂ (COD)), 2.65-2.80 (m, 4H, CH₂ (COD); CH₂-P), 2.40-2.60 (m, 2H, CH₂ (COD)), 2.25-2.40 (m + s, 4H, CH₂ (COD); *p*-CH₃), 1.90-2.12 (m + s, 7H, CH₂ (COD); *o*-CH₃), -14.55 (d, ²J_{P-H} = 8.1Hz, 1H, Ir-H).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 140.23 (s, *p*-C (Mes)), 137.12 (s, N-CH-N), 134.96; 134.09 (s, *o*-C (Mes)), 134.51 (d, ²J_{C-P} = 10.4Hz, *o*-CH (Ph²)), 132.89 (d, ²J_{C-P} = 7.8Hz, *o*-CH (Ph¹)), 132.62 (d, ⁴J_{C-P} = 2Hz, *p*-CH (Ph²)), 131.65 (d, ⁴J_{C-P} = 2Hz, *p*-CH (Ph¹)), 131.49 (s, N-C), 129.52 (d, ³J_{C-P} = 15Hz, *m*-CH (Ph²)), 129.35; 129.29 (s, CH (Mes)), 128.62 (d, *ipso*-C (Ph²)), 128.05 (d, ³J_{C-P} = 10.6Hz, *m*-CH (Ph¹)), 128.03 (d, *ipso*-C (Ph¹)), 123.77 (s, MesN-CH=), 119.86 (d, ²J_{C-P} = 7.9Hz, Ir-C), 96.69 (d, ²J_{C-P} = 16Hz, CH (COD)), 93.27 (d, ²J_{C-P} = 9.5Hz, CH (COD)), 91.73; 82.35 (s, CH (COD)), 45.31 (s, N-CH₂), 34.12; (d, ³J_{C-P} = 2Hz, CH₂ (COD)), 31.60; 30.06 (s, CH₂ (COD)), 29.68 (d, ³J_{C-P} = 2Hz, CH₂ (COD)), 25.00 (d, ¹J_{C-P} = 40.1Hz, CH₂-P), 21.07 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.87; 17.70 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

RMN ³¹P (202.5 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -2.39 (s, PPh₂).

Deuxième isomère :

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 9.74 (s, 1H, N-CH-N), 7.88-7.98 (m, 2H, *o*-CH (Ph²)), 7.54-7.64 (m, 3H, *m,p*-CH (Ph²)), 7.32-7.51 (m, 5H, *o,m,p*-CH (Ph¹)), 6.94 (br s, 2H, CH (Mes)), 6.24 (d, ³J = 1.4Hz, 1H, MesN-CH=), 5.74-5.83 (m, 1H, N-CH₂), 5.35-5.41 (m, 1H, CH (COD)), 5.06-5.11 (m, 1H, CH (COD)), 4.61-4.69 (m, 1H, CH (COD)), 4.07-4.17 (m, 1H, N-CH₂), 3.63-3.69 (m, 1H, CH (COD)), 3.37-3.55 (m, 1H, CH₂-P), 3.01-3.12 (m, 1H, CH₂ (COD)), 2.65-2.80 (m, 4H, CH₂ (COD); CH₂-P), 2.40-2.60 (m, 2H, CH₂ (COD)), 2.25-2.40 (m + s, 4H, CH₂ (COD); *p*-CH₃), 1.90-2.12 (m + s, 7H, CH₂ (COD); *o*-CH₃), -15.22 (d, ²J_{P-H} = 8.3Hz, 1H, Ir-H).

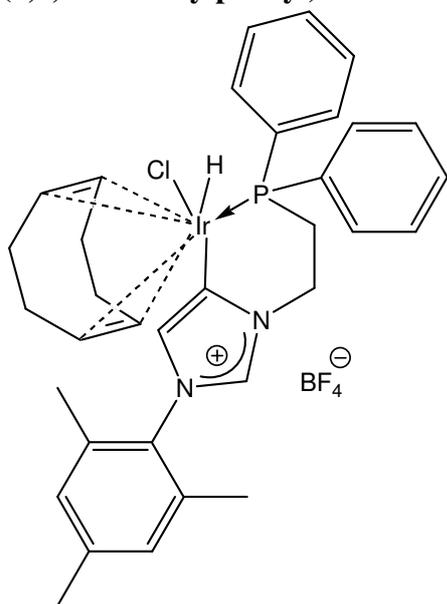
RMN ¹³C (125.8 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 140.23 (s, *p*-C (Mes)), 137.36 (s, N-CH-N), 134.82; 134.21 (s, *o*-C (Mes)), 134.35 (d, ²J_{C-P} = 10.4Hz, *o*-CH (Ph²)), 132.79 (d, ²J_{C-P} = 7.9Hz, *o*-CH (Ph¹)), 133.33 (d, ⁴J_{C-P} = 11Hz, *p*-CH (Ph²)), 131.59 (d, ⁴J_{C-P} = 2Hz, *p*-CH (Ph¹)), 131.49 (s, N-C), 129.55 (d, ³J_{C-P} = 15Hz, *m*-CH (Ph²)), 129.35; 129.29 (s, CH (Mes)), 128.62 (d, *ipso*-C (Ph²)), 128.24 (d, ³J_{C-P} = 10.4Hz, *m*-CH (Ph¹)), 128.03 (d, *ipso*-C (Ph¹)), 123.52 (s, MesN-CH=), 121.10 (d, ²J_{C-P} = 8.1Hz, Ir-C), 98.59 (d, ²J_{C-P} = 16.2Hz, CH (COD)), 93.76 (d, ²J_{C-P} = 9.1Hz, CH (COD)), 93.90; 83.70 (s, CH (COD)), 45.58 (s, N-CH₂), 35.52; 31.04 (s, CH₂ (COD)), 29.59 (d, ³J_{C-P} = 2Hz, CH₂ (COD)), 28.18; (d, ³J_{C-P} = 2Hz, CH₂

(COD)), 24.92 (d, $^1J_{C-P} = 39.5\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-P}$), 21.07 (s, $p\text{-CH}_3$ (Mes)), 17.76; 17.58 (s, $o\text{-CH}_3$ (Mes)).

RMN ^{31}P (202.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ -1.14 (s, PPh_2).

MS (FAB, mNBA matrix) m/z, (%): 627, (100) [$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{ClIrN}_2\text{P}^+$]; 671, (92) [$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BrIrN}_2\text{P}^+$]; 735, (34) [$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{ClIrN}_2\text{P}^+$]; 779, (36) [$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{BrN}_2\text{IrP}^+$].

Tétrafluoroborate de chloro-1,4-cyclooctadiényl-1-(β -(diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl) imidazol-5-ylidène iridium^{III} 44



Dans un tube de Schlenk sous argon, **15** (60 mg, 123 μmol) est mélangé avec $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (42.3 mg, 63 μmol). On ajoute du dichlorométhane (3 mL) puis le milieu est agité 30 minutes à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu orange lavé avec de l'éther diéthylique jusqu'à ce que la phase étherée soit incolore. Le solide crème obtenu est alors séché sous vide (87 mg, 86%). La réaction peut être effectuée indifféremment dans du THF.

Mp: $>200^\circ\text{C}$ déc. $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{BClF}_4\text{IrN}_2\text{P}$ (822.15) Calcd : C 49.67, H 4.90, N 3.41%.
Exp : C 47.53, H 4.90, N 3.36%.

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ 8.45 (s, 1H, N-CH-N), 7.99 (dd, $^3J = 7\text{Hz}$; $^3J_{P-H} = 11.5\text{Hz}$, 2H, $o\text{-CH}$ (Ph^2)), 7.63-7.72 (m, 3H, $m,p\text{-CH}$ (Ph^2)), 7.43-7.57 (m, 5H, $o,m,p\text{-CH}$ (Ph^1)), 7.04 (br s, 2H, CH (Mes)), 6.40 (d, $^4J = 1\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=), 5.47-5.54 (m, 1H, CH (COD)), 5.14 (dddd, $^{2,3}J = 2.3$; 7.6; 14.3Hz; $3J_{P-H} = 27.4\text{Hz}$, 1H, N- CH_2), 5.05-5.12 (m, 1H, CH (COD)), 4.73-4.77 (m, 1H, CH (COD)), 4.12 (ddd, $^{2,3}J = 11$; 12Hz; $^3J_{P-H} = 19.6\text{Hz}$, 1H, N- CH_2), 3.62-3.69 (m, 1H, CH (COD)), 3.49-3.58 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 3.02-3.12 (m, 1H, CH_2 (COD)), 2.92-3.00 (m, 1H, CH_2 (COD)), 2.66-2.82 (m, 3H, CH_2 (COD); $\text{CH}_2\text{-P}$), 2.47-2.58

(m, 2H, CH₂ (COD)), 2.32-2.42 (m + s, 4H, CH₂ (COD); *p*-CH₃), 2.00-2.15 (m + s, 7H, CH₂ (COD); *o*-CH₃), -15.12 (d, ²J_{P-H} = 8.3Hz, 1H, Ir-H).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 140.60 (s, *p*-C (Mes)), 135.88 (s, N-CH-N), 134.76; 134.41 (s, *o*-C (Mes)), 134.31 (d, ²J_{C-P} = 7.3Hz, *o*-CH (Ph²)), 132.77 (d, ²J_{C-P} = 8Hz, *o*-CH (Ph¹)), 132.58 (d, ⁴J_{C-P} = 2.3Hz, *p*-CH (Ph²)), 131.44 (d, ⁴J_{C-P} = 2.6Hz, *p*-CH (Ph¹)), 131.31 (s, N-C), 129.50 (d, ³J_{C-P} = 10.6Hz, *m*-CH (Ph²)), 129.36 (br s, CH (Mes)), 128.77 (d, ¹J_{C-P} = 58.7Hz, *ipso*-C (Ph¹)), 128.55 (d, ¹J_{C-P} = 58.7Hz, *ipso*-C (Ph²)), 128.10 (d, ³J_{C-P} = 10.5Hz, *m*-CH (Ph¹)), 124.49 (s, MesN-CH=), 121.41 (d, ²J_{C-P} = 9.2Hz, Ir-C), 98.74 (d, ²J_{C-P} = 15.6Hz, CH (COD)), 94.60 (d, ³J_{C-P} = 9.4Hz, CH (COD)), 94.13; 84.40 (s, CH (COD)), 45.65 (s, N-CH₂), 35.56; 30.74 (s, CH₂ (COD)), 29.58 (d, ³J_{C-P} = 2.1Hz, CH₂ (COD)), 28.02 (d, ³J_{C-P} = 3.8Hz, CH₂ (COD)), 25.14 (d, ¹J_{C-P} = 39.7Hz, CH₂-P), 20.82 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.08; 17.06 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

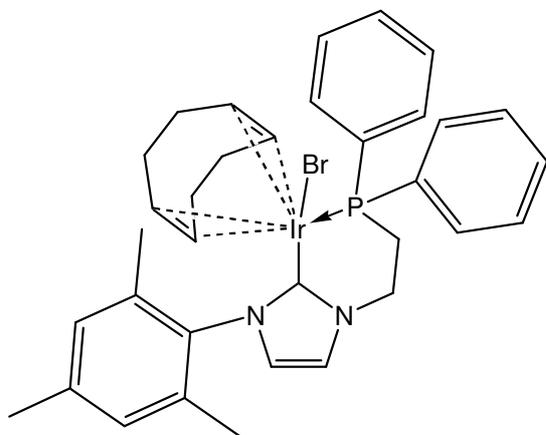
RMN ³¹P (202.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 2.42 (s, PPh₂).

RMN ¹⁹F (188 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ -76.24 (s, BF₄).

HRMS (ESI) m/z, Calcd : 735.224708; Exp : 735.223871.

MS (ESI) m/z, (%): 627.1, (10) [C₂₆H₂₈ClIrN₂P⁺]; 735.1, (100) [C₃₄H₄₀ClIrN₂P⁺]; 87, (100) [BF₄⁻].

Bromure de chloro-1,4-cyclooctadiényl-1-(β-(diphénylphosphinoéthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène iridium^{III} 45



Dans un tube RMN sous argon, **16** (24.0 mg, 50.1 μmol) est mélangé avec [IrCl(COD)]₂ (17.0 mg, 25.3 μmol) et ^tBuOK (6.7 mg, 59.7 μmol). Du THF-d₈ (0.75 mL) est ajouté et la suspension est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Le produit de réaction majoritaire a été identifié uniquement par RMN et spectroscopie de masse; il est très sensible à l'air. Par ailleurs, les signaux du COD n'ont pas

été détectés dans les conditions suivis en RMN, probablement à cause de son caractère fluxionnel (Note : aucun signaux de COD libre, ni de ceux du COD du complexe $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ de départ).

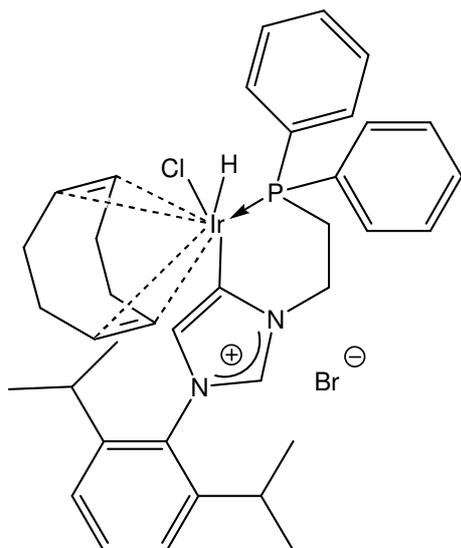
RMN ^1H (500 MHz, THF-d8, 20°C): δ 7.84-7.87 (m, 4H, *o*-CH (PPh₂)), 7.60 (d, $^3\text{J} = 1.8\text{Hz}$, 1H, AlkN-CH=), 7.35-7.45 (m, 6H, *m,p*-CH (PPh₂)), 6.92 (s, 2H, CH (Mes)), 6.56 (d, $^3\text{J} = 1.9\text{Hz}$, 1H, MesN-CH=), 5.18 (m, 2H, N-CH₂), 2.58 (m, 2H, CH₂-P), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.10 (s, 6H, *o*-CH₃).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, THF-d8, 20°C): δ 151.74 (br, N-C-N), 138.62 (s, *p*-C (Mes)), 137.26 (s, N-C (Mes)), 136.81 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 43\text{Hz}$, *ipso*-C (PPh₂)), 135.96 (s, *o*-C (Mes)), 133.15 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10.7\text{Hz}$, *o*-CH (PPh₂)), 129.24 (d, $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 2.7\text{Hz}$, *p*-CH (PPh₂)), 128.17 (s, CH (Mes)), 127.74 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 9.4\text{Hz}$, *m*-CH (PPh₂)), 123.34 (s, AlkN-CH=), 122.83 (s, MesN-CH=), 50.53 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 4.9\text{Hz}$, N-CH₂), 30.52 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 43\text{Hz}$, CH₂-P), 20.21 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 17.66 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

RMN ^{31}P (202.5 MHz, THF-d8, 20°C): δ -1.82 (s, PPh₂).

MS (FAB, mNBA matrix) *m/z*, (%) : 699, (100) $[\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{IrN}_2\text{P}]$.

Bromure de chloro-1,4-cyclooctadiényl-1-(β -(diphénylphosphinoéthyl) -3-(2,6-diisopropylphényl) imidazol-5-ylidène iridium^{III} 46



Dans un tube de Schlenk sous argon, **17** (82 mg, 157.2 μmol) est mélangé avec $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (53 mg, 78.9 μmol). Du dichlorométhane (3 mL) est ajouté puis le milieu est agité 30 minutes à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu orange lavé avec de l'éther diéthylique jusqu'à ce que la phase étherée soit incolore. Le solide jaune clair obtenu est alors séché sous vide (118 mg, 87%).

Mp: >220°C déc. C₃₇H₄₆BrClIrN₂P (857.33) Calcd : C 51.84, H 5.41, N 3.27%.
Exp : C 48.41, H 5.13, N 2.92%.

Premier isomère :

RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 9.73 (d, ⁴J = 1.1Hz, 1H, N-CH-N), 8.02-8.05 (m, 2H, *o*-Ph²), 7.63-7.69 (m, 3H, *m,p*-Ph²), 7.39-7.55 (m, 5H, *o,m,p*-Ph¹), 7.32 (d, ³J = 6.5Hz, 1H, *m*-CH (DIPP)), 7.31 (d, ³J = 6.6Hz, 1H, *m*-CH (DIPP)), 6.28 (d, ³J = 1.6Hz, 1H, (DIPP)N-CH=), 5.70-5.78 (m, 1H, N-CH₂), 5.31-5.36 (m, 1H, CH (COD)), 5.16-5.20 (m, 1H, CH (COD)), 4.67-4.75 (m, 1H, CH (COD)), 3.89-3.97 (m, 1H, N-CH₂), 3.66-3.74 (m, 1H, CH (COD)), 3.54-3.61 (m, 1H, CH₂-P), 3.00-3.09 (m, 1H, CH₂ (COD)), 2.66-2.91 (m, 3H, CH₂ (COD); CH₂-P), 2.54-2.63 (m, 1H, CH₂ (COD)), 2.32-2.52 (m, 4H, CH₂ (COD); CH-(CH₃)₃), 1.90-2.12 (m, 1H, CH₂ (COD)), 1.16-1.26 (m, 12H, CH-(CH₃)₃), -14.41 (d, ²J_{P-H} = 8.2Hz, 1H, Ir-H).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 146.04; 145.27 (s, *o*-C (DIPP)), 137.38 (s, N-CH-N), 134.63 (d, ²J_{P-C} = 10.5Hz, *o*-CH (PPh₂)), 132.97 (s, ²J_{P-C} = 6.7Hz, *o*-CH (PPh₂)), 132.49 (d, ⁴J_{P-C} = 2.6Hz, *p*-CH (PPh₂)), 131.40 (d, ⁴J_{P-C} = 2.7Hz, *p*-CH (PPh₂)), 131.16 (s, N-C), 130.96 (s, *p*-CH (DIPP)), 129.41 (d, ³J_{P-C} = 10.5Hz, *m*-CH (PPh₂)), 127.90 (s, d, ³J_{P-C} = 10.5Hz, *m*-CH (PPh₂)), 125.52 (d, ³J_{C-P} = 8.5Hz, (DIPP)N-CH=), 124.32; 124.11 (s, *m*-CH (DIPP)), 120.07 (d, ²J_{C-P} = 8.4Hz, (DIPP)N-CH=), 96.80 (d, ²J_{P-C} = 16.2Hz, CH (COD)), 93.79 (d, ²J_{P-C} = 9.0Hz, CH (COD)), 91.69; 82.66 (s, CH (COD)), 45.44 (s, N-CH₂), 33.70 (d, ³J_{P-C} = 2.1Hz, CH₂ (COD)), 31.91 (s, CH₂ (COD)), 29.90 (d, ³J_{P-C} = 4.3Hz, CH₂ (COD)), 29.74 (d, ³J_{P-C} = 2.2Hz, CH₂ (COD)), 28.49; 28.44 (s, CH-(CH₃)₂), 25.03 (d, ¹J_{C-P} = 40.3Hz, CH₂-P), 24.28; 24.18; 24.09; 24.00 (s, CH-(CH₃)₃).

RMN ³¹P (202.5 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -3.08 (s, PPh₂).

Deuxième isomère :

RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 9.71 (d, ⁴J = 1.2Hz, 1H, N-CH-N), 7.98-8.01 (m, 2H, *o*-Ph²), 7.63-7.69 (m, 3H, *m,p*-Ph²), 7.39-7.55 (m, 5H, *o,m,p*-Ph¹), 7.36 (d, ³J = 7.9Hz, 1H, *m*-CH (DIPP)), 7.35 (d, ³J = 7.9Hz, 1H, *m*-CH (DIPP)), 6.35 (d, ³J = 1.5Hz, 1H, (DIPP)N-CH=), 5.70-5.78 (m, 1H, N-CH₂), 5.37-5.43 (m, 1H, CH (COD)), 5.10-5.17 (m, 1H, CH (COD)), 4.67-4.75 (m, 1H, CH (COD)), 4.20-4.27 (m, 1H, N-CH₂), 3.76-3.83 (m, 1H, CH (COD)), 3.38-3.43 (m, 1H, CH₂-P), 3.00-3.09 (m, 1H, CH₂ (COD)), 2.66-2.91 (m, 3H, CH₂ (COD); CH₂-P), 2.54-2.63 (m, 1H, CH₂ (COD)), 2.32-2.52 (m, 4H, CH₂ (COD); CH-(CH₃)₃),

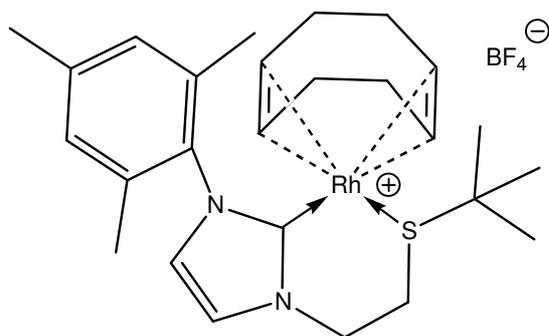
1.90-2.12 (m, 1H, CH₂ (COD)), 1.16-1.26 (m, 12H, CH-(CH₃)₃), -15.07 (d, ²J_{P-H} = 8.1Hz, 1H, Ir-H).

RMN ¹³C (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 145.89; 145.41 (s, *o*-C (DIPP)), 137.58 (s, N-CH-N), 134.39 (d, ²J_{P-C} = 10.5Hz, *o*-CH (PPh₂)), 132.87 (s, ²J_{P-C} = 8.0Hz, *o*-CH (PPh₂)), 132.46 (d, ⁴J_{P-C} = 2.4Hz, *p*-CH (PPh₂)), 131.37 (d, ⁴J_{P-C} = 2.5Hz, *p*-CH (PPh₂)), 131.11 (s, N-C), 130.97 (s, *p*-CH (DIPP)), 129.41 (d, ³J_{P-C} = 10.5Hz, *m*-CH (PPh₂)), 128.05 (s d, ³J_{P-C} = 10.6Hz, *m*-CH (PPh₂)), 125.27 (d, ³J_{C-P} = 8.5Hz, (DIPP)N-CH=), 124.32; 124.18 (s, *m*-CH (DIPP)), 120.20 (d, ²J_{C-P} = 8.6Hz, (DIPP)N-CH=), 98.66 (d, ²J_{P-C} = 15.7Hz, CH (COD)), 94.20 (d, ²J_{P-C} = 9.3Hz, CH (COD)), 93.88; 84.17 (s, CH (COD)), 45.76 (s, N-CH₂), 35.19 (d, ³J_{P-C} = 2.1Hz, CH₂ (COD)), 32.15 (s, CH₂ (COD)), 29.40 (d, ³J_{P-C} = 2.1Hz, CH₂ (COD)), 28.59; 28.55 (s, CH-(CH₃)₂), 28.30 (d, ³J_{P-C} = 3.9Hz, CH₂ (COD)), 25.06 (d, ¹J_{C-P} = 39.6Hz, CH₂-P), 24.27; 24.21; 24.15; 24.04 (s, CH-(CH₃)₃).

RMN ³¹P (202.5 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -2.04 (s, PPh₂).

MS (ESI) m/z, (%): 777.9, (100) [C₃₇H₄₆ClIrN₂P⁺]; 821.8, (33) [C₃₇H₄₆BrIrN₂P⁺].

Tétrafluoroborate de 1-(β-(*tert*-butylthio)éthyl)-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène-1,4-cyclooctadiényl rhodium^I **47**



Dans un tube de Schlenk sous argon, un mélange de [RhCl(COD)]₂ (77.2 mg, 156 μmol) et de ^tBuOK (38.6 mg, 344 μmol) dans du THF (4 mL) est agité pendant 15 minutes à température ambiante. La solution jaune sombre obtenue est transférée par canule à une solution de **20** (120 mg, 313 μmol) dans du THF (4 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 heures, le solvant est évaporé sous vide et du tétrafluoroborate d'argent (122 mg, 626 μmol) est ajouté au résidu avec du dichlorométhane (10 mL). Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante puis filtré sur Célite®, concentré sous vide et purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane: acétone 17:3). Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaune-orangé légèrement hygroscopique (152 mg, 81%). Le produit a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution de CDCl₃.

Mp: 99-101°C. C₂₆H₃₈BF₄N₂RhS (600.38). Calcd : C 52.01, H 6.38, N 4.67%.
Exp : C 51.67, H 5.86, N 4.54%.

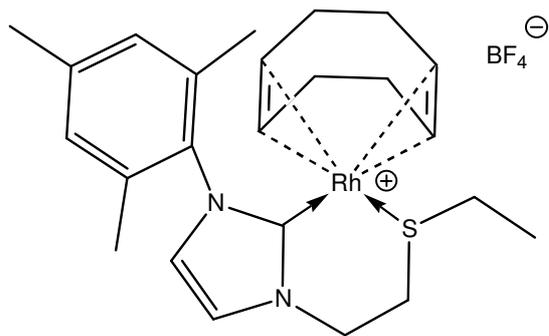
RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) : δ 7.64 (d, ³J = 1.8Hz, 1H, AlkN-CH=), 7.34 (d, ³J = 1.7Hz, 1H, MesN-CH=), 7.13 (s, 2H, CH (Mes)), 4.85 (s, 2H, CH (COD)), 4.62 (t, ³J = 5.3Hz, 2H, CH₂-N), 3.90 (br s, 2H, CH (COD)), 2.97 (t, ³J = 5.3Hz, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.36 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.11-2.26 (m + s, 8H, *o*-CH₃; CH₂ (COD)), 1.82-2.06 (br m, 6H, CH₂ (COD)), 1.25 (s, 9H, S-^tBu).

RMN ¹³C (125.8MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) : δ 173.63 (d, ¹J_{Rh-C} = 49.8Hz, NCN), 139.41 (s, *p*-C (Mes)), 135.88 (s, N-C (Mes)), 135.37 (s, *o*-C (Mes)), 129.46 (s, CH (Mes)), 125.54 (s, MesN-CH=), 123.10 (s, AlkN-CH=), 96.86; 81.86 (s, CH (COD)), 51.11 (s, S-C), 50.06 (s, N-CH₂), 31.90; 29.38 (br s, CH₂ (COD)), 30.01 (s, S-C(CH₃)₃), 27.54 (s, S-CH₂), 20.88 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 19.11 (s, *o*-CH₃ (Mes)).

RMN ¹⁹F (188MHz, CDCl₃): δ -76.73 (s, BF₄).

MS (ESI) *m/z*, (%): 513.3, (100) [C₂₆H₃₈N₂RhS⁺].

Tétrafluoroborate de 1-(éthylthio)éthyl-3-(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène-1,4-cyclooctadiényl rhodium^I 48



Dans un tube de Schlenk sous argon, un mélange de [RhCl(COD)]₂ (27.8 mg, 56 μmol) et de ^tBuOK (13.9 mg, 124 μmol) dans du THF (2 mL) est agité pendant 15 minutes à température ambiante. La solution jaune sombre obtenue est transférée par canule à une solution de **21** (40 mg, 113 μmol) dans du THF (2 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 heures, le solvant est évaporé sous vide et du tétrafluoroborate d'argent (48 mg, 248 μmol) est ajouté au résidu avec du dichlorométhane (5 mL). Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante puis filtré sur Célite®, concentré sous vide et purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane: acétone 17:3). Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaune-orangé (49 mg, 76%). Le produit a été cristallisé par évaporation lente d'une solution de chloroforme et d'éther diéthylique.

Mp: >70°C déc. lente. C₂₄H₃₄BF₄N₂RhS (572.32). Calcd : C 50.37, H 5.98, N 4.89%.
Exp : C 48.89, H 5.59, N 4.57 %.

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) : δ 7.65 (d, ³J = 1.8Hz, 1H, AlkN-CH=), 7.34 (d, ³J = 1.8Hz, 1H, MesN-CH=), 7.12 (s, 2H, CH (Mes)), 4.72 (s, 2H, CH (COD)), 4.65 (t, ³J = 5.3Hz, 2H, CH₂-N), 3.97 (br s, 2H, CH (COD)), 2.93 (t, ³J = 5.3Hz, 2H, CH₂-S-Et), 2.65 (q, ³J = 7.3Hz, 2H, S-CH₂-CH₃), 2.36 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.07-2.23 (m + s, 8H, *o*-CH₃; CH₂ (COD)), 1.86-2.05 (br m, 6H, CH₂ (COD)), 1.30 (t, ³J = 7.3Hz, 3H, S-CH₂-CH₃).

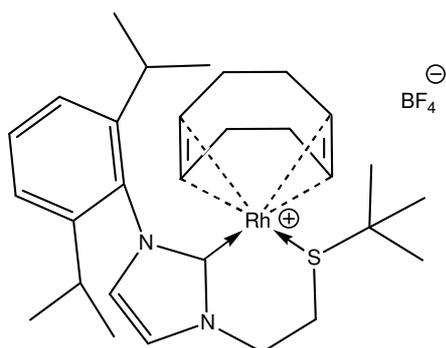
RMN ¹³C (125.8MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) : δ 173.72 (d, ¹J_{Rh-C} = 50.3Hz, NCN), 139.38 (s, *p*-C (Mes)), 135.85 (s, N-C (Mes)), 135.28 (s, *o*-C (Mes)), 129.33 (s, CH (Mes)), 125.13 (s, MesN-CH=), 122.99 (s, AlkN-CH=), 94.36 (d, ¹J_{Rh-C} = 7.3Hz, CH (COD)), 83.56 (br s, CH (COD)), 51.88 (s, N-CH₂), 32.00 (s, S-CH₂-CH₃), 31.91 (s, CH₂-S-Et), 31.78; 29.61 (s, CH₂ (COD)), 27.54 (s, S-CH₂), 20.92 (s, *p*-CH₃ (Mes)), 18.45 (s, *o*-CH₃ (Mes)), 14.49 (s, S-CH₂-CH₃).

RMN ¹⁹F (188MHz, CDCl₃) : δ -76.08 (s, BF₄).

HRMS (ESI) m/z, Calcd : 485.1498; Exp : 485.1512.

MS (ESI) m/z, (%): 485.7, (100) [C₂₄H₃₄N₂RhS⁺].

Tétrafluoroborate de 1-(β-(*tert*-butylthio)éthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène-1,4-cyclooctadiényl rhodium^I **49**



Dans un tube de Schlenk sous argon, un mélange de [RhCl(COD)]₂ (55.0 mg, 112 μmol) et de ^tBuOK (27.6 mg, 246 μmol) dans du THF (3 mL) est agité pendant 15 minutes à température ambiante. La solution jaune sombre obtenue est transférée par canule à une solution de **22** (95.0 mg, 223 μmol) dans du THF (3 mL). Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 heures, le solvant est évaporé sous vide et du tétrafluoroborate d'argent (87 mg, 447 μmol) est ajouté au résidu avec du dichlorométhane (6 mL). Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante puis filtré sur Célite®, concentré sous vide et purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane: acétone 17:3). Après évaporation du solvant, on obtient un solide

jaune-orangé (113 mg, 79%). Le produit a été cristallisé par évaporation lente d'une solution d'éther diéthylique.

Mp: >150°C déc. C₂₉H₄₄BF₄N₂RhS (642.46). Calcd : C 54.22, H 6.90, N 4.36%.
Exp : C 54.46, H 6.64, N 4.48%.

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) : δ 7.67 (s, 1H, AlkN-CH=), 7.57 (t, ³J = 7.8Hz, 1H, *p*-CH (DIPP)), 7.43 (s, 1H, (DIPP)N-CH=), 7.41 (d, ³J = 7.8Hz, 2H, *m*-CH (DIPP)), 4.87 (s, 2H, CH (COD)), 4.68 (s, 2H, CH₂-N), 3.92 (br s, 2H, CH (COD)), 3.01 (s, 2H, CH₂-S-^tBu), 2.5-2.6 (br, 2H, CH-(CH₃)₂), 2.14-2.24 (m, 2H, CH₂ (COD)), 1.90-2.04 (m, 4H, CH₂ (COD)), 1.80-1.90 (m, 2H, CH₂ (COD)), 1.35 (d, ³J = 4.1Hz, 6H, CH-(CH₃)₂) 1.28 (s, 9H, S-^tBu), 1.08 (d, ³J = 6.7Hz, 6H, CH-(CH₃)₂).

RMN ¹³C (125.8MHz, DMSO-*d*₆, 80°C) : δ 173.02 (d, ¹J_{Rh-C} = 50Hz, NCN), 146.04 (s, *o*-C (DIPP)), 135.06 (s, N-C (DIPP)), 130.76 (s, *p*-CH (DIPP)), 127.06 (s, (DIPP)N-CH=), 124.51 (s, *m*-CH (DIPP)), 122.84 (s, AlkN-CH=), 96.71; 81.21 (s, CH (COD)), 50.95 (s, S-C), 50.33 (s, N-CH₂), 31.73; 29.36 (br s, CH₂ (COD)), 30.00 (s, S-C(CH₃)₃), 28.44 (s, CH-(CH₃)₂), 27.74 (s, S-CH₂), 25.62; 23.51 (s, CH-(CH₃)₂).

RMN ¹⁹F (188MHz, CDCl₃) : δ -76.83 (s, BF₄).

MS (FAB, mNBA matrix) m/z, (%): 555, (100) [C₂₉H₄₄N₂RhS⁺].

Conditions standard pour la catalyse des réactions d'hydrosilylation des cétones :

Dans un Schlenk sous argon à température ambiante, le catalyseur (e.g. composé **47**, 5.0 x 10⁻³ mmol) est ajouté à une solution de cétone (0.50 mmol) dans du THF (0.5 mL). Le diphenylsilane (102 μL, 0.55 mmol) est ajouté au milieu réactionnel et l'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (révélateur à la vaniline). Lorsque toute la cétone a été consommée, du méthanol est ajouté pour stopper la réaction et hydrolyser l'alcool silylé.

Chaque échantillon est analysé par RMN ¹H et le rendement est déterminé par comparaison des intégrations des signaux R-CHOH-CH₃ du produit et R-CO-CH₃ du réactif de départ.

Chaque réaction a été effectuée au moins deux fois pour vérifier la reproductibilité du résultat.

IV. 7. Références :

1. a) E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, 1984. b) R. H. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003 c) G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* 2004, **33**, 183. d) V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *In Press*.
2. a) R. S. Dickson, *Homogeneous Catalysis with Rhodium and Iridium*; D. Reidel, Dordrecht, 1985. b) P. A. Evans, *Modern Rhodium-Catalysed Organic Reactions*; Wiley-VCH Verlag GmbH KGaA, Weinheim, 2005. c) K. Fagnou, M. Lautens, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 169.
3. a) R. Takeuchi, S. Kezuka, *Synthesis* 2006, **20**, 3349. b) K. Källström, I. Munslow, P. G. Anderson, *Chem. Eur. J.* 2006, **12**, 3194.
4. N. Stylianides, A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 5948.
5. M. Poyatos, A. Maisse-François, S. Bellemin-Laponnaz, E. Peris, L. H. Gade, *J. Organomet. Chem.* 2006, **691**, 2713.
6. a) S. Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* 2001, 2274. b) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 16299.
7. B. E. Cavit, K. R. Grundy, W. R. Roper *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 60.
8. a) H. Seo, H.-J. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. Uk Son, Y. K. Chung *Organometallics* 2003, **22**, 618. b) A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* 2006, **25**, 6039.
9. D. J. Nielsen, K. J. Cavel, M. S. Viciu, S. P. Nolan, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 6133.
10. a) M. Ogasawara, S. A. Macgregor, W. E. Streib, K. Folting, O. Eisenstein, K. G. Caulton *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 10189. b) M. Ogasawara, F. Maseras, N. Gallego-Planas, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 7468. c) M. Ogasawara, F. Maseras, N. Gallego-Planas, K. Kawamura, K. Ito, K. Toyota, W. E. Streib, S. Komiya, O. Eisenstein, K. G. Caulton *Organometallics* 1997, **16**, 1979.
11. S. Sentets, M. Rodriguez-Martinez, L. Vendier, B. Donnadieu, V. Huc, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 14554.
12. a) S. D. Bohle, W. R. Roper *Organometallics* 1986, **5**, 1607. b) W. R. Roper *J. Organomet. Chem.* 1986, **300**, 167. c) A. F. Hill, M. Schultz, A. C. Willis *Organometallics* 2004, **23**, 5729. d) R. D. Dewhurst, A. F. Hill, M. K. Smith *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 476. e) C. Li, M. Ogasawara, S. P. Nolan, K. G. Caulton *Organometallics* 1996, **15**, 4900.
13. a) G. Dyker *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 1698. b) F. Kakiuchi, S. Murai *Acc. Chem. Res.* 2002, **35**, 826.
14. a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 8317. b) S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Dalton. Trans.* 2002, **10**, 2163. c) A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* 2003, **22**, 907. d) N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 1277.
15. R. Malacea, E. Manoury, L. Routaboul, J.-C. Daran, R. Poli, J. P. Dunne, A. C. Withwood, C. Godard, S. B. Duckett, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 1803
16. C. Köecher, H. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1997, 532, 261.
17. a) L. H. Gade, V. César, S. Bellemin-Laponnaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 1014. b) Y. Yuan, G. Raabe, C. Bolm, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 5747. c) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 2862.

Chapitre V. Préparation de complexes de dirhodium aux degrés
d'oxydation (II/III) et (III/III)

V. 1. Introduction et objectifs

Durant ma thèse, j'ai eu l'opportunité de partir à l'étranger pendant 5 mois dans le cadre d'un échange. Durant cette période, il m'a été proposé de travailler sur l'oxydation de complexes de dirhodium. La thématique principale de ma thèse a donc été mise de côté durant cette expérience culturelle.

Les travaux décrits dans ce chapitre ont été effectués dans le laboratoire du Professeur Michael P. Doyle au « Department of Chemistry and Biochemistry » de l'université du Maryland (Etats-Unis).

L'objectif principal de ce projet a été la mise en œuvre d'une méthode d'oxydation de complexes de dirhodium initialement au degré d'oxydation (II/II), où chaque atome de rhodium est à l'état +II, pour obtenir des complexes ioniques de dirhodium (II/III). En effet jusqu'à présent, aucune structure de complexe de dirhodium (II/III) ionique n'a été décrite dans la bibliographie. Nous avons pensé que l'utilisation de tels complexes comme acides de Lewis pourrait être intéressante en catalyse. Par la suite, la synthèse inattendue d'un complexe stable à l'état (III/III) nous a conduits à étudier un peu plus cet état d'oxydation.

V. 1. 1. Le système de « dirhodium »

En présence de ligands « assembleurs » bidentes monovalents à trois chaînons (A-B-C ; par exemple carboxylates, amidates, imidates, etc.), le rhodium forme des complexes bimétalliques où les atomes de rhodium sont pontés par quatre de ces ligands. De plus, les deux atomes de rhodium sont directement liés entre eux. Cette géométrie est appelée « paddle-wheel » car elle rappelle les roues à pales qui propulsaient les bateaux à roues (*Schéma 1*). En outre, d'autres ligands (L, L') peuvent se coordonner aux atomes métalliques en position axiale, en fonction de leur état d'oxydation. Les degrés d'oxydation les plus communs sont le (II/II) dans des complexes de type $\text{Rh}_2(\text{A-B-C})_4$ ou $\text{Rh}_2(\text{A-B-C})_4\text{L}_2$ (L = donneur de deux électrons, par exemple MeCN ou pyridine), et le (II/III) dans des complexes de type $\text{Rh}_2(\text{A-B-C})_4(\text{X})$ (X = donneur d'un électron, par exemple halogène) ou des complexes cationiques $[\text{Rh}_2(\text{A-B-C})_4\text{L}_2]^+$.

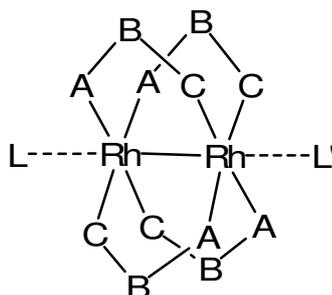


Schéma 1 : Représentation générale de la géométrie des complexes de dirhodium.

Les premiers complexes de dirhodium sont apparus au début des années 1960 avec le tétraacétate de dirhodium(II). Décrit pour la première fois dans un congrès en 1962,^{1a} sa première synthèse a été publiée en 1963 par Johnson *et al.*^{1b} Cette préparation consiste en la réduction de chlorure de rhodium(III) par chauffage dans de l'acide acétique (*Schéma 2*). Il faudra attendre quelques années pour que Cotton *et al.* décrivent sa structure, obtenue par diffraction des rayons X.^{1c,d}

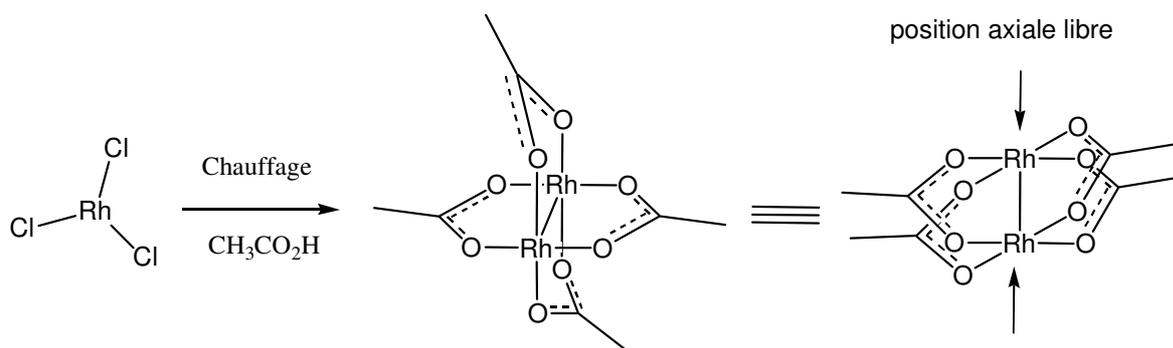


Schéma 2 : Synthèse et représentation du tétraacétate de dirhodium(II).

La structure électronique de ce système est maintenant bien comprise et peut être aisément décrite par combinaison de deux géométries plan carré face à face : les orbitales s , p_x , p_y et $d_{x^2-y^2}$ de chaque métal sont impliquées dans les interactions avec les atomes donneurs des ligands, laissant à disposition l'orbitale p_z et les quatre orbitales d résiduelles (d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}).² La p_z est énergétiquement moins accessible. La combinaison face à face des deux plans carrés résulte en une interaction entre les orbitales d , donnant lieu à quatre orbitales moléculaires liantes et quatre antiliantes (une σ , deux π et une δ), comme indiqué dans le schéma 3. Les électrons des deux métaux doivent se répartir parmi ses orbitales. Par simple considération de l'intensité de recouvrement ($\sigma > \pi > \delta$), l'ordre énergétique attendu serait $\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \delta^*$ comme indiqué dans le schéma, mais une inversion δ^*/π^* est possible suite à une forte participation d'une combinaison de symétrie appropriée d'orbitales

délocalisées du système pontant A-B-C (de type métal-ligand π). Cette situation est notamment constatée pour les complexes que nous examinerons plus loin dans ce chapitre. En tout cas, une liaison Rh-Rh d'ordre 1 (soit de type $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$, soit de type $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*4}\delta^{*2}$) résulte pour un système au degré d'oxydation (II/II) (d^7-d^7). Les deux éventuels ligands supplémentaires (L, L') établissent des interactions faibles avec les orbitales p_z d'énergie plus élevée, ne changeant pas la force de l'interaction Rh-Rh de manière significative. Pour les systèmes de type (II/III) (d^6-d^7), les 13 électrons métalliques donnent soit une configuration $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*3}$, soit $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*4}\delta^*$, pour un ordre de liaison de 1.5, et donc une distance Rh-Rh légèrement plus courte dans le complexe oxydé.

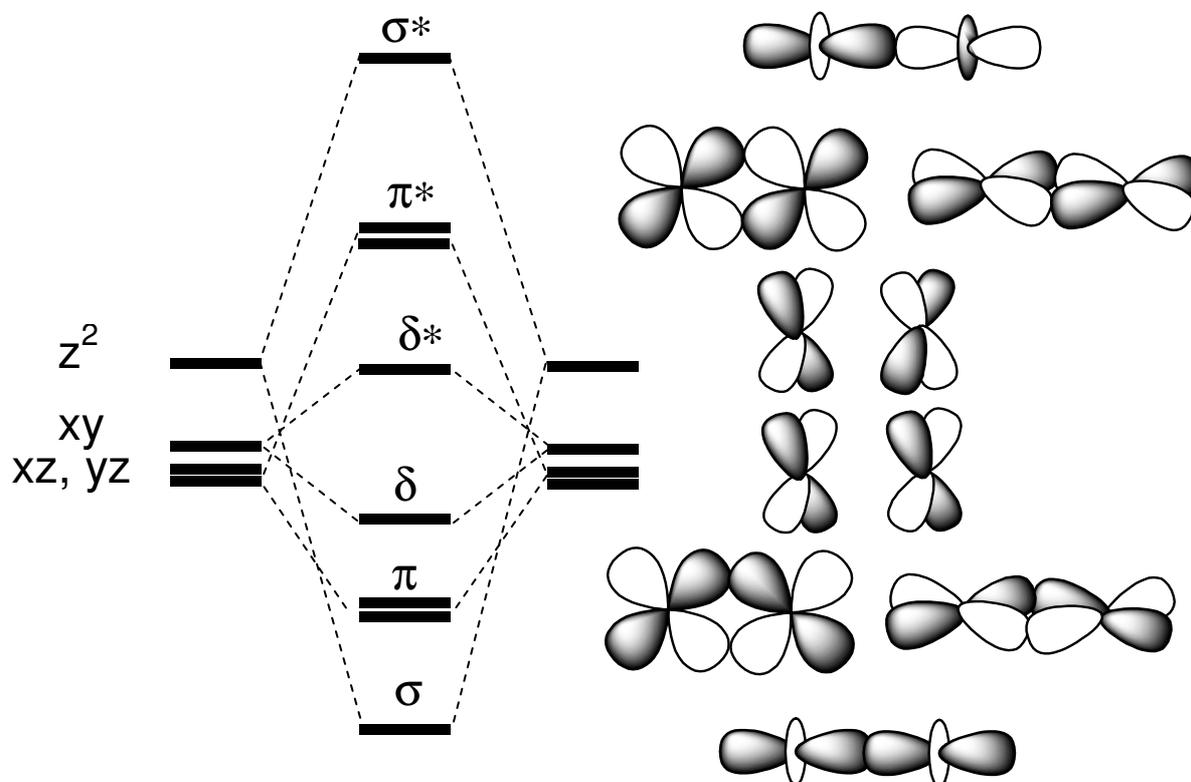


Schéma 3 : Représentation des orbitales moléculaires du centre métallique dans un complexe de dirhodium.

Les premières applications sont décrites par Teyssié *et al.* en 1973. Ils ont montré l'utilisation de $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ en tant que catalyseur pour la réaction de décomposition des diazoacétates pour former une espèce métal carbène-réactive (Schéma 4).³

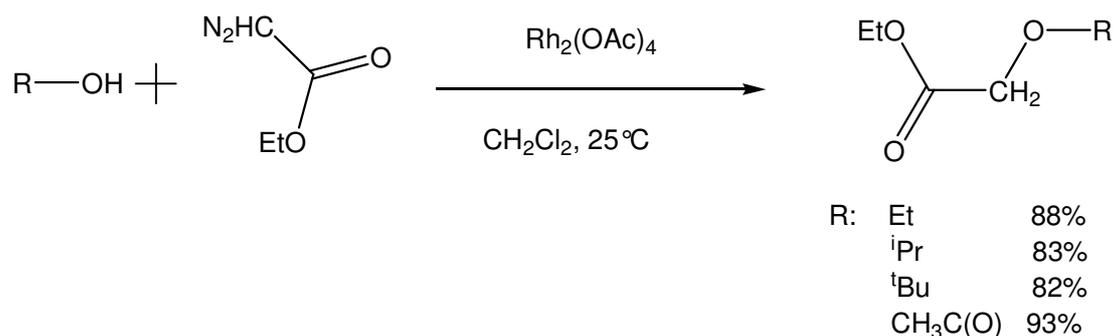


Schéma 4 : Première utilisation de $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ comme catalyseur.³

Les études qui ont suivi ont décrit les complexes de dirhodium à structure « paddle-wheel » comme idéals pour la chimie des diazocarbonyles et des métaux-carbènes.⁴

V. 1. 2. Travaux de l'équipe du Pr. Doyle

Au début des années 80, Le Pr. Doyle s'est intéressé aux complexes de dirhodium comportant des ligands lactamates afin d'étudier les réactions catalytiques faisant intervenir des espèces métal-carbène (cyclopropanation, réactions d'insertion CH, etc...). Il a ainsi mis au point une méthode de préparation de complexes de dirhodium chiraux (II/II) par substitution de ligands sur l'acétate de dirhodium (*Schéma 5*). En catalyse, les complexes de dirhodium portant des carboxamidates sont moins réactifs que leurs analogues avec des carboxylates, mais ils sont plus sélectifs.⁵

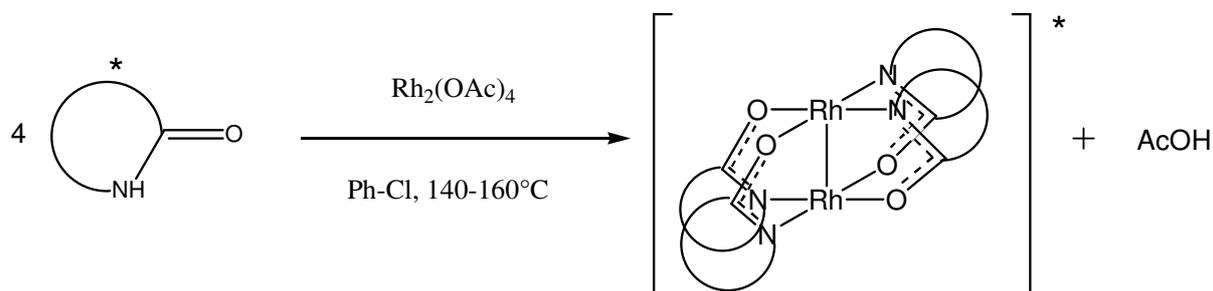


Schéma 5 : Préparation des catalyseurs de Doyle.

La mise au point d'un certain nombre de complexes chiraux actifs et très sélectifs, par cette méthode, a donné naissance aux « catalyseurs de Doyle ».⁶⁻⁹ Les ligands qui ont été utilisés pour préparer ces complexes chiraux sont bidentes de type XL, cycliques, et basés sur quatre principaux motifs : azétidinone, pyrrolidinone, oxazolidinone et imidazolidinone

(Schéma 6). Ils ont respectivement conduit aux complexes communément appelés $\text{Rh}_2(\text{MEAZ})_4$, $\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4$, $\text{Rh}_2(\text{MEOX})_4$ et $\text{Rh}_2(\text{MPPIM})_4$, où $\text{R} = \text{R}_1 = \text{CO}_2\text{Me}$ et $\text{R}_2 = \text{C}(\text{O})\text{-CH}=\text{CH-Ph}$.

Lors de leur synthèse, l'asymétrie des ligands peut conduire à la formation de quatre isomères : *cis*-(2,2), *trans*-(2,2), -(3,1), -(4,0). Toutefois, l'isomère *cis*-(2,2) est toujours le composé majoritaire obtenu. Cette configuration correspond à celle représentée dans le schéma 1. Ici, les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre d'azote et d'oxygène portés par un des atomes de rhodium (le second portera un nombre d'oxygènes et d'azotes complémentaire au couple nommé); la dénomination *cis-trans* définit la position des atomes de même nature 2 à 2, si deux atomes identiques sont en position *trans*, on retiendra arbitrairement un configuration *trans* même si un atome de même nature est en position *cis* (cas du *trans*-(4,4).

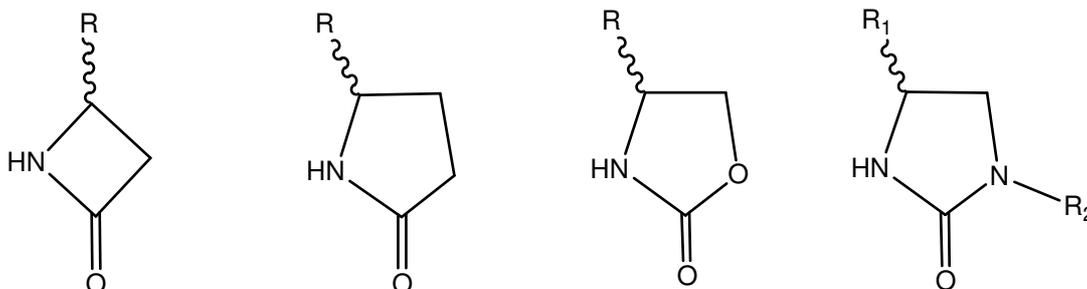


Schéma 6 : Principaux motifs des ligands utilisés par Doyle *et al.*

Ces complexes ont été engagés dans plusieurs réactions catalytiques, et chaque motif a apporté une activité particulière. Par exemple, le complexe $\text{Rh}_2(4\text{S-MEAZ})_4$ s'est révélé être le plus réactif pour la décomposition des composés diazos;⁹ $\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4$ est un bon catalyseur pour les réactions de cyclopropanation des diazoacétates d'allyle;⁵ $\text{Rh}_2(\text{MPPIM})_4$ est plus actif pour des réactions d'hétéro Diels-Alder et possède la meilleure énantiosélectivité grâce à son encombrement;⁸ enfin $\text{Rh}_2(\text{MEOX})_4$ est le complexe qui possède généralement la meilleure réactivité mais il est également un peu moins sélectif (Schéma 7).

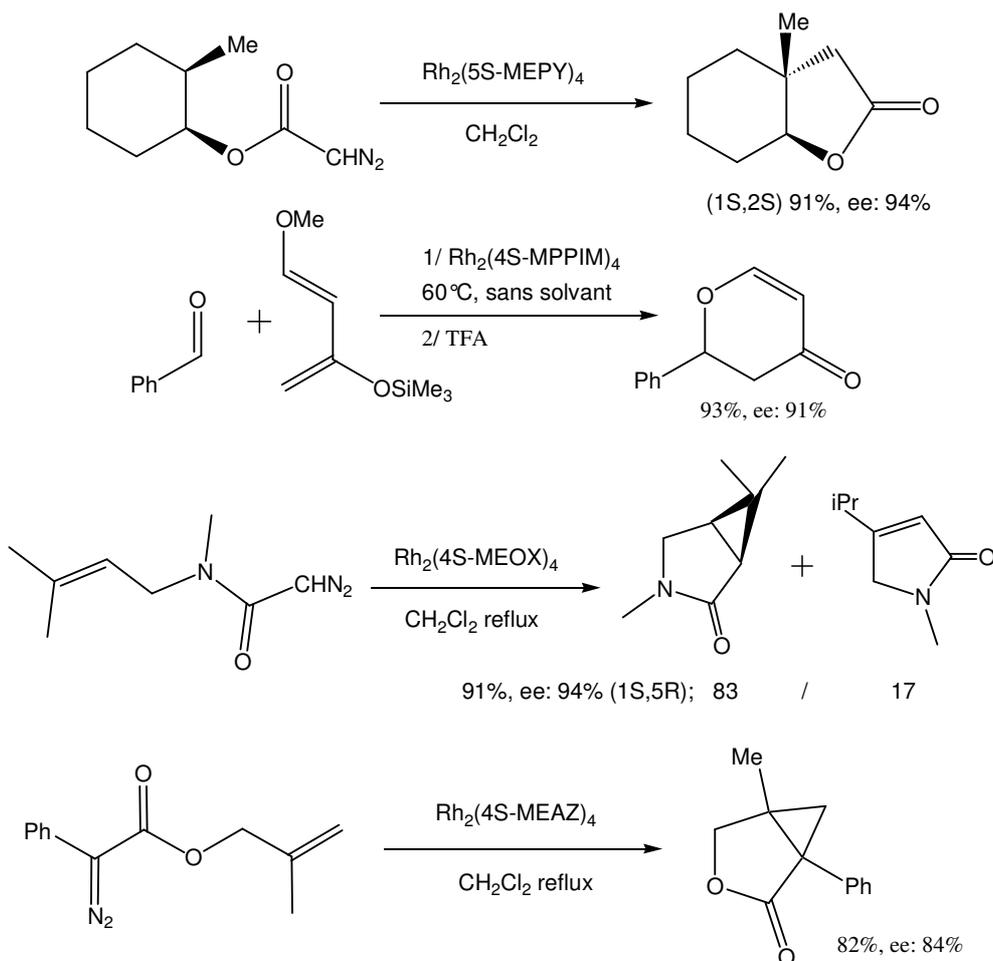


Schéma 7 : Quelques exemples de catalyse asymétrique avec les catalyseurs de Doyle.^{9,10}

La réactivité des complexes de dirhodium, ainsi que la stéréosélectivité et la régiosélectivité des réactions dans lesquelles ils sont employés, sont très dépendantes des ligands liés au métal; ainsi chaque type de ligand peut catalyser un type de réaction avec de très bons résultats et être inefficace pour une autre.^{5b,d,11} Le premier exemple du schéma 8 (a) montre la différence de réactivité entre différents complexes de dirhodium. Alors que le complexe possédant des ligands acétate conduit à un mélange du produit d'insertion CH et de cyclopropanation, les deux autres complexes conduisent sélectivement soit à la réaction d'insertion CH, soit à la réaction de cyclopropanation.^{5b,d}

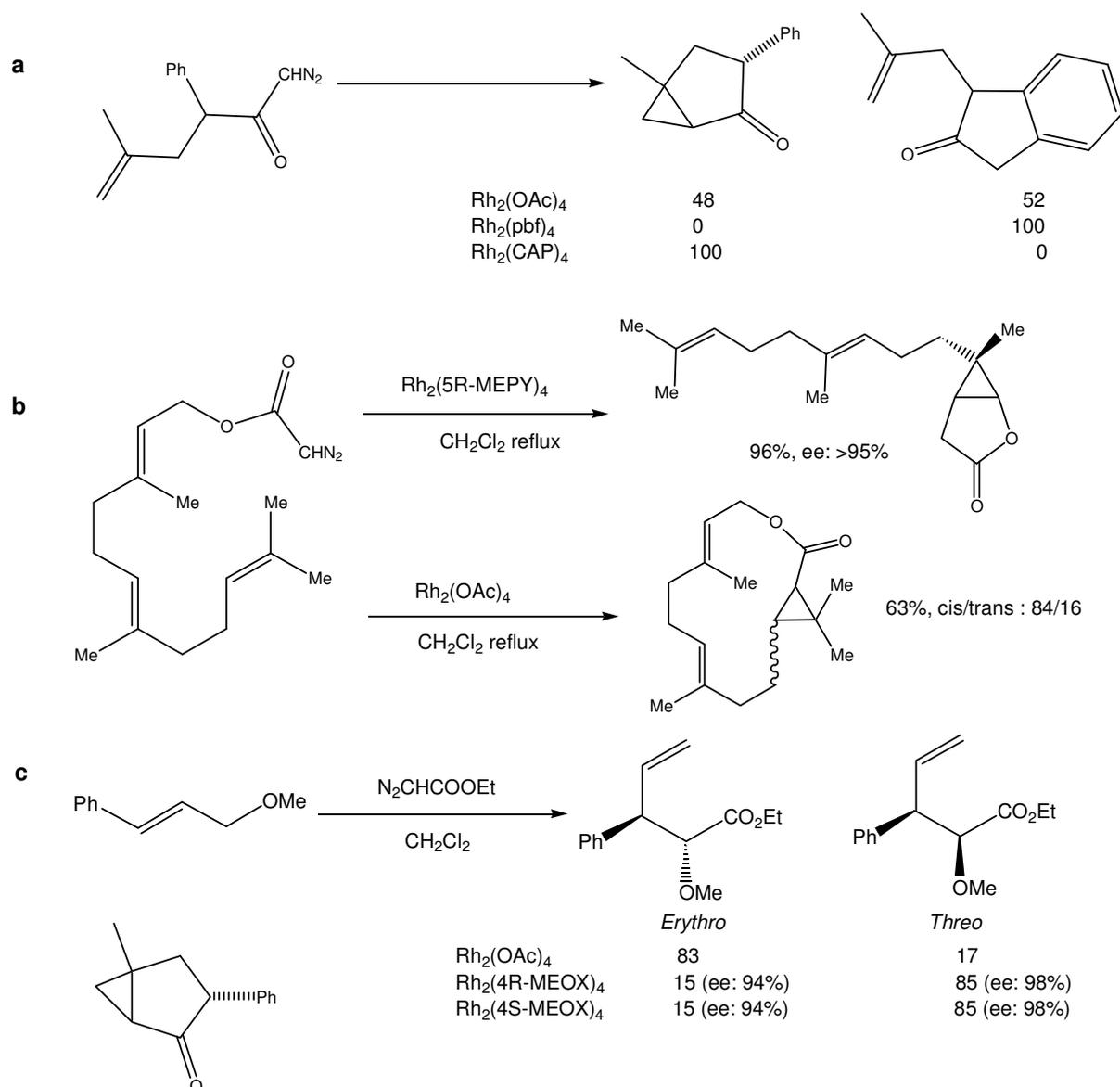


Schéma 8 : Trois exemples illustrant la différence de réactivité des complexes de dirhodium et de stéréosélectivité ou régiosélectivité des réactions où ils sont utilisés, en fonction de leur ligand.^{5,b,d,11} Note : pbf = perfluorobutyrate.

L'utilisation de $\text{Rh}_2(5\text{R-MEPY})_4$ ou $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ pour effectuer la cyclopropanation du diazoacétate de farnésyle va conduire à deux produits de réaction différents, montrant ainsi une différence de régiosélectivité entre ces deux complexes (Schéma 8 b).^{11a}

Le dernier exemple, présenté dans le schéma 8 (c), montre la différence de stéréosélectivité observée dans les réactions avec $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ou $\text{Rh}_2(\text{MEOX})_4$ pour une réaction entre un allyl-méthyléther et un diazoacétate, conduisant à un réarrangement sigmatropique de l'ylure d'oxonium intermédiaire.^{11b} Il est à noter que la sélectivité de la réaction est inversée : dans le cas de $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, le composé *erythro* est obtenu majoritairement, alors que pour $\text{Rh}_2(\text{MEOX})_4$, c'est le composé *threo*. On peut également

remarquer que la configuration du carbone chiral du ligand MEOX n'influe pas sur le rapport, donc que la différence de sélectivité est uniquement due à la nature du ligand.

En catalyse, les complexes de dirhodium sont généralement utilisés au degré d'oxydation (II/II). Cependant, de récents résultats ont montré que l'utilisation du tetrakis- μ -caprolactamate dirhodium (II/II) ($\text{Rh}_2(\text{CAP})_4$) en présence d'un oxydant permettait d'effectuer des réactions d'oxydations.¹²⁻¹⁴ Lors de l'utilisation de peroxyde de *tert*-butyl hydrogène, des réactions d'oxydation allylique,^{13a} benzylique,^{13b} et de Mannich^{13c} ont pu être réalisées. Ce complexe a également permis d'effectuer des réactions d'aziridination des oléfines en présence de *N*-bromosuccinimide (*Schéma 9*).¹⁴ Les études décrivant ces résultats ont montré que la première étape du cycle catalytique était l'oxydation du catalyseur en complexe de dirhodium (II/III). En effet, pour le complexe $\text{Rh}_2(\text{CAP})_4$ (**52**), le couple $\text{Rh}_2(\text{II/III})/\text{Rh}_2(\text{II/II})$ possède un potentiel red/ox relativement bas ($E(1/2) = 11 \text{ mV/ ESC}$), il est donc facilement oxydé.

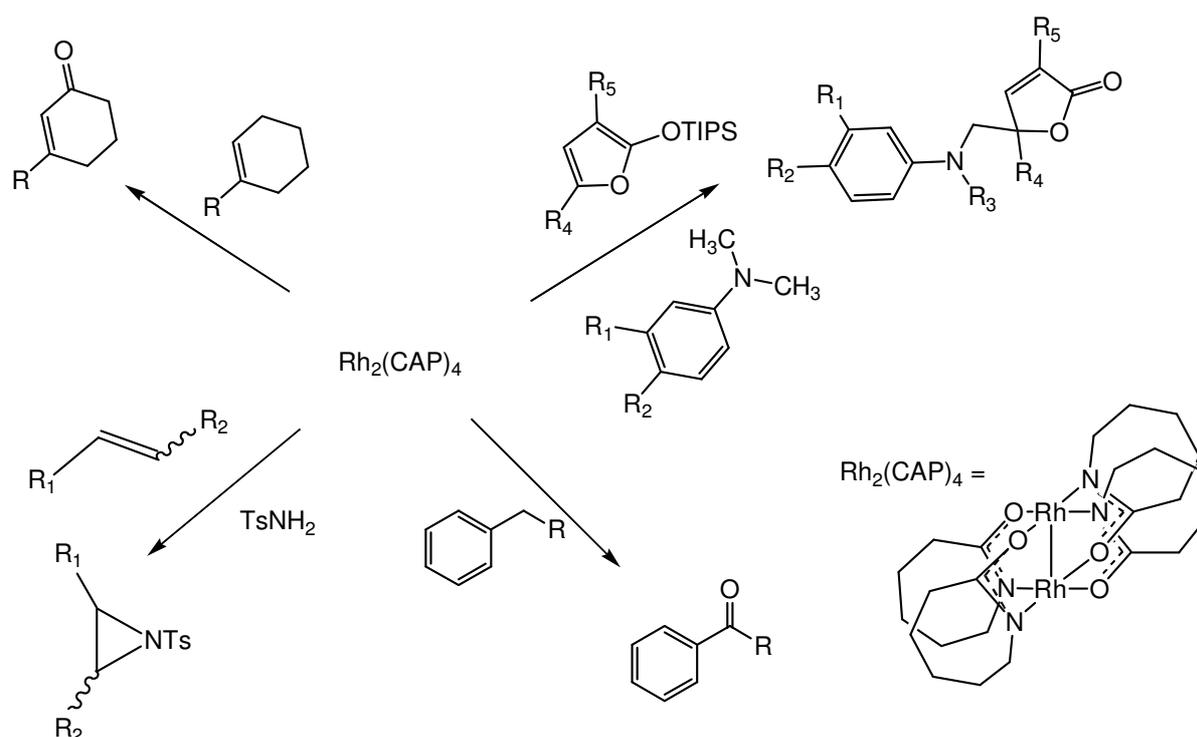


Schéma 9 : Réactions d'oxydation réalisées par $\text{Rh}_2(\text{CAP})_4$.^{13,14}

Lors des travaux concernant la réaction d'aziridination des oléfines,¹³ **52** a également été oxydé par du *N*-chlorosuccinimide. Le complexe de dirhodium (II/III) a pu être isolé et caractérisé par diffraction des rayons X. Sa structure a révélé un complexe possédant un chlorure coordonné sur une des positions axiales.

Peu de temps avant mon arrivée au laboratoire, Mr J. Nichols a testé ce complexe ainsi que **52** dans une réaction catalysée par les acides de Lewis. Un complexe à plus haut degré

d'oxydation laissait supposer un meilleur caractère acide de Lewis; toutefois, les résultats ont montré que **52** était plus actif que son homologue à l'état d'oxydation (II/III).

Suite à ce résultat, l'hypothèse selon laquelle la coordination du chlorure affaiblissait le caractère acide de Lewis du complexe a été émise. J. Nichols a entrepris d'oxyder **52** avec du triflate de cuivre(II), $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, afin d'obtenir un complexe ionique dont les deux positions axiales seraient occupées par des molécule de solvant. La réaction a donné le résultat escompté, le complexe **58** a pu être cristallisé et sa structure obtenue par diffraction des rayons X (*Figure 1 B*). Celle-ci a révélé un complexe possédant deux molécules d'eau sur les positions axiales.

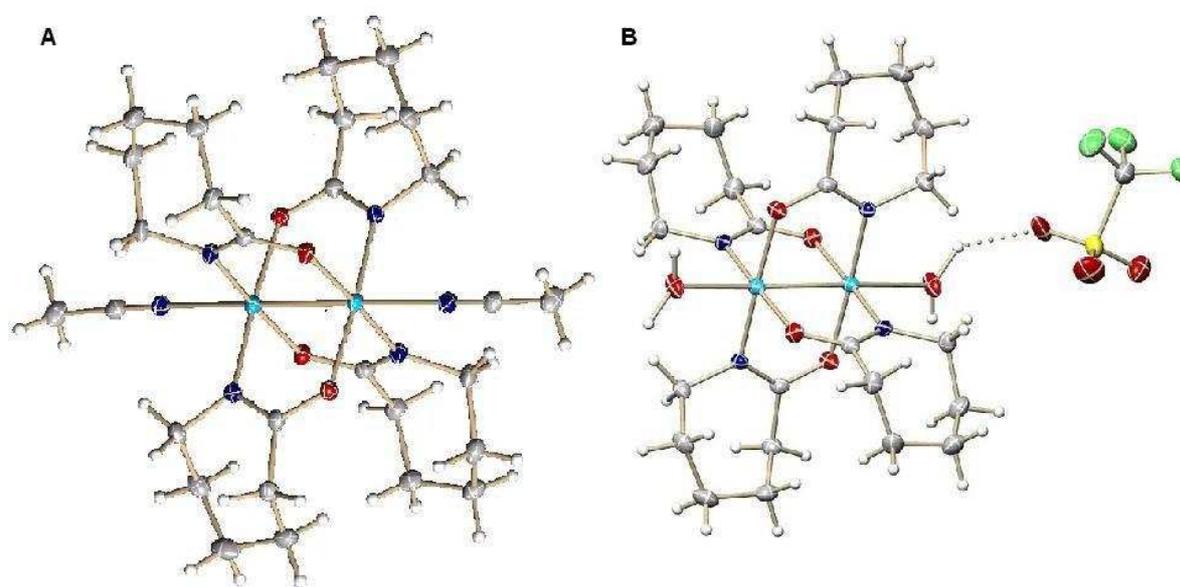


Figure 1 : Représentation ORTEP des complexes **52** (A) et **58** (B avec un triflate). Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

Afin de vérifier le caractère acide de Lewis du complexe **58** et le comparer à celui du complexe **52**, il a été engagé dans la réaction catalytique citée plus haut. Le composé **58** s'est révélé plus actif que son homologue chloré mais également que **52**.

Mon arrivée au laboratoire s'est produite juste après l'obtention de ces résultats. En vue de l'utilisation de complexe de dirhodium (II/III) en catalyse asymétrique, il m'a été confié la tâche de mettre en œuvre une procédure d'oxydation efficace de complexes de dirhodium (II/II) achiraux et chiraux vers leur état d'oxydation (II/III), sous forme cationique.

V. 2. Synthèse de complexes de dirhodium ioniques au degré d'oxydation (II/III)

Dans l'optique d'obtenir des complexes cationiques de dirhodium à l'état d'oxydation (II/III) possédant deux sites de coordination accessibles (*Schéma 10*), divers oxydants ont été envisagés.

Le but à atteindre est une oxydation monoélectronique durant laquelle l'oxydant libère un anion non coordonnant qui s'associera au complexe de dirhodium.

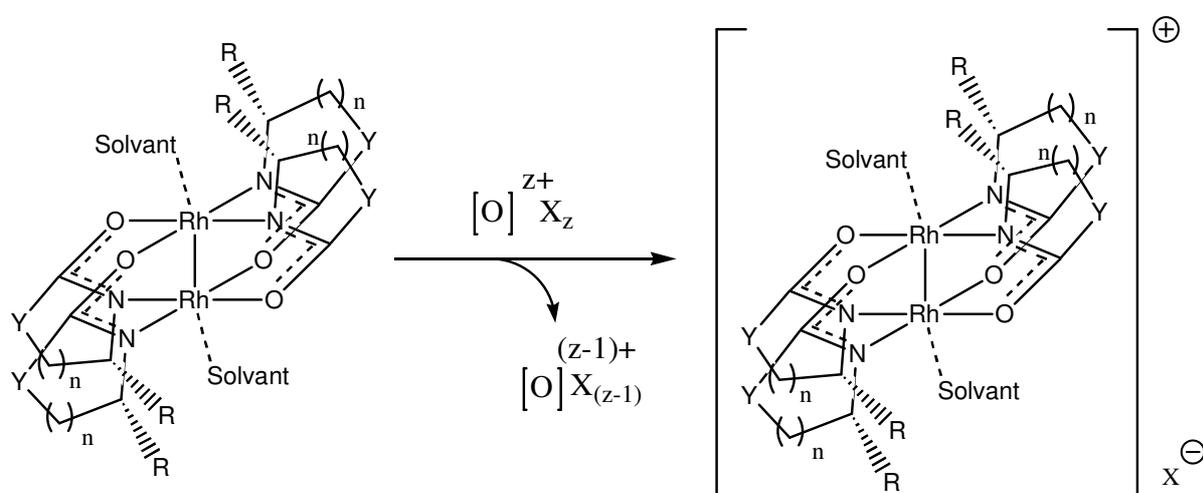


Schéma 10 : Processus d'oxydation recherché

Les produits de réaction sont paramagnétiques; par conséquent, les techniques d'analyses classiques comme la RMN ne pouvaient pas nous aider à les identifier. Il a donc fallu mettre en œuvre une série d'analyses pour confirmer la nature réelle des complexes. Des spectres silencieux en RMN ont été une première indication sur la nature des produits. Les analyses par spectroscopie de masse, en utilisant une technique d'électrospray, ont permis de confirmer l'intégrité des complexes, avec la présence des pics moléculaires M^+ au lieu de MH^+ pour les complexes de dirhodium(II/II) ainsi que celle des contre-ions en masse négative. Des analyses par spectrophotométrie UV/visible nous ont permis de suivre l'évolution des réactions. De plus, l'apparition d'une transition ($\delta \rightarrow \delta^*$) autour de 1000 nm confirme la formation d'une espèce de dirhodium(II/III). Pour finir, l'obtention de cristaux caractérisés par diffraction des rayons X donne la confirmation définitive de l'obtention des produits désirés.

V. 2. 1. Oxydation par du cuivre(II)

Par expérience, le triflate de cuivre(II) est capable d'effectuer l'oxydation du complexe **52** ($\text{Rh}_2(\text{CAP})_4(\text{MeCN})_2$). Cependant, **52** possède un potentiel red/ox faible (11 mV/ ESC); en nous référant aux données bibliographiques, nous avons vu que le couple red/ox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ était a priori capable d'oxyder tous les complexes qui nous intéressent sauf $\text{Rh}_2(\text{MEOX})_4$.⁷ Malgré cela, nous avons décidé de tester l'oxydation sur les complexes achiraux **50-52**, pour lesquels $\text{R} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CH}_2$ et $n = 0, 1$ et 2 .

Nous avons effectué des tests d'oxydation avec $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, et celui-ci s'est montré efficace pour les trois complexes testés (*Schéma 11*). Cependant, ce processus peut induire des problèmes lors de l'utilisation ultérieure des produits. En effet, le sous-produit de réaction CuOTf est un bon acide de Lewis; la présence de celui-ci pourrait donc avoir des répercussions sur les futurs résultats de catalyse. Par conséquent, l'élimination du cuivre doit être complète lors du traitement des réactions.

Aucune des techniques de purification que nous avons mises en œuvre n'a pu assurer l'absence de cuivre dans les produits de réactions. En effet, les complexes n'ont pas pu être purifiés par chromatographie sur gel de silice, dans la mesure où ils restent fixés sur la silice ou s'y décomposent (à l'exception du complexe **58**). De plus, ce sont des sels qui possèdent des propriétés de solubilité proche des sels de cuivre qui interviennent dans la réaction.

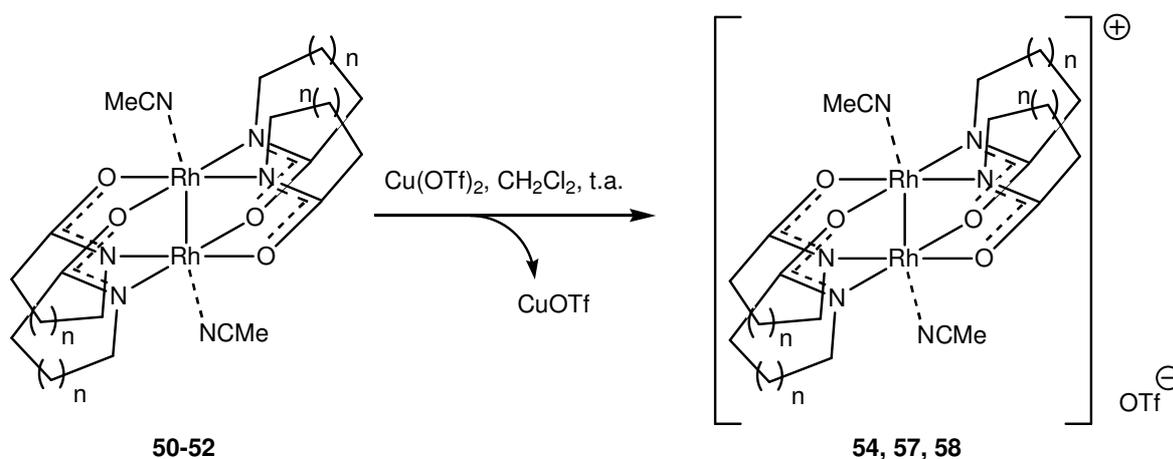


Schéma 11 : Oxydation de **50-52** par $\text{Cu}(\text{OTf})_2$.

Lorsque nous avons essayé de laver les produits dissous dans du dichlorométhane avec de l'eau, leur transfert dans la phase aqueuse a été observé. La solubilité des produits dans l'eau

diminue avec l'augmentation de la taille du cycle des ligands; ainsi, **58** ($\text{Rh}_2(\text{CAP})_4^+$) est peu soluble dans l'eau tandis que **54** ($\text{Rh}_2(\text{HPY})_4^+$) est complètement soluble dans l'eau.

Afin de diminuer leur solubilité dans l'eau, nous avons effectué des échanges d'ions. Du tétrafluoroborate de sodium (NaBF_4 , 5 équivalents/ Rh_2) a été ajouté à des solutions biphasiques (CH_2Cl_2 : H_2O , 1 : 2) de **54** et de **58**.

Dans le cas de **58**, aucune différence n'a été observée, la phase aqueuse reste légèrement colorée. Dans le cas de **54**, le produit est rapidement transféré dans la phase organique après ajout de NaBF_4 . Toutefois, après 15 heures de réaction, la phase aqueuse reste légèrement colorée.

Des réactions similaires ont été répétées avec du tétraphénylborate de sodium (NaBPh_4) au lieu du tétrafluoroborate. Elles ont conduit à des complexes inattendus de dirhodium (III/III) qui seront traités plus loin dans ce chapitre (V.3.).

Suite à ces résultats, nous avons choisi de changer d'oxydant et d'utiliser un composé ne contenant pas de métal. Nous nous sommes orientés vers l'utilisation de sels de diazonium.

V. 2.2. Oxydation par le tétrafluoroborate de phényldiazonium

Dans notre recherche d'un oxydant qui permettrait de faire des réactions propres, nous avons pensé utiliser des sels de diazonium. Nous avons choisi le tétrafluoroborate de phényldiazonium (PhN_2BF_4), pour plusieurs raisons : son potentiel d'oxydation est suffisamment haut pour oxyder tous les complexes qui nous intéressent. De plus, sa réaction de décomposition est propre puisqu'elle conduit à la formation d'une molécule de N_2 et d'un radical phényle, qui va évoluer soit en biphenyle, soit en phénol si de l'eau est présente dans le milieu (*Schéma 12*). Ces sous-produits sont facilement éliminés puisque le biphenyle et le phénol sont solubles dans l'éther diéthylique et N_2 est dégagé dans l'atmosphère. Le seul risque est que le radical phényle réagisse avec le complexe de dirhodium pour former un adduit avec un phényle en position axiale.

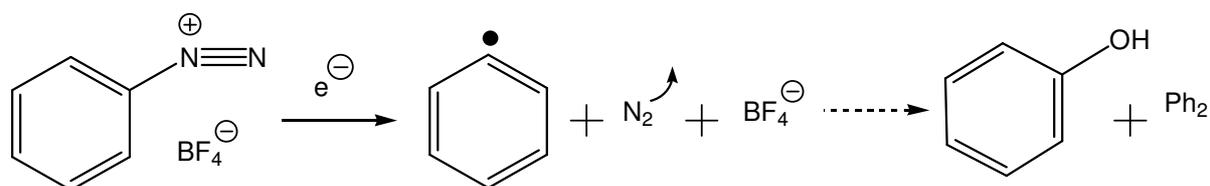


Schéma 12 : Décomposition du tétrafluoroborate de phényldiazonium.

Une première série de tests a été effectuée avec les complexes **50-52**; les réactions ont été effectuées à température ambiante dans un mélange CH₂Cl₂/MeCN (*Schéma 13*). Toutefois, elles auraient pu être faites dans de l'acétonitrile pur. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau 1.

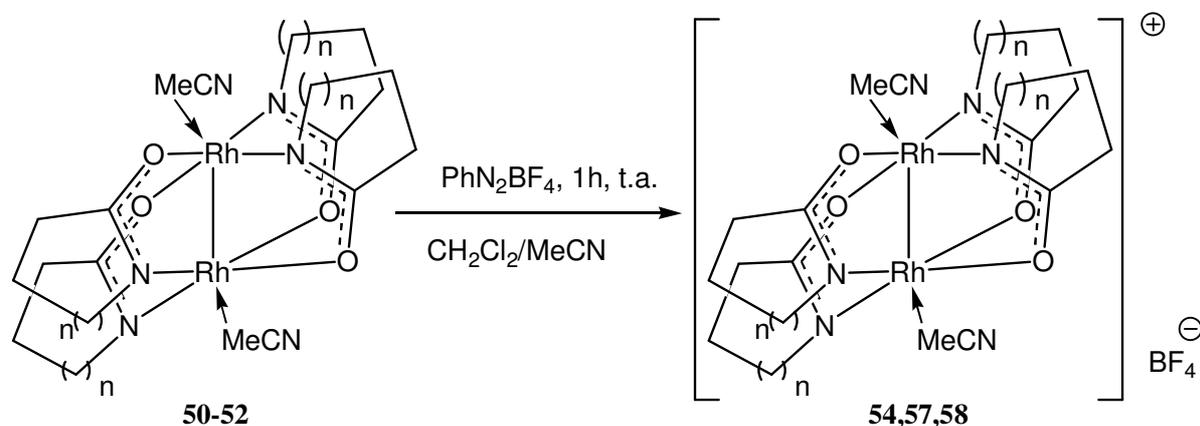


Schéma 13 : Préparation de complexes de dirhodium(II/III) à partir de PhN₂BF₄.

Tableau 1 : Résultats d'oxydation des complexes de dirhodium achiraux avec PhN₂BF₄.

Produits	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	MS (ESI ⁺ , m/z)	Rendement (%)
54	1	100	574 ^a	89
57	1	100	598 ^b	90
58	1	100	654 ^b	83

a) 100% correspond à l'adduit Rh₂L₄(MeOH)⁺. b) 100% correspond à Rh₂L₄⁺ sans ligands axiaux.

Les analyses des mélanges réactionnels bruts par RMN ¹H, après évaporation des solvants, n'indiquent pas la présence de dirhodium diamagnétique (absence totale des signaux des ligands). Cela suppose une conversion totale du dirhodium (II/II) en une espèce paramagnétique. Après traitement des réactions, les analyses par spectrométrie de masse en masse positive (ESI⁺ dans un mélange MeOH/H₂O ou MeCN/H₂O, 19:1) ont montré des pics correspondant aux complexes attendus Rh₂L₄⁺, avec ou sans ligands en position axiale (L est un carboxamide). En masse négative, seuls les ions BF₄⁻ et trifluoroacétate (provenant des solvants d'analyse) ont pu être détectés.

Les complexes **54**, **57** et **58** ont pu être cristallisés et leur structure a été obtenue par diffraction des rayons X (*Figures 2, 3, 4*).

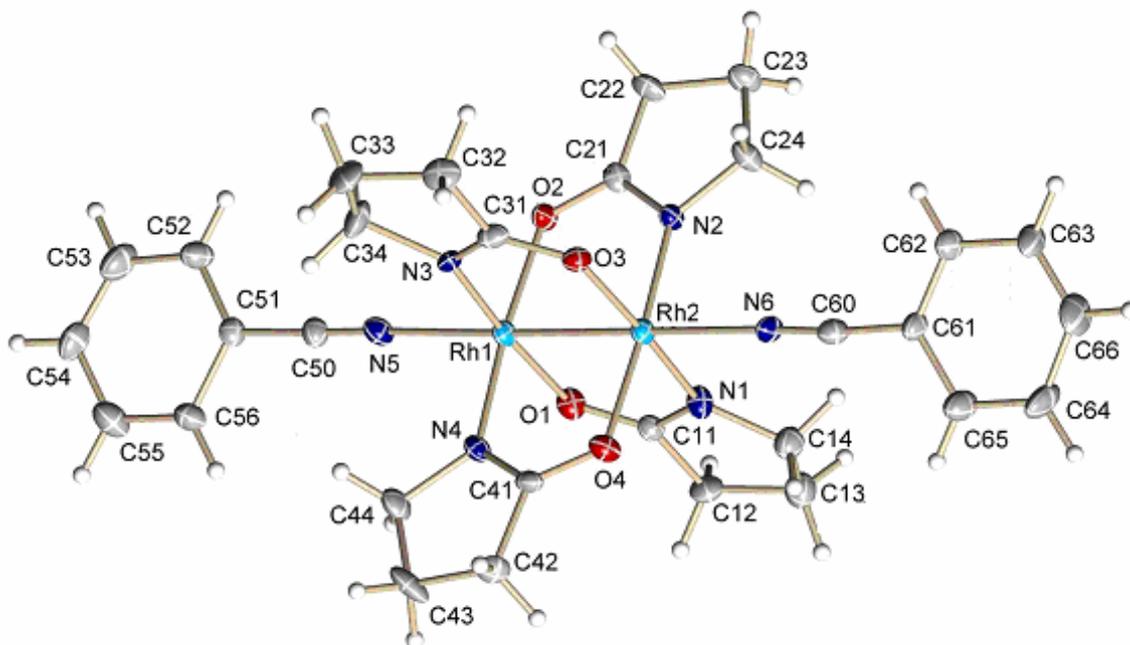


Figure 2 : Vue ORTEP du complexe **54**. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Le contre-ion (BF_4) et la molécule de solvant co-cristallisée (CH_2Cl_2) ont été omis pour plus de clarté.

Les trois composés présentent des structures analogues : un coeur de dirhodium est ponté par quatre ligands carboxamides et comporte deux molécules de solvant sur les positions axiales. Il est à noter que pour le complexe **54**, un échange de ligand sur les positions axiales a été nécessaire pour pouvoir le cristalliser. Un échantillon a été chauffé pendant 5 min dans du benzonitrile puis cristallisé.

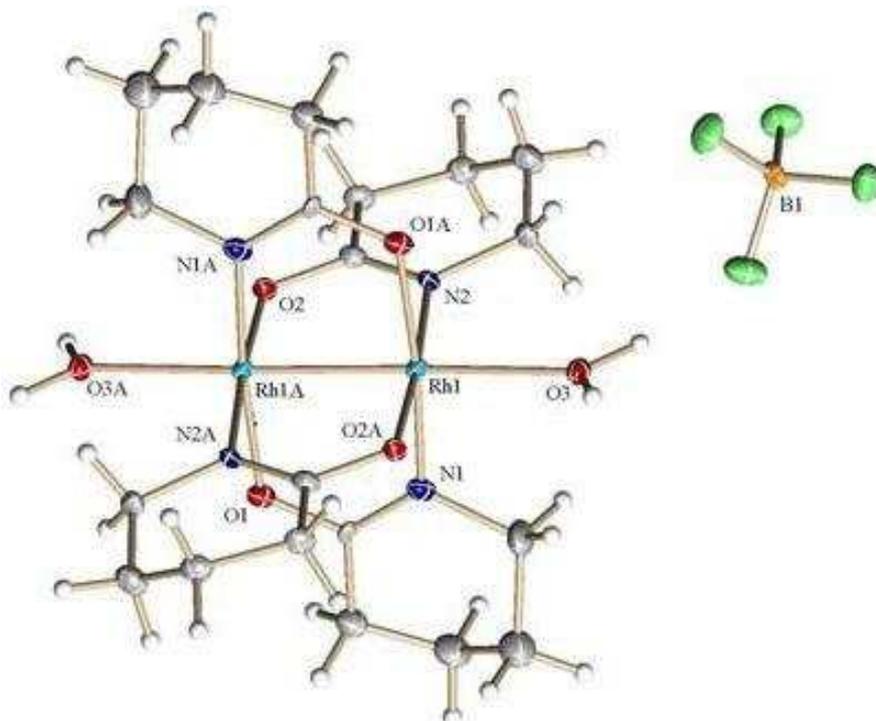


Figure 3 : Représentation ORTEP du composé **57**. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

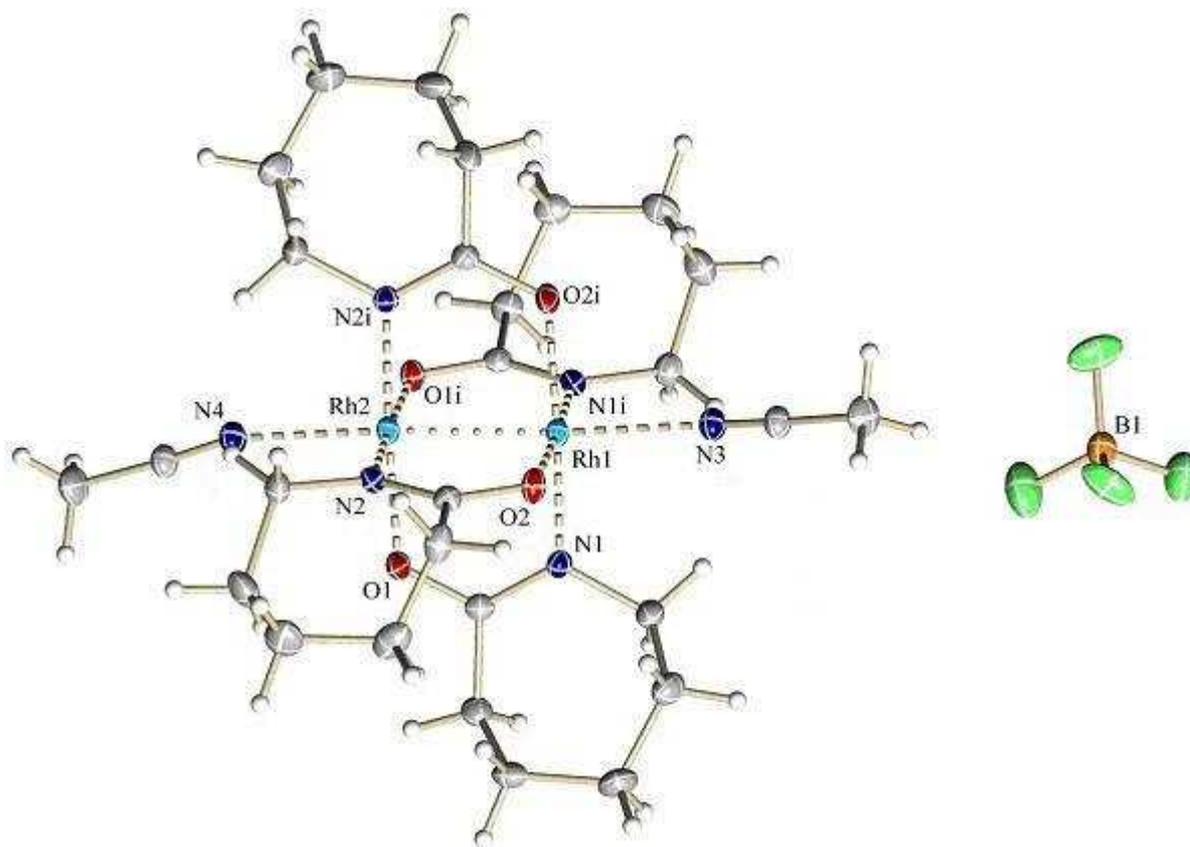
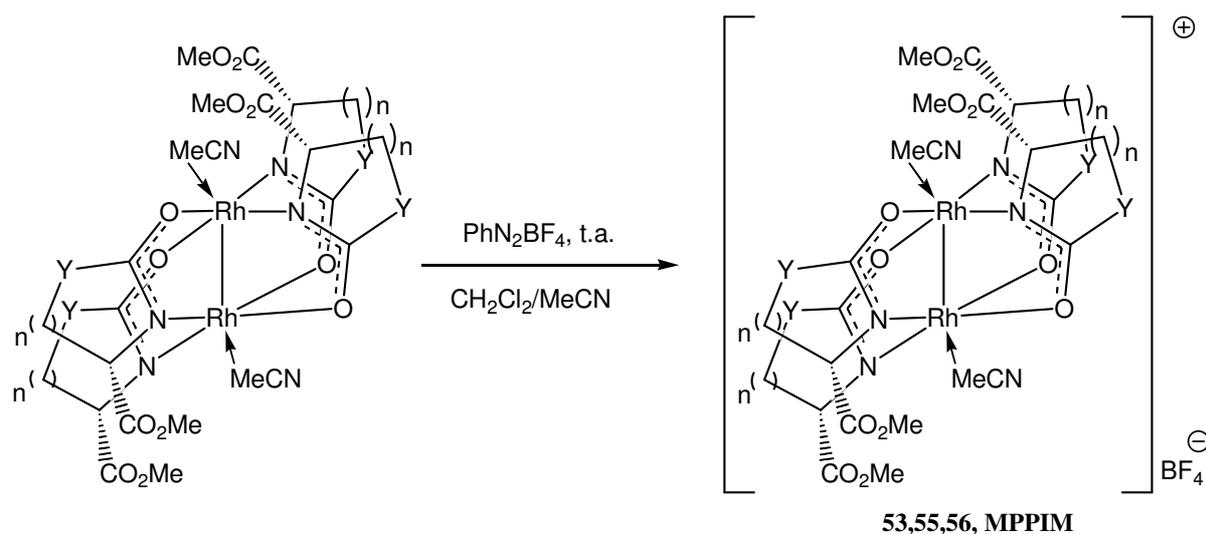


Figure 4 : Représentation ORTEP du complexe **58**. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

Dans le cas du complexe **57**, le complexe cristallisé présente deux molécules d'eau sur les positions axiales; celles-ci proviennent d'un échange avec les traces d'eau contenues dans les solvants de cristallisation. Ce phénomène est intéressant car il montre que les ligands sur les positions axiales restent labiles après oxydation, donc que celles-ci peuvent être utilisées comme sites de coordination en catalyse. Toutefois, cela peut être problématique lors d'analyses effectuées pour caractériser les produits, notamment les analyses élémentaires.

Nous nous sommes intéressés aux paramètres structuraux de ces composés, et ils ont été comparés à ceux de leurs complexes parents; cette étude sera présentée plus loin dans ce chapitre (V.3.2.).

Suite à ces résultats encourageants, nous avons abordé l'oxydation de complexes de dirhodium(II/II) chiraux et énantiomériquement purs. Nous avons procédé de la même manière qu'avec les complexes achiraux, c'est-à-dire par addition lente d'une solution de sel de diazonium dans de l'acétonitrile sur une solution de complexe de dirhodium(II/II) dans du dichlorométhane (*Schéma 14*). Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 2.

Schéma 14 : Oxydation des complexes de dirhodium(II/II) chiraux par PhN_2BF_4 .Tableau 2 : Oxydation des complexes de dirhodium achiraux avec PhN_2BF_4 .

Produits	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	MS (ESI ⁺ , m/z)	Rendement (%)
53	1	100	791 ^a	90
55	1	100	774 ^b	85-97
56	2	incomplète	823 ^{c,d}	-
MPPIM	2-15	100% ?	Fragmentation	-

a) 100% correspond à l'adduit $\text{Rh}_2\text{L}_4(\text{MeOH})(\text{MeCN})^+$. b) 100% correspond à Rh_2L_4^+ sans ligands axiaux. c) Le 100% correspond à l'adduit $\text{Rh}_2\text{L}_4(\text{MeCN})^+$. d) le rapport isotopique n'est pas parfait, suggérant la présence du complexe parent $\text{Rh}_2\text{L}_4(\text{MeCN})\text{H}^+$.

Pour les complexes **53** ($n = 0$, $\text{Y} = \text{CH}_2$) et **55** ($n = 1$, $\text{Y} = \text{CH}_2$), les réactions sont terminées en une heure (conversion totale par RMN). Les produits ont été isolés avec de bons rendements, et les analyses de spectroscopie de masse sont en accord avec les résultats attendus. En spectrophotométrie UV/visible, les produits montrent la présence d'une transition $\delta \rightarrow \delta^*$ à 1095 nm (**53**) et 1040 nm (**55**), confirmant l'état d'oxydation (II/III).

Dans le cas du complexe **56** ($n = 1$, $\text{Y} = \text{O}$), la conversion est incomplète après deux heures de réaction. Le complexe parent est celui qui possède le potentiel red/ox le plus élevé de la série. Toutefois, si le produit d'oxydation n'est pas pur par RMN, les analyses de spectrométrie de masse indiquent qu'il est le produit majoritaire. Le spectre UV/visible du produit est très différent de celui du complexe de départ, mais la transition $\delta \rightarrow \delta^*$ n'a pu être observée. Toutefois, nous avons été limités par les capacités de l'appareil de mesure, dont la longueur d'onde maximum est de 1100 nm. Dans le cas du complexe **53**, la transition est à la limite de cette fenêtre; il est donc probable que le signal du complexe **56** se place à une valeur

supérieure à 1100 nm. Des temps de réaction plus longs ou un excès d'oxydant plus important seront nécessaires pour obtenir une conversion totale pour ce complexe.

Dans le cas du composé **MPPIM** ($n = 1$, $Y = \text{N-CO-CH=CH-Ph}$), la réaction a été effectuée avec des temps de réaction compris entre 2 et 15 heures. Les spectres RMN ^1H des mélanges réactionnels bruts ne montrent pas la présence de signaux des ligands. Après traitement de la réaction, les spectres RMN ^1H présentent un signal large dans la zone aromatique. Les analyses par spectrométrie de masse montrent une complète fragmentation du complexe ne permettant pas l'identification du produit. Le spectre UV/visible ne montre pas de transition $\delta \rightarrow \delta^*$. De plus, la couleur de ce produit est très différente de celle de tous les autres. En effet **MPPIM** est vert tandis que les composés **53-58** sont rouge-violet à violet sombre (presque noir).

L'ensemble des données collectées à ce jour ne nous permet pas de nous prononcer sur la nature du produit d'oxydation de **MPPIM**. Tout laisse à penser que la réaction a bien eu lieu, et les diverses anomalies observées peuvent être expliquées; par exemple, le signal d'aromatiques en RMN ^1H pourrait être attribué aux groupements phényles qui sont les plus éloignés de la source du paramagnétisme. De même, la transition non observée se situe probablement à une longueur d'onde supérieure à 1100 nm, comme pour **56**. Dans l'attente de trouver une méthode d'analyse efficace pour identifier ce composé, seule la structure cristalline pourra nous permettre de statuer sur sa nature exacte. Malencontreusement, à ce jour, nous n'avons pas réussi à obtenir de cristaux.

En résumé, nous avons réussi à mettre en place une procédure d'oxydation générale et efficace. Toutefois, l'oxydant semble avoir ses limites, et l'oxydation du précurseur $\text{Rh}_2(4\text{S-MEOX})_4(\text{MeCN})_2$ pour former **56** n'a pas été totale dans les conditions testées. De plus, lors de la purification des produits, il a parfois été nécessaire de relaver plusieurs fois les complexes pour éliminer les sous-produits de réaction. Pour finir, PhN_2BF_4 n'est pas commercial, il est nécessaire de le préparer pour pouvoir l'utiliser. Nous avons donc envisagé de reprendre cette étude avec un nouvel oxydant commercial.

V.2.3. Oxydation avec le tétrafluoroborate de nitrosyle.

Notre choix s'est porté sur le tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF_4). En effet, l'ion nitrosonium (NO^+) est un oxydant puissant qui intervient dans la préparation de PhN_2BF_4 , que

nous avons précédemment utilisé. Son utilisation pour oxyder les complexes permettrait de libérer un ion BF_4^- non coordonnant et un radical nitrosyle (NO^\bullet), qui est un gaz relativement inerte.

La procédure que nous avons employée est la même que précédemment avec PhN_2BF_4 . NOBF_4 est d'abord dissous dans de l'acétonitrile puis ajouté à une préparation de dirhodium(II/II) dans du dichlorométhane (Schéma 15). Les résultats de ces oxydations sont présentés dans le tableau 3.

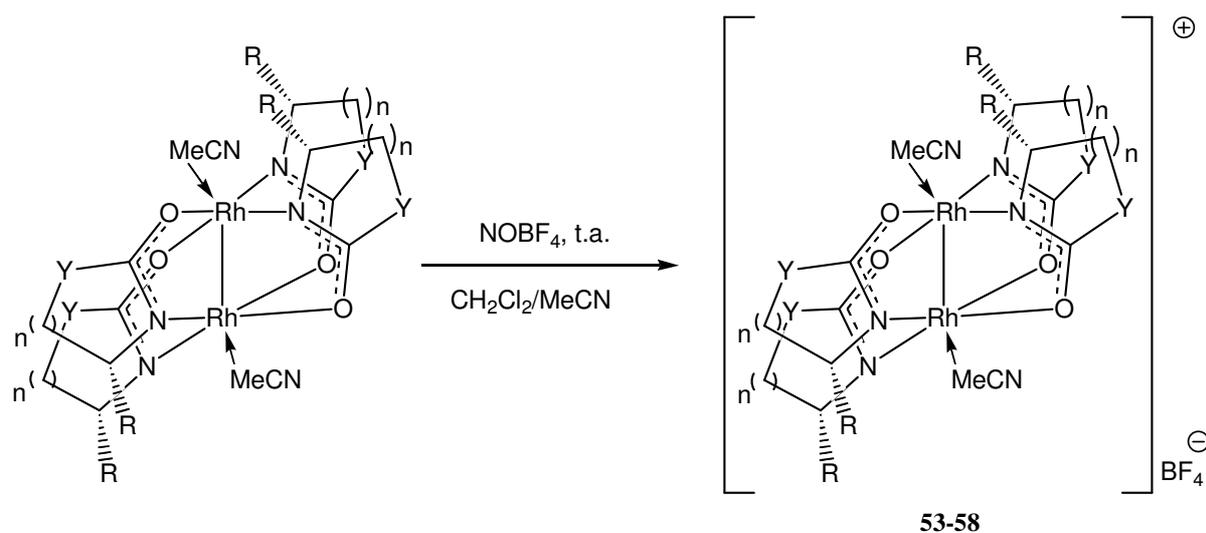


Schéma 15 : Oxydation des complexes de dirhodium(II/II) avec NOBF_4 .

Tableau 3 : Oxydation des complexes de dirhodium(II/II) par NOBF_4 .

Produits	n	Y	R	Temps de réaction (min)	Rendement (%)
53	0	CH_2	CO_2Me	30	92
54	1	CH_2	H	30	95
55	1	CH_2	CO_2Me	30	97
56	1	O	CO_2Me	60	98
57	2	CH_2	H	30	99
58	3	CH_2	H	30	85

Avec cet oxydant, il a été possible de réduire les temps de réaction de moitié (ils ne sont tout de même pas optimisés), les conversions sont totales pour toutes les réactions et les rendements sont quasi-quantitatifs. Toutes les analyses sont en accord avec les résultats obtenus avec le tétrafluoroborate de phényldiazonium.

Seul le complexe **58** n'a été obtenu qu'à hauteur de 85%, probablement parce qu'il est légèrement soluble dans l'éther diéthylique, utilisé lors du traitement, et en raison des faibles quantités de réactif utilisées.

Avec NOBF_4 , le complexe $\text{Rh}_2(4\text{S-MEOX})_4(\text{MeCN})_2$ a pu être complètement oxydé. Nous avons réussi à le cristalliser et sa structure a été déterminée par diffraction des rayons X (*Figure 5*).

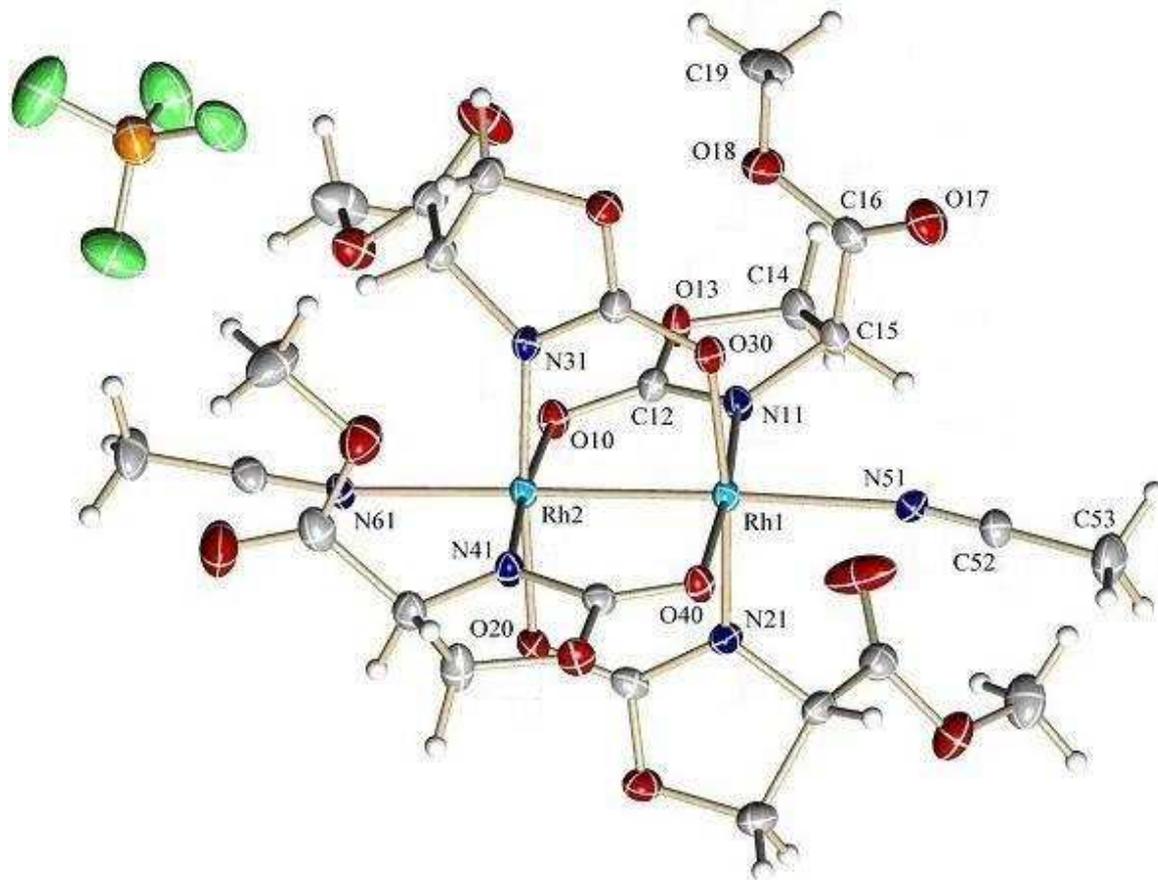


Figure 5 : Représentation ORTEP du complexe **56**. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

Le complexe **56** a cristallisé dans un groupe d'espace non centrosymétrique avec un paramètre de Flack égal à 0 (à l'erreur expérimentale près). Il est donc sous forme énantiomériquement pure (4S). Nous avons voulu comparer les paramètres structuraux importants de ce composé avec ceux de son parent précédemment cristallisé $[\text{Rh}_2(4\text{S-MEOX})_4(\text{PhCN})_2]$.^{6a} Toutefois, nous n'avons pu accéder qu'à une partie de ces données bibliographiques car elles n'existent que sous version imprimée et les angles que nous recherchions ne sont pas cités.

Nous avons considéré que les paramètres les plus importants étaient les angles et liaisons à proximité des deux atomes de rhodium (*Tableau 4*). Notre première constatation est que les

quatre ligands carboxamides sont inéquivalents. Généralement dans ce type de complexes, les ligands en position *trans* sont équivalents 2 à 2.^{6,12}

Ensuite, on peut observer un léger raccourcissement des liaisons proches des deux atomes métalliques; les différences les plus les plus marquées se trouvent au niveau des liaisons Rh-O, qui sont en moyenne 4 picomètres plus courtes. En ce qui concerne les angles nous n'avons pas de références. Toutefois, nous verrons plus loin dans ce chapitre que les angles ne sont pas affectés lors de l'étape d'oxydation vers l'état d'oxydation (II/III).

Tableau 4 : Paramètres structuraux choisis pour **56** et Rh₂(4S-MEOX)₄(PhCN)₂.

Paramètres	Rh ₂ (4S-MEOX) ₄ (PhCN) ₂	56	Paramètres	56
Distances (Å)			Angles (°)	
Rh-Rh	2.477(1)	2.4600(3)	Rh-Rh-O ₁₀	89.48(12)
Rh ₁ -O ₃₀	2.082(2)	2.031(4)	Rh-Rh-O ₂₀	90.33(13)
Rh ₁ -O ₄₀	2.083(2)	2.031(4)	Rh-Rh-O ₃₀	89.22(13)
Rh ₂ -O ₁₀	2.082(2)	2.045(4)	Rh-Rh-O ₄₀	90.06(13)
Rh ₂ -O ₂₀	2.083(2)	2.046(4)	Rh-Rh-N ₁₁	85.27(15)
Rh ₁ -N ₁₁	2.011(2)	1.958(5)	Rh-Rh-N ₂₁	85.40(16)
Rh ₁ -N ₂₁	2.007(2)	2.010(5)	Rh-Rh-N ₃₁	85.66(15)
Rh ₂ -N ₃₁	2.011(2)	1.960(5)	Rh-Rh-N ₄₁	85.55(15)
Rh ₂ -N ₄₁	2.007(2)	1.983(5)		

Ces données sont importantes, car elles nous indiquent que la structure du complexe n'est que peu altérée par la réaction d'oxydation, donc que la réactivité du complexe est probablement conservée.

Au cours de cette étude, nous avons réussi à mettre au point un procédé d'oxydation efficace de complexes de dirhodium à l'état d'oxydation (II/II) pour obtenir des complexes de dirhodium ioniques au degré d'oxydation (II/III). Les complexes **53**, **55** et **56** sont actuellement à l'étude dans l'équipe du Pr. Doyle en tant que catalyseurs chiraux pour diverses réactions catalysées par les acides de Lewis (essentiellement des réactions de Diels-Alder et hétéro Diels-Alder asymétriques).

V.3. Synthèse de complexes de dirhodium au degré d'oxydation (III/III)

Au cours des travaux que nous avons menés pour préparer des complexes de dirhodium ioniques avec un degré d'oxydation (II/III), nous avons été amenés à effectuer des réactions d'échange d'ions sur le complexe **58**. Celui-ci avait été obtenu par oxydation de **52** avec du triflate de cuivre(II), par conséquent son contre-ion était un triflate. Lors d'une nouvelle réaction d'échange avec du tétraphénylborate de sodium en milieu biphasique (dichlorométhane : eau), nous avons observé une évolution particulière du produit (*Schéma 16*).

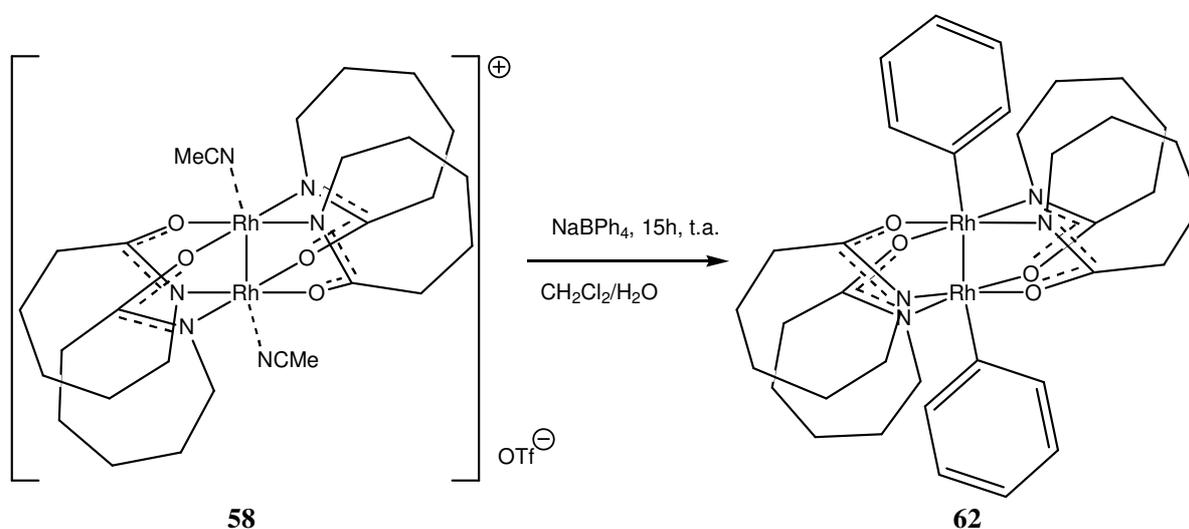


Schéma 16 : Produit de réaction entre NaBPh₄ et **58**.

En effet, les complexes de dirhodium(II/III) sur lesquels nous avons travaillé ont tous des couleurs proches du violet, et si le fait de changer de contre-ion a une légère influence sur cette couleur, elle reste minime. Toutefois, lors de la réaction avec le tétraphénylborate, la couleur de la solution de dichlorométhane a évolué vers le jaune-vert. La réaction a été traitée, et après quelques analyses préliminaires (RMN, spectroscopie de masse), nous en avons conclu que nous venions d'obtenir le premier complexe de dirhodium stable à l'état (III/III) avec un assez bon rendement (65-70%).

V.3.1. Synthèse des complexes de dirhodium(III/III)

Suite à ce résultat, nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation de tels complexes en utilisant les composés **54**, **55**, **57** et **58**.

Tout d'abord, la réaction avec **58** a été reproduite un certain nombre de fois afin de s'assurer qu'elle était reproductible, et le complexe **62** a été obtenu en assez grande quantité pour être complètement caractérisé. Le produit a été cristallisé et sa structure définie par diffraction des rayons X (*Figure 6*).

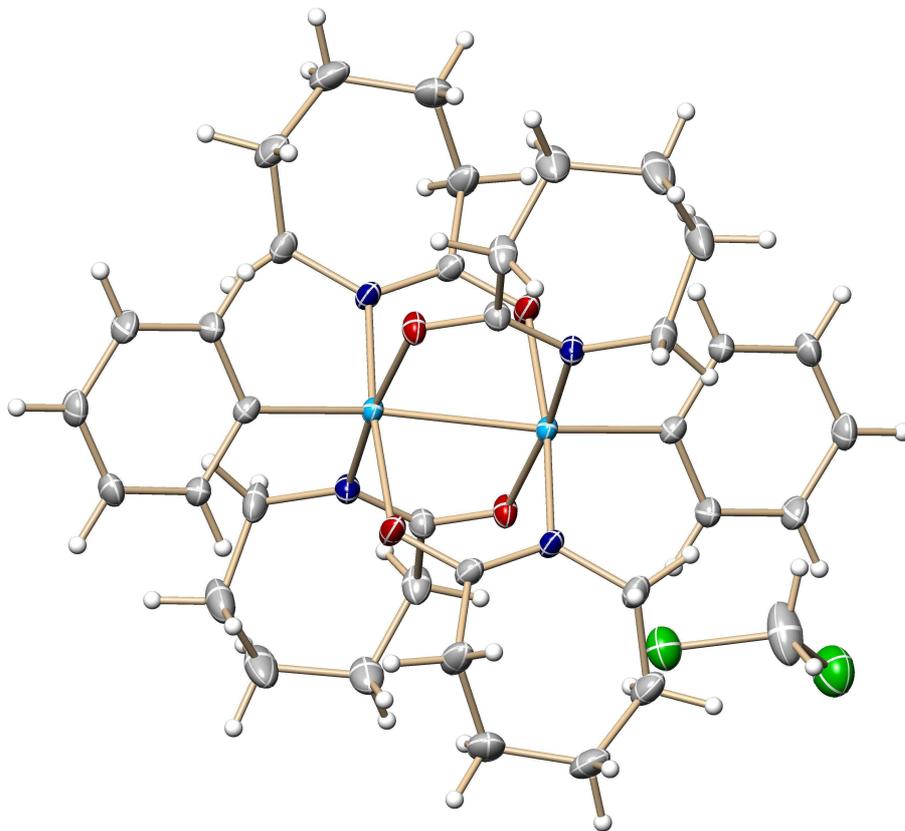


Figure 6 : Vue ORTEP d'une des deux molécules cristallographiquement indépendantes de **62** avec une des deux molécules de solvant co-cristallisées (CH_2Cl_2). Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Cette structure montre l'environnement que nous avons supposé pour le complexe **62**. En effet, ce composé est diamagnétique; l'analyse du spectre RMN ^1H indique la présence d'un système aromatique attribuable à un groupement phényle et l'intégration des signaux correspond à deux phényles par complexe. De plus, une analyse par spectroscopie de masse (ESI) nous a donné un massif à 809, qui correspond à la masse de l'ion $\text{Rh}_2(\text{CAP})_4\text{Ph}_2\text{H}^+$. Une étude structurale sera décrite plus loin dans le chapitre (V.3.2.).

Dans un premier temps, nous avons voulu modifier certaines conditions réactionnelles afin de savoir si elles avaient une influence sur la formation du complexe **62**. Nous avons essayé d'effectuer la réaction dans du dichlorométhane, de l'eau, de l'acétonitrile, du méthanol et du THF purs, mais sans succès. Nous avons ensuite modifié les rapports de

solvants utilisés dans la réaction. Initialement, le volume en eau était deux fois plus important que celui de dichlorométhane. Différents rapports $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_2\text{O}$ ont été testés et les résultats ont montré que le rapport 1 : 2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{H}_2\text{O}$) était le minimum pour que la réaction ait lieu. La vitesse de réaction augmente avec le volume d'eau; ainsi nous avons observé la cinétique la plus rapide avec un rapport de 1 : 9. Le tétraphénylborate de sodium est peu soluble dans l'eau, et il semblerait que l'augmentation de la vitesse de réaction soit due à l'augmentation de la concentration de NaBPh_4 dissous dans le milieu. Nous avons essayé d'oxyder **54** avec cette méthode : le complexe de dirhodium(III/III) correspondant a été obtenu (**59**), mais avec un rendement plus faible (25%).

Durant cette période, nous nous sommes également renseignés sur la réaction de décomposition du tétraphénylborate.¹⁵ Ainsi, nous avons appris qu'elle est envisageable dans un milieu méthanol : dichlorométhane. La réaction a donc été effectuée à partir de **58** dans un milieu homogène méthanol : dichlorométhane (1 :1) en présence de NaBPh_4 (5 eq), et le complexe **62** a bien été obtenu avec des rendements du même ordre.

L'obtention de sous-produits tels que du biphényle et du phénol nous a laissé penser que la réaction avait lieu par transfert de radicaux phényles. Nous avons donc essayé de catalyser la réaction en ajoutant des sels de cuivre(I). L'ajout de 10-15% de CuOTf dans le milieu réactionnel a permis d'accélérer la réaction. Avec un suivi par UV/visible, nous avons constaté que la réaction était pratiquement terminée après 2 heures de réaction.

Nous avons également fait varier la quantité de NaBPh_4 . Lors des premiers tests, 10 équivalents étaient utilisés; rapidement, nous avons réduit à 5 équivalents, puis nous avons testé 1, 2 et 3 équivalents. Le suivi des réactions par UV/visible montre qu'avec 1 équivalent, la conversion n'excède pas 50%, même après 15 heures de réaction. Avec 2 équivalents, on atteint environ 75% de conversion après 2 heures, et avec 3, la conversion est presque totale après le même temps.

Toutes ces expériences nous ont permis de définir les meilleures conditions réactionnelles pour préparer **62**. La réaction est effectuée dans un mélange CH_2Cl_2 : méthanol avec 10-15% de cuivre(I) (par rapport au dirhodium) et 5 équivalents de NaBPh_4 . Nous avons ensuite essayé d'étendre la procédure aux autres complexes achiraux (**54**, **57**) ainsi qu'au composé **55** (*Schéma 17*). Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau 5.

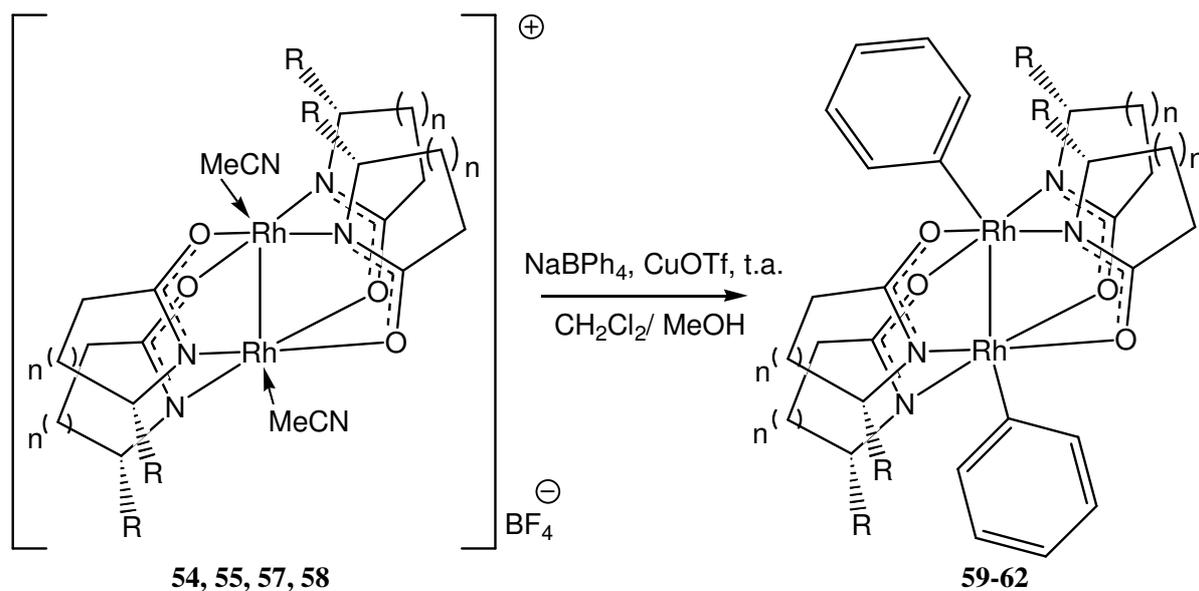


Schéma 17 : Préparation des complexes de dirhodium (III/III).

Tableau 5 : Réactions d'oxydation en dirhodium (III/III).

Produits	n	R	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
59	1	H	18	69
60	1	CO ₂ Me	15	17 ^a
61	2	H	18	34
62	3	H	18	78

a) traitement de la réaction inadapté.

Le tableau 5 montre que les complexes **59** et **62** ont été obtenus avec de bons rendements de cette manière.

Dans le cas du complexe **60**, tout laisse à penser que la conversion est totale (disparition du produit de départ). Toutefois, le traitement que nous avons généralement pratiqué ne semble pas adéquat pour ce composé. En effet, il est soluble dans l'éther diéthylique que nous avons utilisé pour laver les produits. Dans son cas, les conditions de traitement de la réaction restent à optimiser.

En ce qui concerne le composé **57**, il semblerait que la réaction ne soit pas complète après 18 heures. En effet, le milieu reste coloré et orangé, avec la présence d'un signal correspondant à une transition $\delta \rightarrow \delta^*$ en UV. Ce phénomène est d'autant plus surprenant qu'il s'agit de la seule réaction sur les quatre où il a été observé. Nous pensons donc que l'échantillon qui a été utilisé lors de ces réactions était pollué avec un dérivé où deux ligands δ -valérolactame sont sur les positions axiales. En effet, le complexe $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{VALH})_2$ est

un sous-produit obtenu lors de la synthèse de $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{MeCN})_2$. En principe, il est facilement identifiable en RMN ^1H , grâce la présence du proton sur l'azote du lactame.

De plus, nous avons déjà observé une telle pollution lors de l'oxydation de **51** par NOBF_4 , le complexe de dirhodium (II/III) $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{VALH})_2\text{BF}_4$ avait été cristallisé sous la forme d'un produit orangé. La couleur inhabituelle de ces cristaux, pour un complexe de dirhodium(II/III), nous a poussée à les analyser par diffraction des rayons X (*Figure 7*).

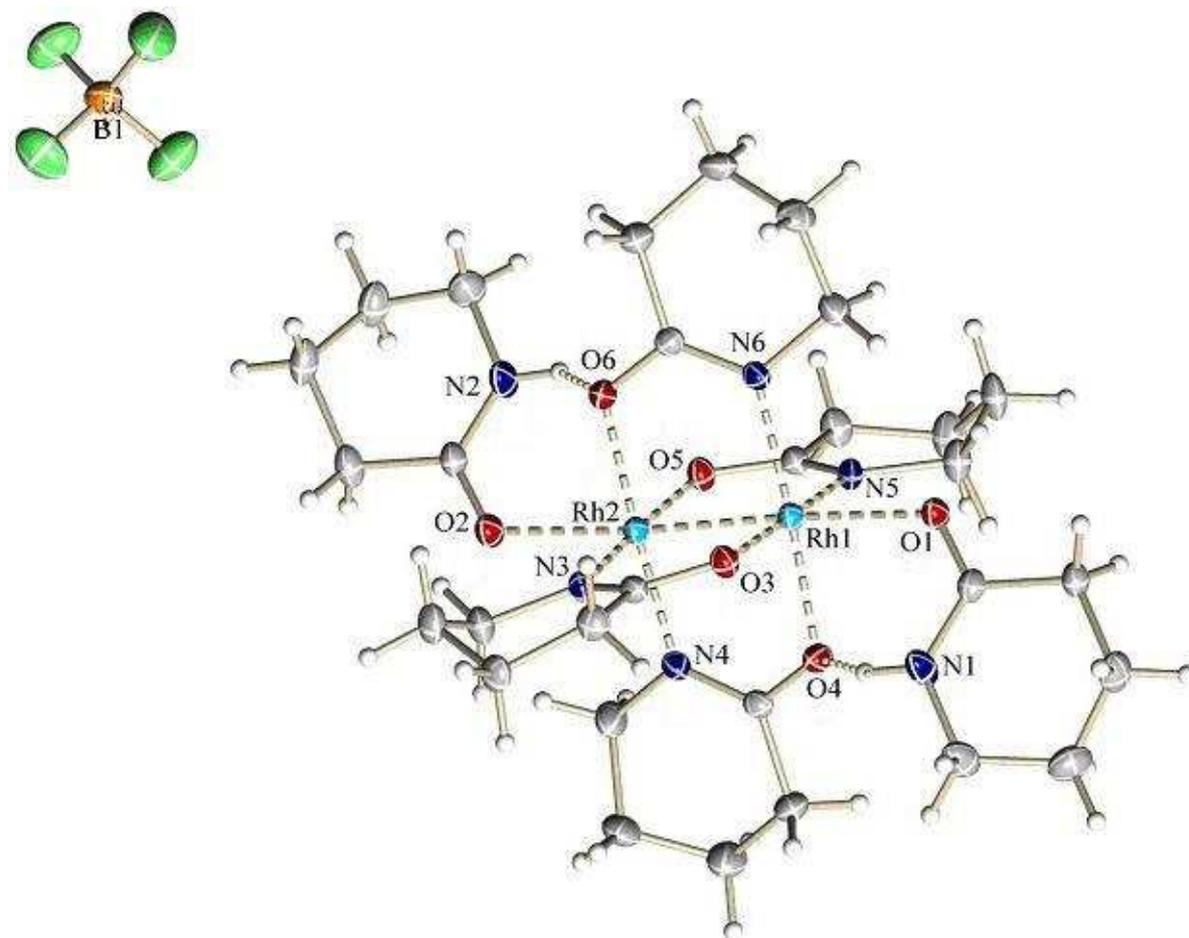


Figure 7 : Représentation ORTEP du composé $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{VALH})_2\text{BF}_4$. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

Les complexes dérivés de $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{VALH})_2$ sont très stables grâce à la présence de deux liaisons hydrogène formées lors de la coordination aux atomes de rhodium (*Figure 7*, $N(2)\text{-H}\dots\text{O}(6)$ et $N(1)\text{-H}\dots\text{O}(4)$). Pour éliminer ces ligands, il est généralement nécessaire de chauffer le complexe à reflux d'un solvant coordonnant. La décooordination des ligands axiaux n'a donc probablement pas eu lieu dans notre cas. Une question importante est la provenance du complexe. S'il provient d'un lot de complexe **58** pollué avec $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{VALH})_2\text{BF}_4$ alors le problème est mineur, et les expériences à venir apporteront de meilleurs résultats. Cependant, s'il provient d'une fraction de complexe **58** qui se décompose avec libération de

δ -valérolactame qui va se coordonner sur un complexe non transformé, alors il sera difficile d'améliorer le rendement précédemment obtenu. Malencontreusement, par manque de temps, il n'a pas été possible d'aller plus loin pour valider une des deux hypothèses.

Au cours des expériences menées sur cette thématique, nous avons remarqué que l'oxydation directe du complexe de dirhodium(II/II) **52** en **62** était possible, dans les conditions expérimentales que nous venons de décrire et sans diminution de rendement. Toutefois, en l'absence d'oxygène la réaction n'a pas lieu. Nous savions que le cuivre(II) pouvait oxyder **52** en **58**, mais seul du cuivre(I) est présent dans le milieu, et NaBPh₄ n'est pas connu pour être un oxydant mais plutôt comme un réducteur.^{15c} De plus, les expériences ont clairement montré que la présence d'oxygène était nécessaire. Nous pensons donc que, dans notre réaction, l'oxydant serait en fait O₂, au travers du couple red/ox Cu(II)/Cu(I). L'espèce **58-Ph** (Schéma 18) serait un intermédiaire monophénylé. Toutefois, ce mécanisme reste à prouver.

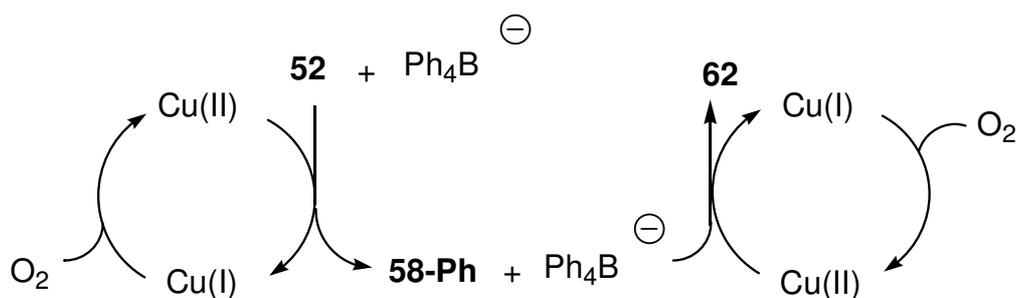


Schéma 18 : Mécanisme proposé pour la réaction d'oxydation de **52** en **58** puis **62**.

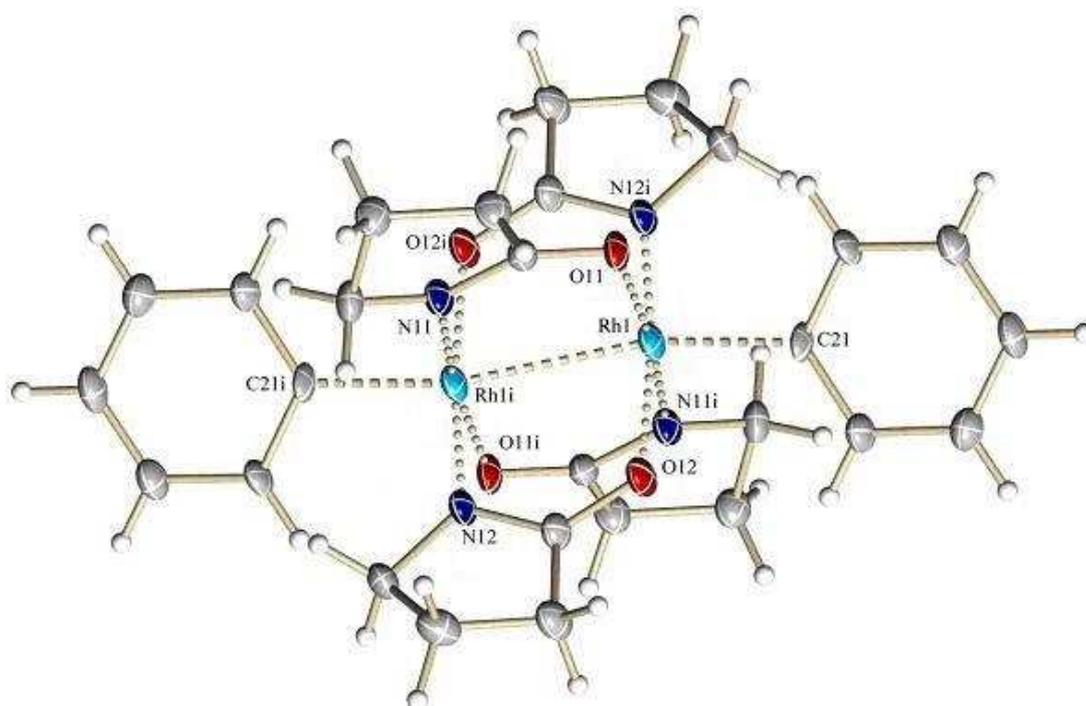


Figure 8 : Représentation ORTEP d'une des deux molécules cristallographiquement indépendantes de **59**. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

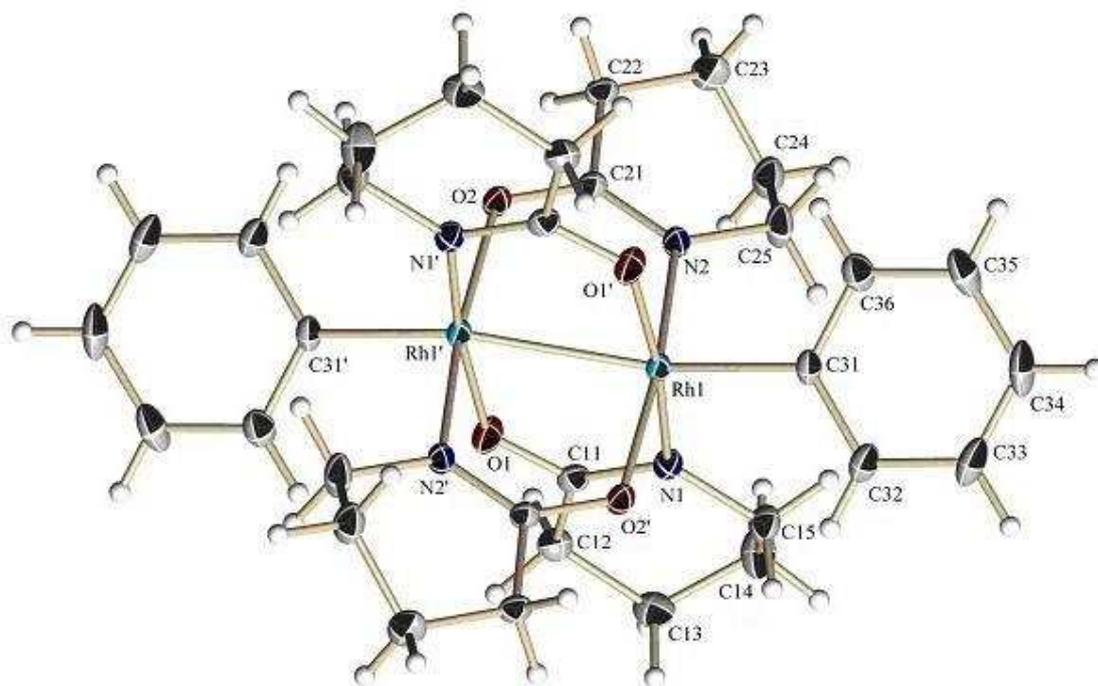


Figure 9 : Vue ORTEP du complexe 61. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

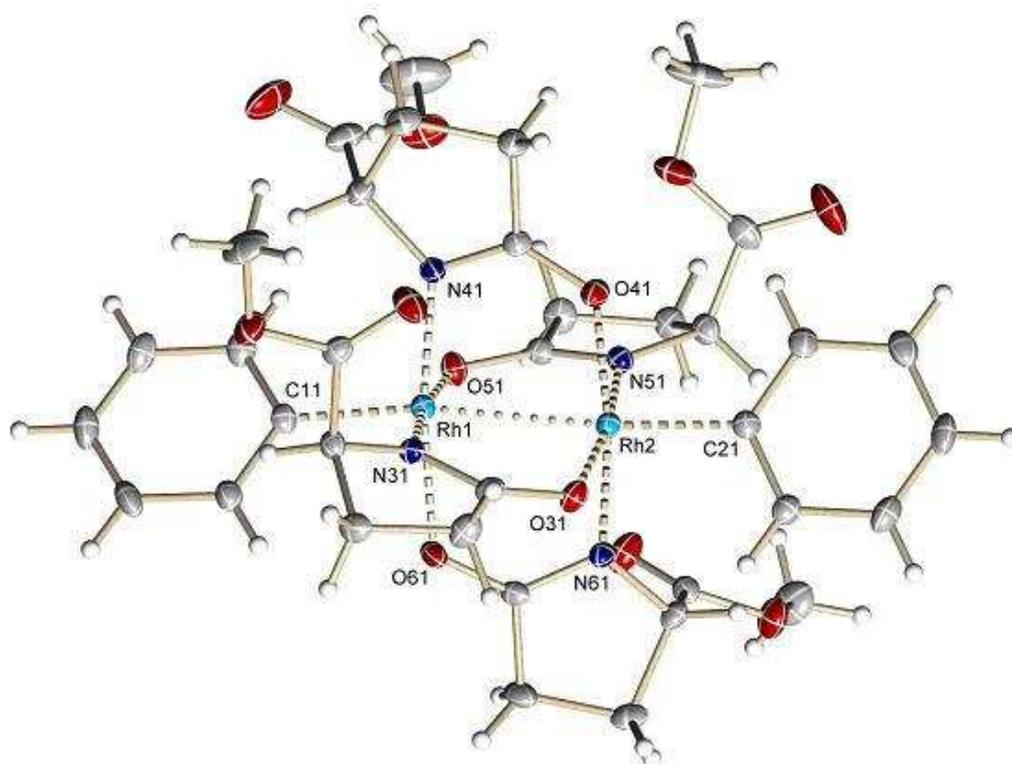


Figure 10 : Représentation ORTEP du complexe 60. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

Les complexes 59, 61 et 62 ont été complètement caractérisés, et le complexe 60, partiellement. Ils ont tous été cristallisés et leurs structures ont été obtenues par diffraction des rayons X (Figures 8, 9,10). Devant certaines anomalies structurales, comme la longueur de la

liaison Rh-Rh de chacun de ces complexes, nous avons choisi d'effectuer leur étude structurale approfondie.

V.3.2. Etude structurale des complexes de dirhodium(III/III), comparaison avec les complexes à degré d'oxydation inférieur

V.3.2.1. Etude des structures obtenues par diffraction des rayons X

Afin d'effectuer une étude rigoureuse, les structures des complexes de dirhodium (III/III) ont été comparées entre elles, mais aussi avec celles des complexes **54**, **57**, **58**. Les complexes de dirhodium (II/II) **50** et **51** ont également été cristallisés afin de pouvoir commenter les changements structuraux observés dans les complexes en fonction de leur état d'oxydation (Figures 11, 12).

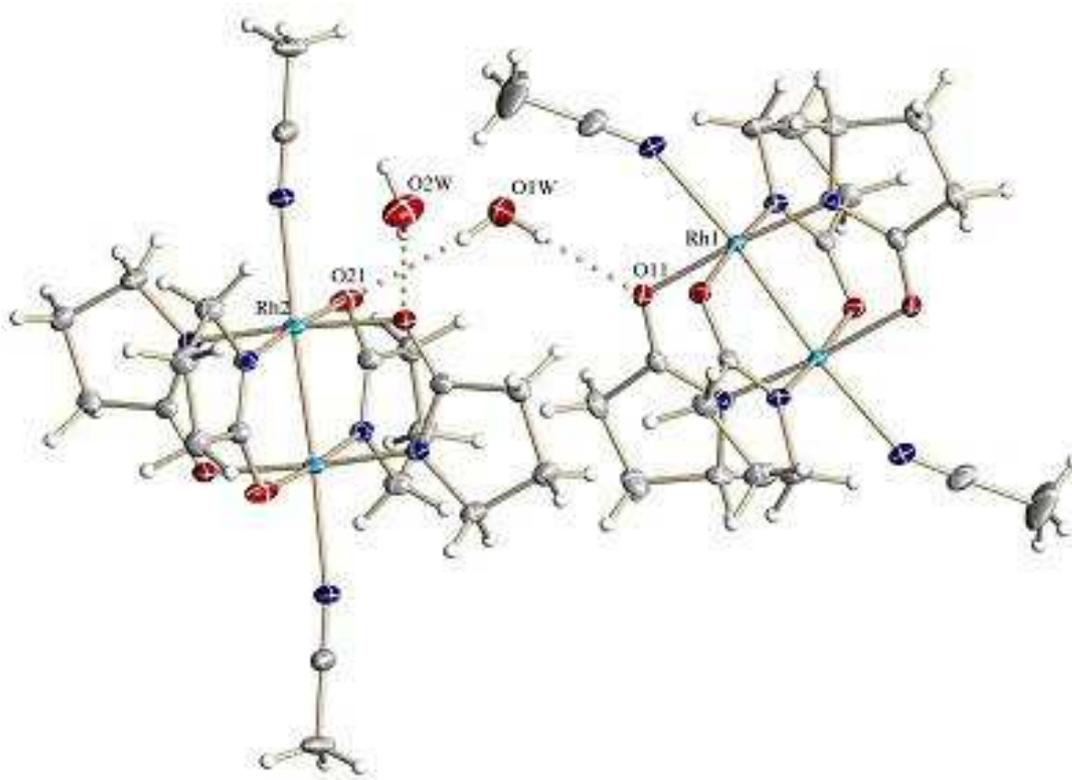


Figure 11 : Vue ORTEP du complexe **50**. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

Lors de leur oxydation respective, l'évolution structurale des complexes **50-52** a été identifiée comme similaire. La même observation a été effectuée avec les composés **54**, **57**, **58**. Par conséquent, la description des changements des paramètres structuraux de ces complexes sera décrite en prenant la série du complexe **50** comme modèle. Le tableau 6 récapitule quelques paramètres cristallographiques importants des complexes **50**, **54** et **59**.

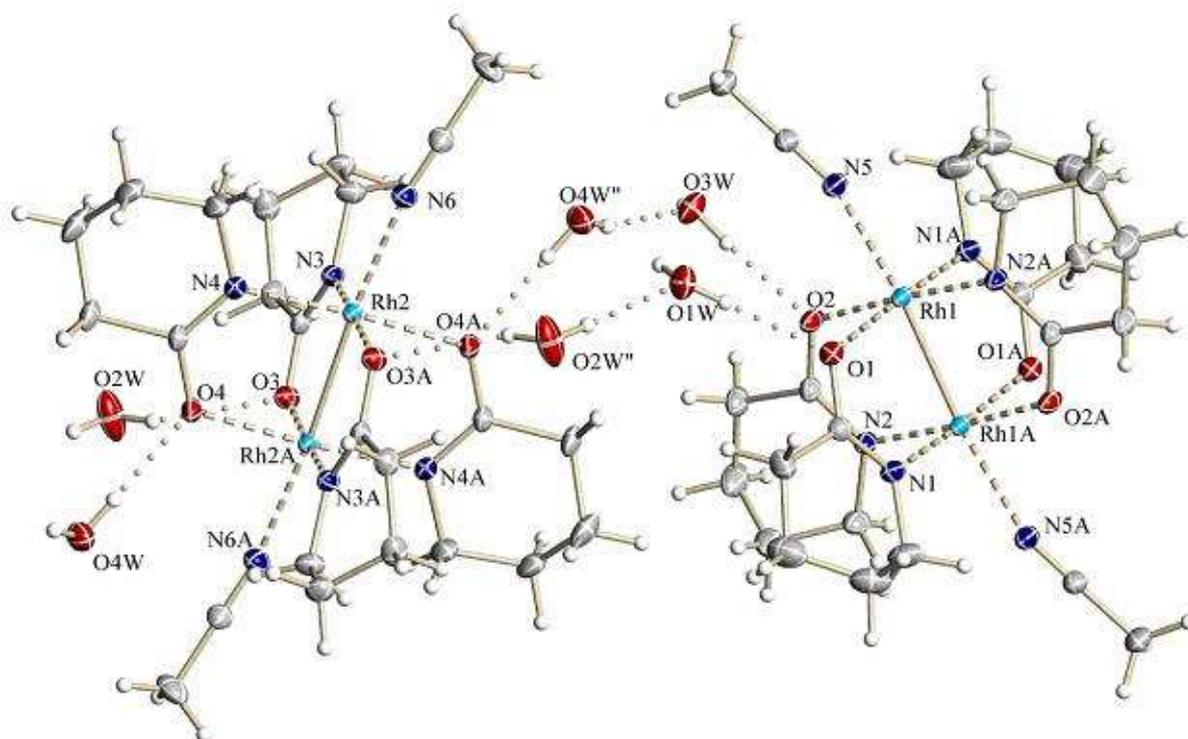


Figure 12 : Représentation ORTEP du complexe **51**. Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité.

Tableau 5 : Comparaison des paramètres structuraux des complexes **50**, **54** et **59**.

Paramètres	50	54	59
Distances (Å)			
Rh-Rh	2.4540(5)	2.4432(4)	2.5738(12)
Rh-O	2.077(2)	2.027(5)	2.093(6)
Rh-N	2.003(3)	1.973(6)	1.993(7)
C-O	2.011(3)	1.994(8)	2.012(6)
C-N	1.280(4)	1.285(9)	1.271(9)
Rh-L _{axial}	1.282(4)	1.292(9)	1.306(10)
	1.290(4)	1.299(9)	1.299(10)
	1.309(4)	1.334(9)	1.325(9)
	2.241(2)	2.248(8)	2.037(7)
Angles et torsions (°)			
Rh-Rh-O	90.04(6)	89.66(16)	82.43(15)
Rh-Rh-N	90.01(6)	89.94(15)	83.87(14)
Rh-O-C	85.30(7)	85.9(2)	89.32(18)
Rh-N-C	85.35(7)	86.15(18)	90.61(18)
O-C-N	115.16(19)	115.8(5)	121.1(4)
L _{axial} -Rh-Rh	115.9(2)	117.7(5)	122.4(5)
	123.40(2)	122.4(5)	118.0(5)
	124.00(2)	123.7(5)	118.5(5)
	124.7(3)	124.3(8)	126.0(8)
	126.1(3)	124.9(8)	127.5(6)
	176.90(7)	178.22(16)	164.20(20)
O-Rh-Rh-N	0.69	0.9(3)	1.57
	0.89	1.7(2)	1.92

Note : C correspond au carbone présent entre l'oxygène et l'azote de chaque ligand.

Comme le montre le tableau 5, la comparaison entre les données structurales des complexes de dirhodium(II/II) (**50**) et ceux de dirhodium(II/III) (**54**) a clairement mis en évidence que le passage de l'état d'oxydation (II/II) à (II/III) n'affecte que très peu la géométrie des complexes. Tous les angles qui interviennent dans la formation des cycles à 5 chaînons comprenant les atomes de rhodium ne sont pas significativement modifiés (les variations sont de l'ordre du degré).

Les longueurs de liaisons restent également identiques, à l'exception de celles qui concernent directement le rhodium (Rh-O ; Rh-N ; Rh-Rh). En effet, la liaison Rh-Rh se raccourcit légèrement : dans le cas de **54**, elle diminue de 0.01 Å. Pour les complexes **57** et **58**, cette valeur est de l'ordre de 0.04 Å. La diminution des longueurs des liaisons Rh-N et Rh-O est du même ordre (0.04-0.05 Å). Cette variation était prévisible : le fait d'augmenter le degré d'oxydation d'un rhodium crée une plus grande déficience électronique autour de lui, donc influe sur les liaisons qui lui sont proches.

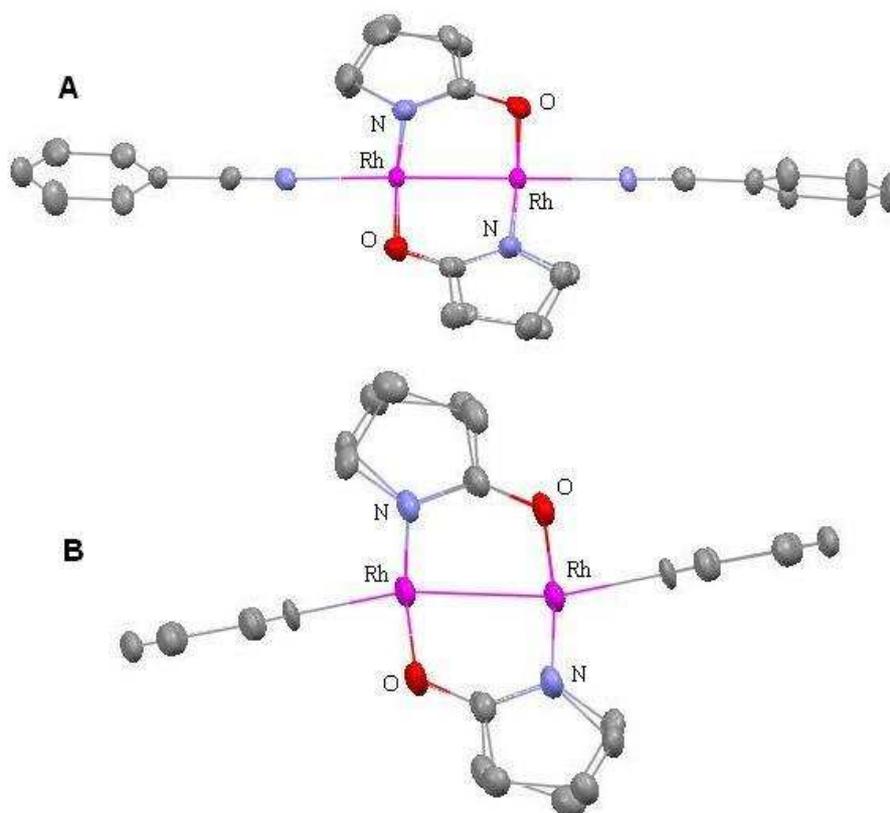


Figure 13 : Représentation des complexes **54** (A) et **59** (B). Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité. Les atomes d'hydrogène, et le contre-ion pour **54**, ont été omis pour plus de clarté.

Dans nos structures, les ligands axiaux sont différents pour **50** et **54**, de même pour **51** et **57**. Cependant, ils sont identiques pour **52** et **58** (MeCN); nous avons donc pu mesurer l'effet direct de l'oxydation sur ces ligands. La longueur des liaisons Rh-L_{ax} diminue lors de

l'oxydation (**52**, 2.343(3) Å ; **57**, 2.270(4) Å) : cela indique une demande électronique plus importante et une meilleure chélation des ligands axiaux dans les complexes de dirhodium(II/III).

Contrairement à la première oxydation, le changement de dirhodium(II/III) à dirhodium(III/III) s'effectue avec de grandes modifications structurales. Indépendamment des données cristallographiques, on peut noter un changement dans l'arrangement des ligands en position axiale (*Figure 13*). En effet, la conformation Lax-Rh-Rh-Lax est pratiquement linéaire dans les complexes (II/III) (**A**) tandis qu'elle ne l'est plus dans les complexes (III/III) (**B**). On constate également que les phényles adoptent un arrangement coplanaire. Ceci n'est pas vrai pour le complexe **60**; toutefois, il constitue un exemple particulier dans la mesure où ses ligands possèdent des substituants (il sera traité un peu à part plus loin).

Les données cristallographiques apportent également des informations intéressantes. Alors que l'on s'attend à un raccourcissement des liaisons autour des atomes de rhodium, comme lors de la première oxydation, avec la formation d'une double liaison entre les atomes de rhodium, les quatre structures obtenues ont présenté un allongement significatif de la liaison Rh-Rh (supérieur à 0.1 Å) et des liaisons Rh-O (de l'ordre de 0.06 Å) par rapport à leurs complexes parents. Les liaisons Rh-N sont, elles, peu allongées (0.01-0.02 Å).

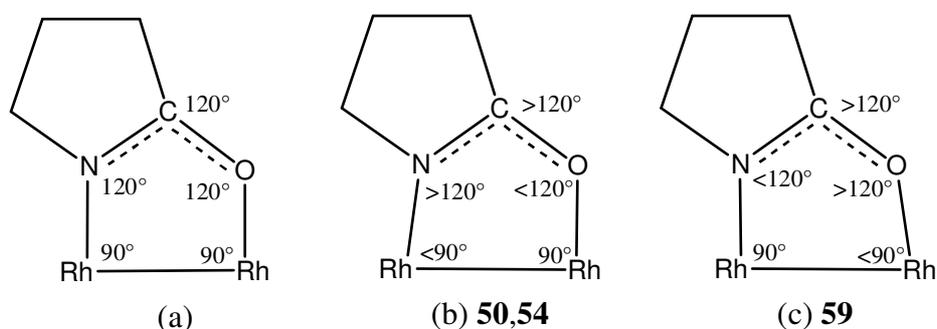


Schéma 19 : Représentation théorique (a) et expérimentale pour les complexes de dirhodium à l'état d'oxydation (II/II) ou (II/III) (b) ou (III/III) (c) d'un métallacycle de la série $\text{Rh}_2(\text{HPY})_4$ (**50**).

La géométrie idéale, pour les métallacycles de ces complexes, comporte des angles Rh-Rh-N et Rh-Rh-O équivalents d'une valeur de 90° ; les angles Rh-O-C, Rh-N-C et N-C-O sont, eux, attendus avec des valeurs de 120° (*Schéma 19 a*). Toutefois, un changement de la longueur de la liaison Rh-Rh peut induire des déformations dans ce modèle. Dans le cas du ligand 2-pyrrolidinato, pour les complexes **50** et **54** (b), on observe des angles Rh-Rh-N de l'ordre de 85° (au lieu de 90°); les angles Rh-O-C sont de 115° et les angles Rh-N-C de 123 - 124° (au lieu de 120°). Dans le cas du complexe à l'état d'oxydation (III/III), la présence des groupements phényles orientés à proximité des oxygènes induit une réorganisation dans

l'espace, ainsi les métallacycles sont inversés. En effet, les angles Rh-Rh-N tendent vers 90° et les angles Rh-Rh-O diminuent ($82-83^\circ$). Par opposition, les angles Rh-O-C augmentent jusqu'à une valeur de 122° tandis que les Rh-N-C diminuent vers 118° .

La même observation peut être faite pour les complexes comportant d'autres ligands; cependant, l'effet est moins prononcé à cause des angles de chélation plus importants des ligands possédant une taille de cycle supérieure.

L'allongement important des liaisons Rh-O peut également être attribué à l'orientation des groupements phényles, qui pointent dans leur direction, provoquant ainsi une gêne stérique.

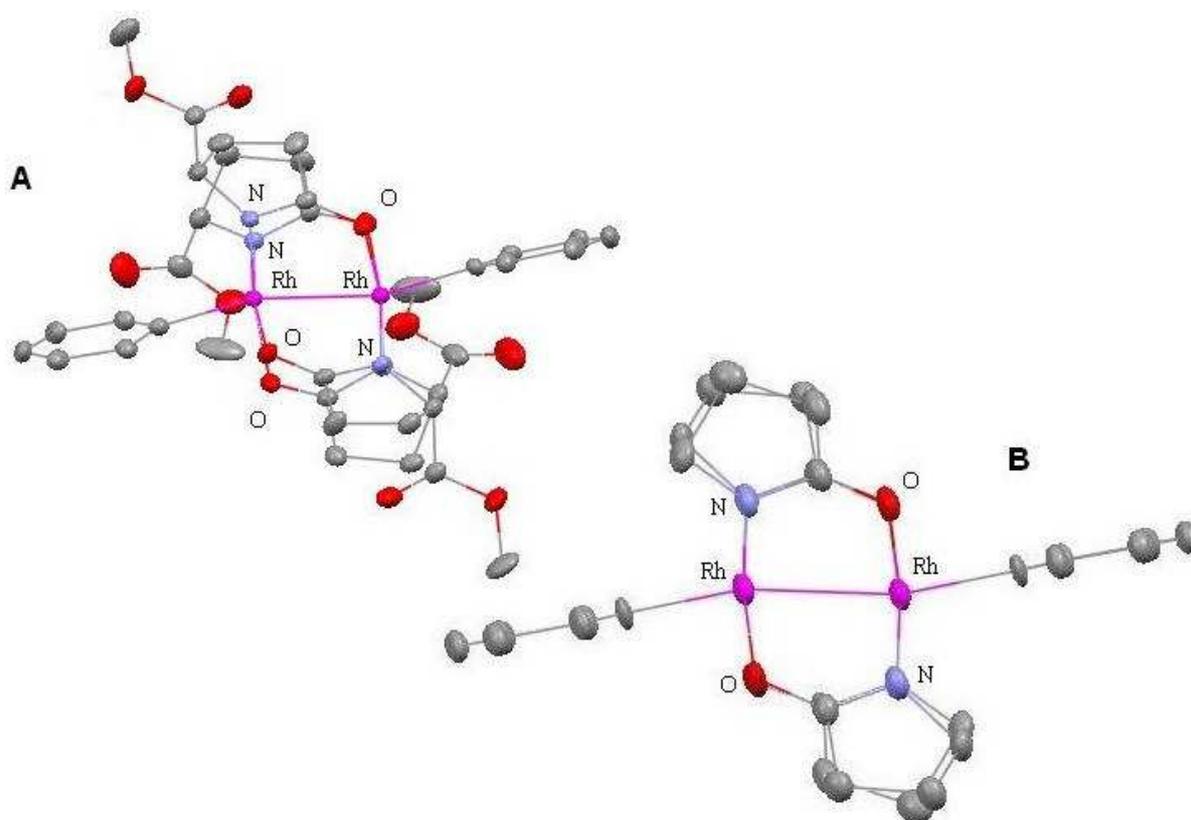


Figure 14 : Représentation des complexes **60** (A) et **59** (B). Les ellipsoïdes sont tracés à 30% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le cas du complexe **60** est particulièrement intéressant. En effet, dans les complexes **59**, **61** et **62**, un paramètre important est resté du même ordre que dans les complexes de degré d'oxydation inférieur, soit l'angle de torsion N-Rh-Rh-O, où N et O appartiennent au même ligand. Ils est de l'ordre de 1 à 2° , ce qui implique une superposition presque parfaite des ligands deux à deux (eg. **54** et **59** représentés figure 13). Nous avons comparé la structure du composé **60** avec celle de **59**, qui comporte les ligands les plus proches des siens. Il s'avère que tous les paramètres angulaires concernant les quatre métallacycles de ces complexes sont équivalents, avec des variations maximales de l'ordre de 1.5° , à l'exception notable des angles

de torsion qui sont beaucoup plus importants dans le complexe **60** (10 à 12° pour chaque ligand). La représentation de **60** (*Figure 14 A*) montre cette désymétrisation : les ligands ne sont plus superposables. De plus, la perte de la coplanarité des groupements phényles nous indique que cette torsion n'est pas due à une simple réorientation des ligands mais à une rotation autour de l'axe Rh-Rh.

Parmi les nombreuses informations que nous avons pu recueillir sur les complexes de dirhodium(III/III), certaines nous ont amenés à nous interroger sur la nature de la liaison Rh-Rh. En effet, la longueur anormale des liaisons Rh-Rh, les distorsions observées à cause de la présence des groupement phényles et la disparition des bandes correspondant à la transition $\delta \rightarrow \delta^*$ lors des analyses par spectroscopie UV/visible, nous ont incités à effectuer des analyses complémentaires ainsi que des calculs théoriques.

V.3.2.2. Etude par spectrométrie photoélectronique X et calculs théoriques

Afin de collecter plus d'informations sur la nature de nos complexes de dirhodium (III/III), nous avons choisi d'effectuer des analyses par spectrométrie photoélectronique X (XPS). Cette technique consiste à bombarder des rayons X d'énergie définie sur un échantillon. Cela a pour effet d'arracher les électrons des couches de chaque type d'atome constituant l'échantillon. Les électrons ainsi éjectés sont collectés et leur énergie est mesurée. On obtient de cette manière une signature du produit. Cette technique est particulièrement efficace pour connaître les degrés d'oxydation de certains éléments comme les métaux. Nous l'avons donc utilisée pour deux raisons : valider le degré d'oxydation du rhodium dans nos complexes, et comparer l'évolution de l'énergie des électrons dans les complexes de dirhodium avec différents degrés d'oxydations.

Nous avons pratiqué des analyses XPS sur les complexes **50-52**, **54**, **57-59**, **61** et **62**. Les résultats des ces analyses sont présentés dans le tableau 6.

Ces analyses ont révélé que l'oxydation des complexes de dirhodium (II/II) en dirhodium (II/III) est suivie d'une augmentation significative de l'énergie des électrons de valence (E_v) du rhodium ($3d_{5/2}$). En effet cette valeur, d'environ 308 eV pour les complexes à l'état d'oxydation (II/II), passe à environ 308.9 eV pour les complexes à l'état d'oxydation (II/III). Cette augmentation d'1 eV environ est en accord avec des analyses précédemment effectuées par le groupe du Professeur J. Bear sur des complexes de carboxylates de dirhodium avec les mêmes états d'oxydation.¹⁶

Tableau 6 : Energies (eV) des électrons des orbitales $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du rhodium dans les complexes de dirhodium analysés par XPS.

\ série Degré d'oxydation	Rh ₂ (HPY) ₄	Rh ₂ (VAL) ₄	Rh ₂ (CAP) ₄
(II/II)	3/2: 312.563 5/2: 308.000	3/2: 312.843 5/2: 308.129	3/2: 312.812 5/2: 308.080
(II/III)	3/2: 313.514 5/2: 308.905	3/2: 313.567 5/2: 308.841	3/2: 313.718 5/2: 309.094
(III/III)	3/2: 313.739 5/2: 309.045	3/2: 313.723 5/2: 309.011	3/2: 313.725 5/2: 309.105

Toutefois, lors de l'oxydation à l'état dirhodium (III/III), la valeur de l'énergie $E_b(\text{Rh } 3d_{5/2})$ reste sensiblement identique. En effet, elle n'augmente que de 0.1 eV alors que l'on s'attendait à une variation du même ordre de grandeur que lors de la précédente oxydation. Elle n'est donc pas en accord avec un simple processus d'oxydation, où un électron de valence a été retiré tout en conservant la configuration électronique des complexes parents moins un électron ($\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*4} \delta^{*n}$ où n devrait être égal à 0 pour les complexes **59**, **61**, **62**). Toutefois, la valeur des énergies $E_b(3d_{5/2})$ des composés **59**, **61**, **62** est plus en accord avec les valeurs trouvées pour des complexes de rhodium(III) monomériques.¹⁷ Nous avons donc pensé qu'un réarrangement orbitalaire avait lieu lors de la formation des complexes de dirhodium (III/III); une configuration électronique du type $\pi^4 \delta^2 \pi^{*4} \delta^{*2}$, où la liaison σ Rh-Rh est formellement rompue, nous permettrait alors d'expliquer les différentes anomalies que nous avons rencontrées lors des analyses. En effet, les couches électroniques δ et δ^* sont pleines, ce qui explique la disparition de la transition $\delta \rightarrow \delta^*$ en spectrophotométrie UV/visible. La destruction de la liaison Rh-Rh expliquerait l'augmentation de la distance entre les deux atomes de rhodium et les valeurs obtenues lors des analyses par XPS.

Afin de mieux comprendre la structure électronique ainsi que les distorsions structurales des complexes **59-62**, le Pr. Rinaldo Poli a effectué des calculs théoriques. Afin de simplifier les calculs, les ligands carboxamides de nos complexes ont été remplacés par des ligands formamidato pour construire le modèle Rh₂(OCCHNH)₄(C₆H₅)₂ (Schéma 18, **I**). A partir de là, un calcul à géométrie fixe a été effectué sur le fragment de dirhodium (II/II) (Schéma 18, **II**) ainsi que sur les fragments phényles pour la géométrie de **I** complètement optimisée.

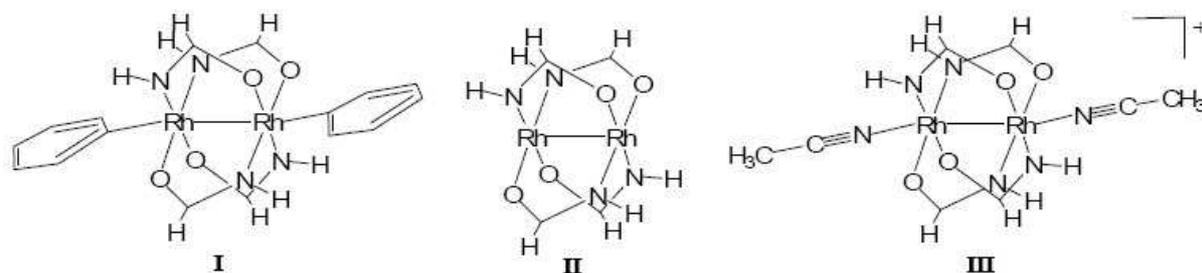


Schéma 18 : Modèles utilisés pour les calculs théoriques.

Un modèle pour les complexes à l'état d'oxydation (II/III) a également été optimisé sans contrainte de symétrie : $\text{Rh}_2(\text{OCCHNH})_4(\text{NCCH}_3)_2^+$ (Schéma 18, **III**).

Le système **I** a été construit à partir des données cristallographiques de **62**, qui présente d'importantes distorsions au niveau de l'axe Ph-Rh-Rh-Ph. La géométrie de ce complexe est proche d'une symétrie C_{2h} , celle-ci a donc été imposée lors d'une première optimisation du système **I** (Figure 15, (i)). La géométrie du système est très proche de celle du complexe d'origine. Cependant, l'analyse des fréquences montre que cette structure ne correspond pas à un minimum absolu sur la surface d'énergie potentielle. Un des $3N-6$ modes normaux de vibration est caractérisé par une fréquence de vibration imaginaire, ce qui correspond à un maximum (point de selle). L'analyse de ce mode normal révèle la tendance des liaisons Rh-Ph à se déplacer perpendiculairement au plan de symétrie et dans des directions opposées.

Une nouvelle optimisation avec une symétrie C_1 a donc été réalisée. Toutefois, une nouvelle distorsion apparaît qui empêche les groupement phényle d'être dans une conformation linéaire avec les atomes de rhodium, et on observe une géométrie finale proche de C_i avec un arrangement des groupements phényles dans le même plan, avec une énergie relative similaire au modèle avec une symétrie C_{2h} ($-0.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Figure 15, (ii)). Une dernière modélisation a été effectuée où le fragment Ph-Rh-Rh-Ph a été contraint d'être linéaire et coplanaire (Figure 15, (iii)). Dans ce cas, l'énergie relative du système **I** s'est révélée plus importante que dans les deux cas précédents ($8.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

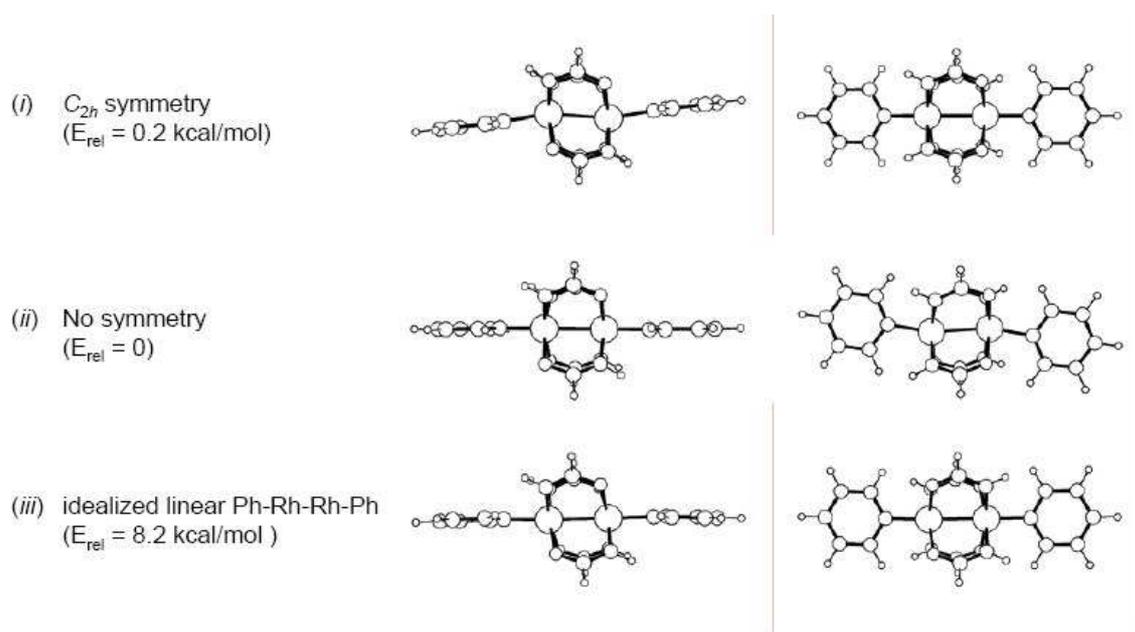


Figure 15 : Energies relatives, et vues perpendiculaires des géométries du système I soumis à différentes conditions. (i) Optimisation avec une symétrie C_{2h} . (ii) Optimisation sans symétrie. (iii) Optimisation de la géométrie idéale pour un fragment Ph-Rh-Rh-Ph linéaire.

L'ensemble de ces résultats indique que l'origine de la distorsion des liaisons Ph-Rh observée expérimentalement n'est pas simplement due à des effets stériques entre les phényles et les ligands carboxamides, mais plutôt à des effets électroniques.

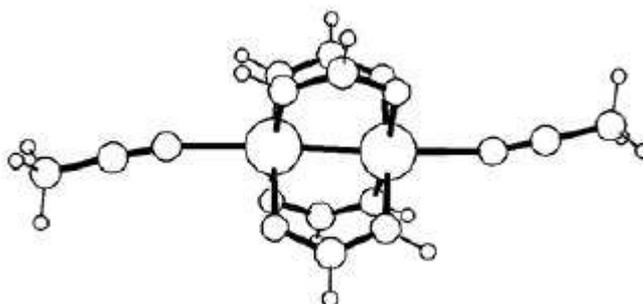


Figure 16 : Représentation de la géométrie optimisée du système III.

Une vue de la géométrie optimisée du système III est présentée figure 16. Les principaux paramètres structuraux des systèmes I et III sont donnés dans le tableau 7. La géométrie optimisée du système III est en accord avec les valeurs expérimentales des complexes 54, 57 et 58. Le système I modélisé avec une symétrie C_{2h} est également en accord avec les valeurs expérimentales des complexes 59, 61 et 62.

Il est à noter que les meilleures corrélations sont observées avec les complexes 54 et 59 possédant les ligands avec le plus petit cycle (notamment la valeur de l'angle Rh-Rh-C dans le système I). Dans le cas des autres complexes (57, 58, 61 et 62), les moins bonnes corrélations

observées par rapport aux valeurs obtenues par calculs sont probablement dues aux interactions stériques, causées par la présence du CH₂ en α de l'azote des ligands, qui n'est pas présent dans les systèmes modélisés.

A l'instar des résultats expérimentaux, la liaison Rh-Rh est significativement plus courte dans le système **III** que dans le système **I**. Les valeurs trouvées par calcul dévient légèrement de celles trouvées expérimentalement, mais restent très acceptables (Rh₂(II/III): 2.4432(4) pour **54**, 2.3872(3) pour **57** et 2.3959(6) pour **58**; Rh₂(III/III): 2.5738(12) pour **59**, 2.5162(5) pour **61** et 2.5189(3) pour **62**).

Tableau 7: Distances (Å) et angles (°) choisis pour les modèles, dans les géométries optimisées par DFT.

Paramètres	Système I (sans symétrie)	Système I (symétrie C _{2h})	Système III
Distances			
Rh-Rh	2.644	2.639	2.481
Rh-N(amidato)	2.025, 2.053	2.022	2.011
Rh-O	2.095, 2.133	2.138	2.064
Rh-C	1.999	1.999	
Rh-N(acetonitrile)			2.285
N-C(amidato)	1.327	1.327	1.327
C-O	1.304	1.302	1.303
Angles			
Rh-Rh-N(amidato)	90.22, 81.83	90.73	86.95
Rh-Rh-O	89.75, 81.50	81.13	88.32
Rh-Rh-C	166.92	166.44	
Rh-Rh-N(acetonitrile)			177.54

La structure électronique du système **I** a été analysée pour mieux comprendre l'élongation de la liaison Rh-Rh et la géométrie globale des complexes **59-62**. Le diagramme orbitalaire du système **I** a été obtenu à partir de la géométrie C_{2h} optimisée, tandis que ceux du système **II** et des radicaux phényles ont été calculés à partir de leur géométrie dans le système **I** (Figure 17).

Plusieurs informations ressortent de ce diagramme : la plus importante est le réarrangement orbitalaire observé lors du passage du système **I** au système **II**. En effet, la configuration électronique des orbitales de type Rh-Rh du système **II** est $\pi^4 \sigma^2 \delta^2 \pi^* \delta^* 2$, avec l'orbitale σ^* Rh-Rh en position LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital). Avec la formation des liaisons Rh-Ph, une stabilisation significative de l'orbitale σ^* Rh-Rh (**II** : 64; **I** : 91) est observée, à tel point que son énergie devient inférieure à celle des orbitales δ (**II** : 59; **I** : 95),

π^* (**II** : 61,62; **I** : 94,103), et δ^* Rh-Rh (**II** : 63; **I** : 104); la configuration électronique des orbitales de type Rh-Rh est donc $\sigma^2\pi^4\sigma^{*2}\delta^2\pi^{*4}\delta^{*2}$ pour le système **I**.

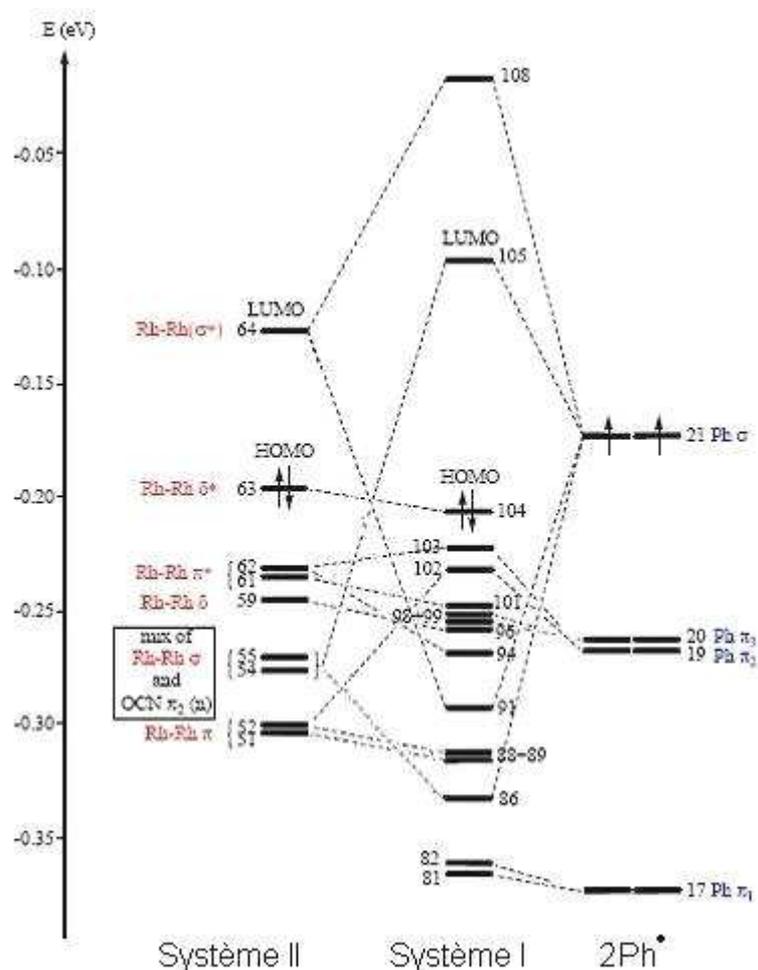


Figure 17 : Diagramme orbitalaire pour le système **I**, construit à partir du système **II** et de deux radicaux phényles.

Cette réorganisation a un impact important puisqu'elle conduit à un ordre de liaison Rh-Rh formellement nul; toutefois, l'interaction σ Rh-Rh ne semble pas complètement nulle. En effet, la comparaison des diagrammes énergétiques du système **I** avec une géométrie Ph-Rh-Rh-Ph linéaire (*Figure 15, (iii)*) avec celui possédant une symétrie C_{2h} (*Figure 15, (i)*) montre que les orbitales moléculaires 86 et 91 (σ Rh-Ph) sont de plus basse énergie dans le système à géométrie linéaire, tandis que les autres orbitales possédant une contribution de type Rh-Rh sont de plus haute énergie (*Figure 18*). Cela suggère que les liaisons σ du fragment Ph-Rh-Rh-Ph préfèrent adopter une configuration linéaire; par conséquent la distorsion, conduisant expérimentalement à des complexes où l'arrangement Ph-Rh-Rh-Ph est non linéaire, est probablement due à d'autre(s) facteur(s) (optimisation des liaisons métal-ligand, minimisation de répulsions électroniques) qui ne sont pas clairement identifiés.

Finalement, les deux nouvelles liaisons Rh-Ph, formées lors du passage de **II** à **I**, ont été créées aux dépens de la liaison σ Rh-Rh, qui a été considérablement affaiblie. L'orbitale HOMO (High Occupied Molecular Orbital) reste la même (δ^* Rh-Rh) entre les systèmes **II** et **I**, bien qu'elle soit sensiblement plus basse en énergie dans le système **I**.

Il est notable que la HOMO (δ^* Rh-Rh) comme la LUMO (σ Rh-Rh + σ^* Rh-Ph) possèdent une contribution provenant du centre Rh-Rh (Figure 17). L'oxydation ou la réduction des complexes **59-62** devrait conduire à l'augmentation des interactions Rh-Rh.

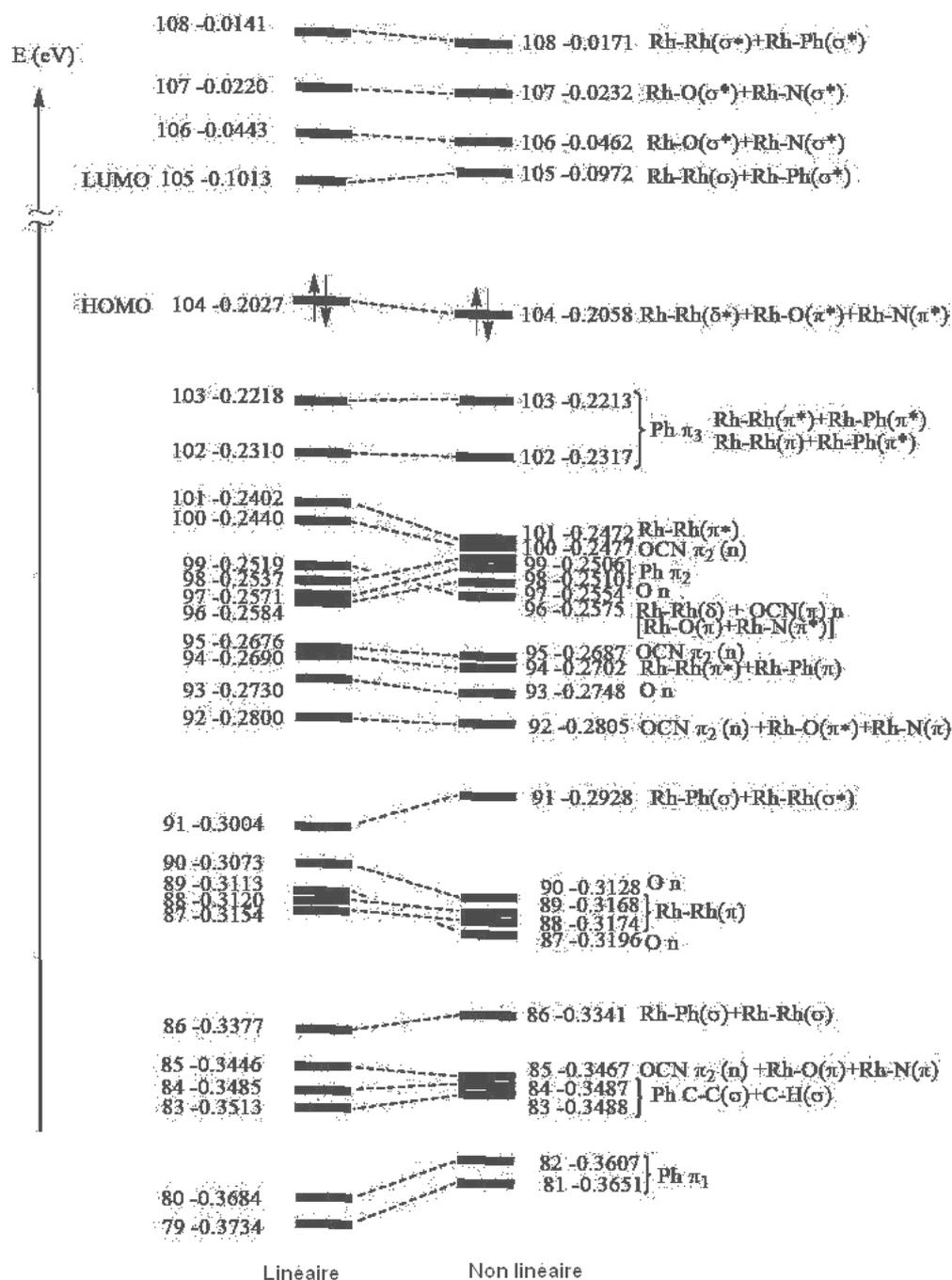


Figure 18 : Comparaison des diagrammes énergétiques du système I pour les géométries linéaires et avec symétrie C_{2h} (non linéaire).

V.3.2.3. Conclusion

Nous avons mis au point un procédé d'oxydation simple et efficace de complexes de dirhodium (II/II) conduisant à des complexes de dirhodium (II/III) ioniques avec d'excellents rendements. Plusieurs des complexes obtenus sont énantiomériquement purs, et ils sont actuellement engagés dans diverses réactions catalysées par les acides de Lewis (cycloaddition 2+2, Diels-Alder, hétéro Diels-Alder).

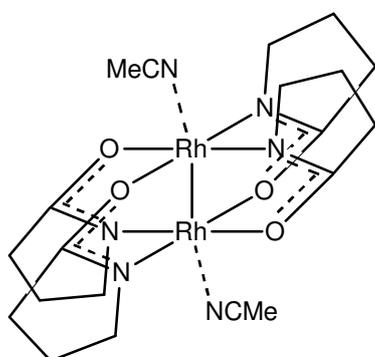
Nous avons également mis au point de nouveaux complexes de dirhodium (III/III); aucun complexe de dirhodium dans cet état d'oxydation n'avait jusqu'à présent été isolé. Les analyses ont montré que la liaison métal-métal n'existe a priori plus dans ces composés; toutefois, le degré de rupture de cette liaison reste encore flou. En effet, la distance qui sépare les deux atomes de rhodium est encore en-dessous de la valeur de la somme de leur rayon covalent (136 pm).¹⁸ De plus, des réactions d'oxydoréduction pourraient permettre une augmentation de l'interaction entre les atomes de rhodium. Les propriétés physicochimiques de ces matériaux doivent maintenant être étudiées plus en profondeur afin trouver des applications dans lesquelles ils pourraient être utilisés.

V. 4. Partie expérimentale

Les complexes de dirhodium(II/II) chiraux de départ, $\text{Rh}_2(4\text{S-MEAZ})_4(\text{MeCN})_2$, $\text{Rh}_2(5\text{S-MEPY})_4(\text{MeCN})_2$, et $\text{Rh}_2(4\text{S-MEOX})_4(\text{MeCN})_2$ ont été préparés au laboratoire, comme décrits dans la bibliographie.⁶⁻⁹

Complexes de dirhodium(II/II) et (II/III)

Tétra- μ -pyrrolidinato-dirhodium(II/III) bis-acétonitrile [$\text{Rh}_2(\text{HPY})_4(\text{MeCN})_2$] **50**



Dans un ballon monocol sec sous argon, du chlorobenzène (40 mL) est ajouté à un mélange de $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (500 mg, 1.31 mmol) et de 2-pyrrolidinone (2.3 g, 27.03 mmol). Le système est équipé d'un Soxhlet avec une cartouche contenant un mélange de sable et de NaHCO_3 (2 :1, 5 g environ) fermé avec un morceau de coton et surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé pendant 24 heures à 160°C. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu lavé avec de l'éther diéthylique (2 x 50 mL) et du pentane (50 mL). Le solide est repris et chauffé dans de l'acétonitrile (50 mL) et du méthanol est ajouté à la suspension jusqu'à totale dissolution du solide (15 mL environ). Des cristaux rose-rouge ont été obtenus par cristallisation à -20°C, ils ont été lavés avec de l'acétonitrile à 0°C puis séchés sous vide (565 mg, 80%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{Rh}_2$ (624.31).

Calcd. pour $\text{Rh}_2\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$ (échange MeCN par H_2O) : C 33.24, H 4.88, N 9.69%.

Exp : C 34.32, H 5.02, N 9.09%

RMN ^1H (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN} + \text{CD}_3\text{OD}$, 20°C) : δ 3.55 (br, N- CH_2), 3.44 (m, N- CH_2), 2.34 (t, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 8H, $\underline{\text{CH}_2\text{-C}}$), 1.98 (q, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 8H, N- $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}$).

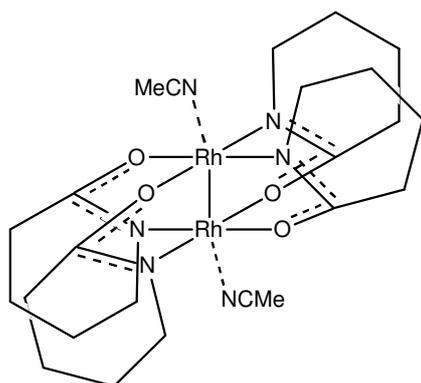
RMN ^{13}C (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{CN} + \text{CD}_3\text{OD}$, 20°C) : δ 186.89 (s, NCO), 55.41 (s, N- CH_2), 33.12 (s, $\underline{\text{CH}_2\text{-C}}$), 21.91 (s, N- $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}$).

MS (ESI), m/z, (%): 584.01, (100) [$\text{Rh}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_4$] $^+$; 625.04, (28) [$\text{Rh}_2\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_4$] $^+$.

UV/visible (MeCN + MeOH drop), λ (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) : 350 nm (224); 505 nm (235).

XPS : Rh-3d a 5/2 308.000 eV; Rh-3d b 5/2 309.082 eV; Rh-3d a 3/2 312.563 eV; Rh-3d b 3/2 313.648 eV.

Tétra- μ -(δ -valérolactamato)-dirhodium(II/III) bis-acétonitrile [Rh₂(VAL)₄(MeCN)₂] 51



Dans un ballon monocol sec sous argon, du chlorobenzène (80 mL) est ajouté à un mélange de Rh₂(OAc)₄ (1.00 g, 2.62 mmol) et de 2-pipéridinone (2.69 g, 27.14 mmol). Le système est équipé d'un Soxhlet avec une cartouche contenant un mélange de sable et de NaHCO₃ (2 :1, 5 g environ) fermé avec un morceau de coton et surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé pendant 18 heures à 160°C. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est lavé avec de l'éther diéthylique (2 x 50 mL) et du pentane (50 mL). Le solide est repris et chauffé dans de l'acétonitrile (15 mL) et du méthanol est ajouté à la suspension jusqu'à totale dissolution du solide. Des cristaux rose-rouge ont été obtenus par cristallisation à -20°C, ils ont été lavés avec de l'éther diéthylique et séchés sous vide (1.25 g, 81%).

RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN + CD₃OD, 20°C): δ 3.50 (br, 4H, N-CH₂), 3.38 (br, 4H, N-CH₂), 2.18 (br, 8H, CH₂-C), 1.69-1.63 (m, 16H, N-CH₂-(CH₂)₂).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CD₃CN + CD₃OD, 20°C) : δ 179.49 (s, NCO), 53.14 (s, N-CH₂), 32.50 (s, CH₂-C), 25.44 (s, N-CH₂-CH₂), 22.13 (s, N-(CH₂)₂-CH₂).

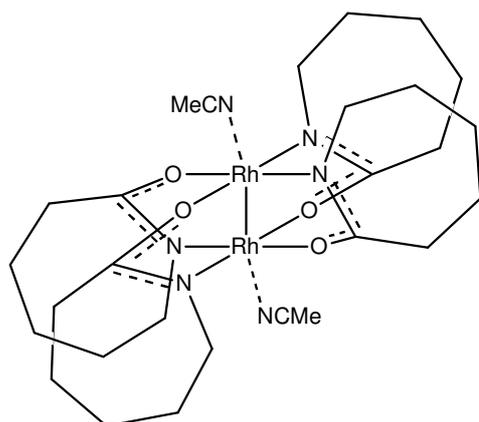
MS (ESI), m/z, (%): 640.07, (100) [Rh₂C₂₂H₃₆N₅O₄]⁺.

UV/Visible (MeCN + drop of MeOH), λ (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) : 347 nm (203); 519 nm (180).

XPS : Rh-3d 5/2 308.129 eV; Rh-3d 3/2 312.843 eV.

Tétra- μ -(ϵ -caprolactamato)-dirhodium(II/III) bis-acétonitrile [Rh₂(CAP)₄(MeCN)₂] 52^{6c}

La synthèse de ce composé est bien connue, seule la procédure de recristallisation qui a conduit au produit complètement caractérisé est décrite ici.



Dans un ballon monocol, $\text{Rh}_2(\text{CAP})_4$ (3.52 g) est mélangé à de l'acétonitrile (100 mL) et du méthanol (10 mL). La suspension est chauffée à 100°C , et lorsque la température de reflux est atteinte, du méthanol est ajouté jusqu'à l'obtention d'une solution violette homogène. La solution est filtrée à chaud, refroidie à température ambiante et conservée à -20°C pendant une nuit. Les cristaux violets obtenus sont filtrés et lavés avec de l'acétonitrile (3 x 5 mL) puis séchés sous vide pendant 10 min (3.80 g, 96%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_4\text{Rh}_2$ (736.52), Calcd : C 45.66, H 6.29, N 11.41%.
Exp : C 45.65, H 6.44, N 11.90%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 3.24-3.37 (m, 8H, N- CH_2), 2.31-2.41 (m, 8H, C- CH_2), 2.07 (br, 9H, CH_3CN), 1.39-1.67 (m, 24H, N- CH_2 - $(\text{CH}_2)_3$).

RMN ^{13}C (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C) : δ 185.7 (s, NCO), 115.6 (s, CN), 53.6 (s, N- CH_2), 36.7 (s, CH_2 -C), 30.6 (s, N- CH_2 - CH_2), 28.9 (s, C- CH_2 - CH_2), 24.1 (s, N- $(\text{CH}_2)_2$ - CH_2), 2.3 (s, CH_3 -CN).

HRMS (FAB), m/z, calcd. pour $\text{Rh}_2\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$ ($\text{M}^+ - 2 \text{ MeCN}$) : 654.1160; Exp : 654.1180.

UV/Visible (MeCN + MeOH 1:1), λ (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) : 362 nm (174); 516 nm (188).

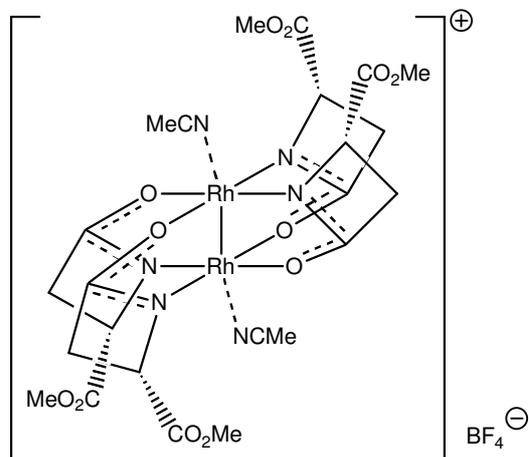
XPS : Rh-3d 5/2 308.080 eV; Rh-3d 3/2 312.812 eV.

Procédure générale pour les « tétrafluoroborate de dirhodium(II/III) bis-acétonitrile » 53-58

Une solution de tétrafluoroborate de nitrosyle (1.1 équivalent par rapport au dirhodium) dans de l'acétonitrile est lentement ajoutée à une solution/suspension de complexe de dirhodium(II/II) dans du dichlorométhane. Le milieu est agité pendant 30 à 60 min selon le complexe de départ. Le solvant est évaporé sous vide, le résidu repris dans un minimum de

dichlorométhane et filtré. Le filtrat est précipité dans de l'éther diéthylique, filtré et le résidu séché sous vide.

Tétrafluoroborate de tétra- μ -(méthyl 2-oxaazetidine-4(S)-carboxylate)-dirhodium (II/III) bis-acétonitrile $[\text{Rh}_2(4\text{S-MEAZ})_4(\text{MeCN})_2\text{BF}_4]$ 53



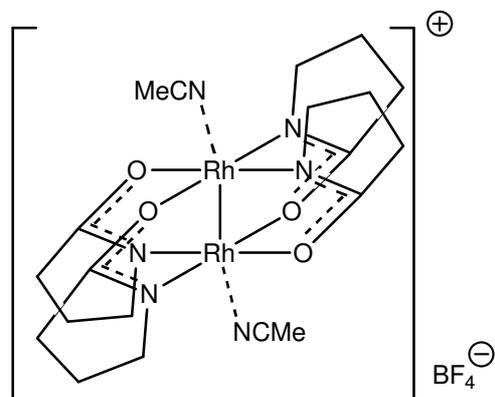
NOBF₄ (16.5 mg, 141 μmol), MeCN (6 mL), Rh₂(4S-MEAZ)₄(MeCN)₂ (102.7 mg, 128 μmol), CH₂Cl₂ (25 mL). Temps de réaction : 30 min à température ambiante. Repris dans CH₂Cl₂ (5 mL), éther diéthylique (50 mL). On obtient un solide rouge-violet (104.0 mg, 91%).

RMN ¹H, ¹³C (400 MHz, CDCl₃, 20°C): paramagnétique, aucun signal.

MS (ESI), m/z, (%): 791.04, (100) [Rh₂C₂₃H₃₁N₅O₁₃]⁺ (M- 2MeCN + MeOH); 87.0, (100) [BF₄].

UV/Visible (CH₂Cl₂), λ (ϵ , M⁻¹cm⁻¹) : 464 nm (1989); 525 nm (2104) ; 1100 nm (-).

Tétrafluoroborate de tétra- μ -pyrrolidinato-dirhodium(II/III) bis-acétonitrile $[\text{Rh}_2(\text{HPY})_4(\text{MeCN})_2\text{BF}_4]$ 54



NOBF₄ (22.3 mg, 191 μmol), MeCN (9 mL), **50** (108.5 mg, 174 μmol), CH₂Cl₂ (25 mL). Temps de réaction : 30 min à température ambiante. Repris dans CH₂Cl₂ (5 mL), éther diéthylique (50 mL). On obtient un solide rouge-violet

sombre (117.2 mg, 95%). Le produit a été cristallisé, après échange de l'acétonitrile en position axiale par du benzonitrile, par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de **54** dans du dichlorométhane et du benzonitrile (1 :2).

$C_{20}H_{30}N_6O_4Rh_2$ (711.11), calcd. pour $C_{16}H_{28}N_4O_6Rh_2$: C 28.90, H 4.24, N 8.42%. (échange MeCN par H_2O)
Exp : C 30.14, H 4.12, N 8.27%.

RMN 1H , ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$, 20°C): paramagnétique, aucun signal.

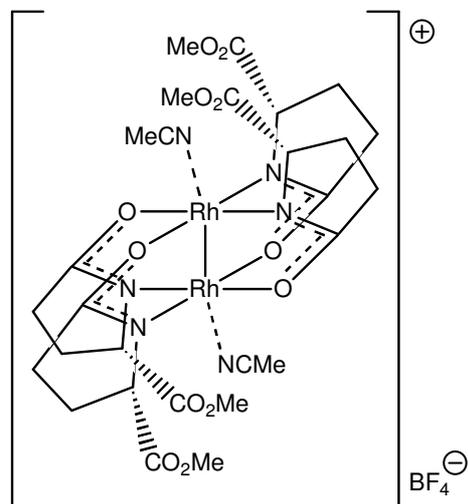
HRMS (ESI), m/z, calcd. pour $Rh_2C_{18}H_{27}N_5O_4$ ($M^+ - MeCN$) : 583.01731; Exp : 583.01516.

MS (ESI), m/z, (%): 574.1, (100) [$Rh_2C_{17}H_{28}N_4O_5$] = ($M - 2 MeCN + MeOH$); 542.0, (24) [$Rh_2C_{16}H_{24}N_4O_4$]; 87.0, (100) [BF_4].

UV/Visible (CH_2Cl_2), λ (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) : 489 nm (4150); 530 nm (-) ; 1030 nm (1440).

XPS : Rh-3d a 5/2 308.905 eV; Rh-3d b 5/2 310.722 eV; Rh-3d a 3/2 313.514 eV; Rh-3d b 3/2 315.069 eV.

Tétrafluoroborate de tétra- μ -(méthyl 2-oxopyrrolidine-5(S)-carboxylate)-dirhodium (II/III) bis-acétonitrile [$Rh_2(5S-MEPY)_4(MeCN)_2BF_4$] **55**



$NOBF_4$ (18.0 mg, 156 μ mol), MeCN (6 mL), $Rh_2(5S-MEPY)_4(MeCN)_2$ (121.5 mg, 142 μ mol), CH_2Cl_2 (25 mL). Temps de réaction : 30 min à température ambiante. Repris dans CH_2Cl_2 (5 mL), éther diéthylique (50 mL). On obtient un solide rouge-violet sombre (129.7 mg, 97%).

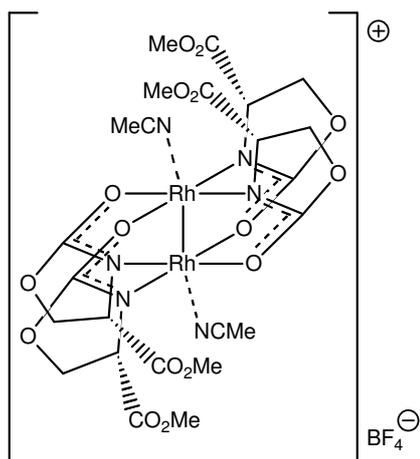
RMN 1H , ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$, 20°C): paramagnétique, aucun signal.

HRMS (ESI), m/z, calcd. pour $Rh_2C_{24}H_{32}N_4O_{12}$ ($M^+ - 2 MeCN$) : 774.01268; Exp : 774.01266.

MS (ESI), m/z, (%): 774.35, (100) [Rh₂C₂₄H₃₂N₄O₁₂]; 87.0, (100) [BF₄].

UV/Visible (Acetone), λ (ε, M⁻¹cm⁻¹) : 508 nm (4447); 1040 nm (1488).

Tétrafluoroborate de tétra-μ-(methyl 2-oxooxazolidin-4(S)-carboxylate)-dirhodium (II/III) bis-acétonitrile [Rh₂(4S-MEOX)₄(MeCN)₂BF₄] 56



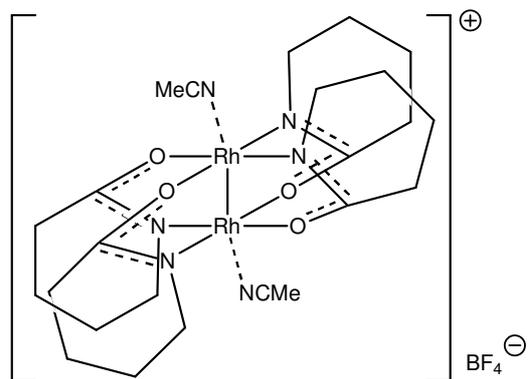
NOBF₄ (15.2 mg, 130 μmol), MeCN (6 mL), Rh₂(4S-MEOX)₄(MeCN)₂ (102.1 mg, 118 μmol), CH₂Cl₂ (25 mL). Temps de réaction : 60 min à température ambiante. Repris dans CH₂Cl₂ (5 mL), éther diéthylique (50 mL). On obtient un solide violet-noir (129.7 mg, 99%). Des cristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **56** dans du dichlorométhane. Il est également possible de cristalliser le produit par évaporation lente d'une solution de chloroforme.

RMN ¹H, ¹³C (400 MHz, CDCl₃, 20°C): paramagnétique, aucun signal.

MS (ESI), m/z, (%): 823.0, (100) [Rh₂C₂₂H₂₇O₁₆N₅] = (M⁺ - MeCN); 87.0, (100) [BF₄].

UV/Visible (MeCN), λ (ε, M⁻¹cm⁻¹) : 470 nm (1375); 565 nm (1054).

Tétrafluoroborate de tétra- μ -(δ -valérolactamato)-dirhodium (II/III) bis-acétonitrile [Rh₂(VAL)₄(MeCN)₂BF₄] 57



NOBF₄ (22.0 mg, 190 μ mol), MeCN (9 mL), **51** (117.3 mg, 172 μ mol), CH₂Cl₂ (25 mL). Temps de réaction : 30 min à température ambiante. Repris dans CH₂Cl₂ (5 mL) ; dans ce cas, du pentane (50 mL) a été utilisé au lieu de l'éther diéthylique. On obtient un solide rouge-violet sombre (131.0 mg, 99%). Le produit a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution de **57** dans du dichlorométhane.

RMN ¹H, ¹³C (400 MHz, CDCl₃, 20°C): paramagnétique, aucun signal.

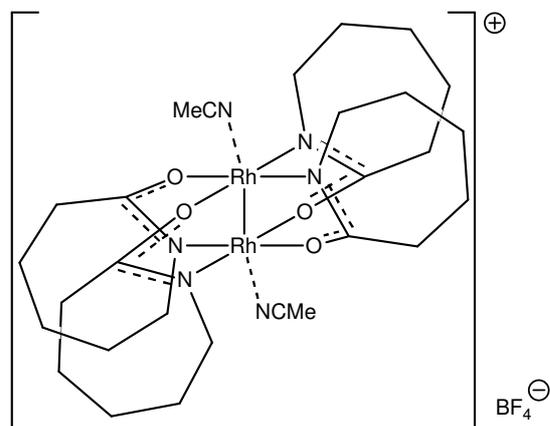
HRMS (ESI), m/z, calcd pour Rh₂C₂₂H₃₅N₅O₄ (M⁺ - MeCN) : 639.07991; Exp : 639.07791.

MS (ESI), m/z, (%): 598.1, (100) [Rh₂C₂₀H₃₂N₄O₄]; 639.1, (52) [Rh₂C₂₂H₃₅N₅O₄] = (M - MeCN); 87.0, (100) [BF₄].

UV/Visible (MeCN), λ (ϵ , M⁻¹cm⁻¹) : 507 nm (4946); 988 nm (1277).

XPS : Rh-3d 5/2 308.841eV; Rh-3d 3/2 313.567 eV.

Tétrafluoroborate de tétra- μ -(ϵ -caprolactamato)-dirhodium (II/III) bis-acétonitrile [Rh₂(CAP)₄(MeCN)₂BF₄] 58



NOBF₄ (54.0 mg, 462 μ mol), MeCN (10 mL), **52** (310 mg, 421 μ mol), CH₂Cl₂ (50 mL). Temps de réaction : 30 min à température ambiante.

Repris dans CH₂Cl₂ (15 mL), éther diéthylique (100 mL). On obtient un solide violet sombre (295 mg, 85%). Le produit a été cristallisé par diffusion en couches d'éther diéthylique dans une solution de **58** dans de l'acétonitrile.

RMN ¹H, ¹³C (400 MHz, CDCl₃, 20°C): paramagnétique, aucun signal.

HRMS (ESI), m/z, calcd pour Rh₂C₂₆H₄₃N₅O₄ (M⁺ - MeCN) : 695.14251; Exp : 695.14072.

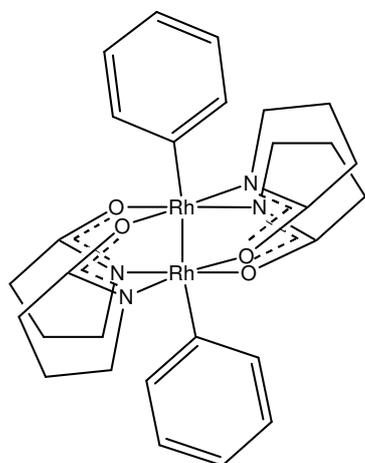
MS (ESI), m/z, (%): 654.2, (100) [Rh₂C₂₄H₄₀N₄O₄]; 87.0, (100) [BF₄].

UV/Visible (MeCN), λ (ε, M⁻¹cm⁻¹) : 507 nm (6460); 659 nm (860); 988 nm (1700).

XPS : Rh-3d 5/2 309.094 eV; Rh-3d 3/2 313.718 eV.

Complexes de dirhodium(III/III)

Bis-phényl-tétra-μ-pyrrolidinato-dirhodium(III/III) [Rh₂(HPY)₄Ph₂] **59**



Dans un ballon monocol, NaBPh₄ (73.4 mg, 214.5 μmol) et CuOTf.C₆H₆ (1.5 mg, 5.2 μmol) sont ajoutés à une solution de **54** (30.5 mg, 42.9 μmol) dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol (1 :1, 5 mL). La solution est agitée pendant 18 heures à température ambiante. Les solvants sont évaporés et du méthanol (10 mL) est ajouté au résidu. Le milieu est agité 5 min pour donner une suspension homogène. Le résidu est filtré puis lavé avec du méthanol (2 x 5 mL), de l'éther diéthylique (10 mL) et séché sous vide. Un solide jaune-vert est obtenu (20.6 mg, 69%). Le produit a été cristallisé par évaporation lente d'une solution de **59** dans du dichlorométhane.

C₂₈H₃₄N₄O₄Rh₂ (696.41). Calcd : C 48.29, H 4.92, N 8.05%.
Exp : C 48.10, H 4.93, N 7.29%.

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ 7.31-7.34 (m, 4H, *o*-Ph), 7.12-7.14 (m, 6H, *m,p*-Ph), 3.62-3.70 (m, 4H, N- CH_2), 2.98-3.07 (m, 4H, N- CH_2), 2.50-2.58 (m, , 4H, CH_2 -C), 2.35-2.45 (m, 4H, CH_2 -C), 1.96-2.05 (m, 4H, N- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$), 1.82-1.93 (m, 4H, N- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$).

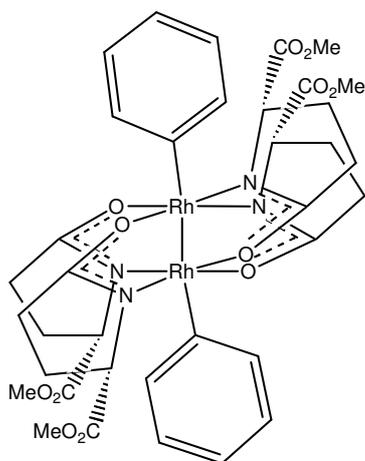
RMN ^{13}C (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ 182.37 (s, NCO), 142.73 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 33.1\text{Hz}$, Rh-C), 136.23 (s, *o*-Ph), 126.72 (s, *m*-Ph), 124.51 (s, *p*-Ph), 53.00 (s, N- CH_2 sous CD_2Cl_2), 33.55 (s, $\underline{\text{CH}_2}$ -C), 21.29 (s, N- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$).

HRMS (ESI), m/z , calcd pour $\text{Rh}_2\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_4$ (MH^+) : 697.07684; Exp : 697.07580.

UV/Visible (CH_2Cl_2), λ (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) : 442 nm (4492).

XPS : Rh-3d a 5/2: 309.045 eV; Rh-3d a 3/2: 313.739 eV.

Bis-phényl-tétra- μ -(méthyl 2-oxopyrrolidine-5(S)-carboxylate)-dirhodium(III/III)
 $[\text{Rh}_2(5\text{S-MEPY})_4\text{Ph}_2]$ 60



Dans un ballon monocol, NaBPh_4 (44.6 mg, $130.2 \mu\text{mol}$) et $\text{CuOTf}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (3.5 mg, $12.0 \mu\text{mol}$) sont ajoutés à une solution de **55** (30.7 mg, $32.5 \mu\text{mol}$) dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol (9 :1, 4 mL). La solution est agitée pendant 15 heures à température ambiante. Les solvants sont évaporés et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH_2Cl_2 : acétone, 9 :1). Le solide est lavé avec du méthanol (2 x 5 mL), de l'éther diéthylique (10 mL) et séché sous vide. Un solide jaune orange est obtenu (5 mg, 17%). Le produit a été cristallisé par évaporation lente d'une solution de **60** dans de l'éther diéthylique et du pentane.

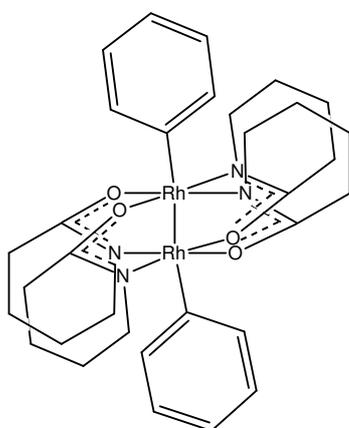
RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 1.88 (m, 4H), 2.22 (m, 4H), 2.41(m, 4H), 2.66 (dt, $^3J = 9.2$; 16.4 Hz, 2H), 2.78 (dt, $^3J = 9.4$; 16.0 Hz, 2H), 3.42 (s, 6H, OCH_3), 3.59 (s, 6H, OCH_3), 3.97 (dd, $^3J = 2.2$; 8.9 Hz, 2H, N-CH), 4.49 (dd, $^3J = 2.2$; 8.9 Hz, 2H, N-CH), 7.11 (m, 6H, *m,p*-Ph), 7.20 (m, 4H, *o*-Ph).

RMN ^{13}C (100.6MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 186.23; 186.21 (s, NCO), 174.43; 174.33 (s, CO_2CH_3), 135.77 (s, *o*-Ph), 127.77 (s, *m*-Ph), 125.41(s, *p*-Ph), 65.35; 64.12 (s, CO_2CH_3), 51.83; 51.58 (s, N-CH), 32.81; 32.51 (s, C- CH_2), 26.51; 25.87 (s, N-CH- CH_2).

HRMS (ESI), m/z calcd for $\text{Rh}_2\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Na}$ (MNa^+) : 951.0807; Exp : 951.08297.

UV/Visible (CH_2Cl_2), λ (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) : 440 nm (-).

Bis-phényl-tétra- μ -(δ -valérolactamato)-dirhodium(III/III) [$\text{Rh}_2(\text{VAL})_4\text{Ph}_2$] **61**



Dans un ballon monocol, NaBPh_4 (189.6 mg, 553.9 μmol) et $\text{CuOTf}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (4.7 mg, 16.2 μmol) sont ajoutés à une solution de **57** (85.0 mg, 110.8 μmol) dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol (9 :1, 10 mL). La solution est agitée pendant 18 heures à température ambiante. Les solvants sont évaporés et du méthanol (10 mL) est ajouté au résidu. Le milieu est agité 5 min pour donner une suspension homogène. Le résidu est filtré puis lavé avec du méthanol (2 x 5 mL), de l'éther diéthylique (10 mL) et séché sous vide. Un solide vert est obtenu (28.0 mg, 34%). Le produit a été cristallisé par évaporation lente d'une solution de **61** dans du dichlorométhane.

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2$ (752.52).

Calcd pour $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2\cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 49.10, H 5.45, N 7.05%.

Exp : C 49.11, H 5.34, N 6.93%.

RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ 7.46-7.51 (m, 4H, *o*-Ph), 7.11-7.15 (m, 6H, *m,p*-Ph), 3.42-3.51 (m, 4H, N- CH_2), 2.74-2.82 (m, 4H, N- CH_2), 2.38-2.47 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 2.22-2.30 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 1.60-1.74 (br, 12H, N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2$), 1.42-1.52 (m, 4H, N-($\text{CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2$).

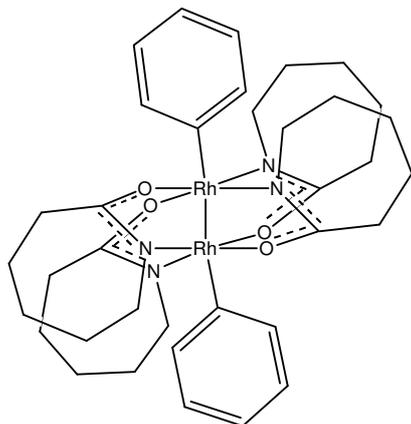
RMN ^{13}C (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ 176.87 (s, NCO), 147.16 (d, $^1\text{J} = 36.4$ Hz, Rh-C), 136.95 (s, *o*-Ph), 126.18 (s, *m*-Ph), 124.02 (s, *p*-Ph), 49.81 (s, N- CH_2), 32.76 (s, $\text{CH}_2\text{-C}$), 24.01 (s, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 21.11 (s, N-($\text{CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2$).

HRMS (ESI), m/z, calcd pour $\text{Rh}_2\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_4$ (MH^+) : 753.13944; Exp : 753.14157.

UV/Visible (CH₂Cl₂), λ (ε, M⁻¹cm⁻¹) : 433 nm (5089).

XPS : Rh-3d 5/2 309.011 eV; Rh-3d 3/2 313.723 eV.

Bis-phényl-tétra-μ-(ε-caprolactamato)-dirhodium(III/III) [Rh₂(CAP)₄Ph₂] **62**



Dans un ballon monocol, NaBPh₄ (152.8 mg, 446.5 μmol) et CuOTf.C₆H₆ (2.8 mg, 9.6 μmol) sont ajoutés à une solution de **58** (73.5 mg, 89.2 μmol) dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol (9 :1, 10 mL). La solution est agitée pendant 18 heures à température ambiante. Les solvants sont évaporés et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂ : acétone, 9 :1). Le solide est lavé avec du méthanol (2 x 5 mL) et de l'éther diéthylique (10 mL). Un solide vert est obtenu (56.3 mg, 78%). Le produit a été cristallisé par évaporation lente d'une solution de **62** dans du dichlorométhane.

C₃₆H₅₀N₄O₄Rh₂ (808.20), calcd : C 53.47, H 6.23, N 6.93%.

Exp : C 53.04, H 6.15, N 6.68%.

RMN ¹H (500MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ 7.49-7.55 (m, 4H, *o*-Ph), 7.11-7.18 (m, 6H, *m,p*-Ph), 3.00-3.10 (m, 8H, N-CH₂), 2.48-2.53 (m, 4H, C-CH₂), 2.40-2.44 (m, 4H, C-CH₂), 1.78-2.85 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 1.45-1.70 (m, 20H, N-CH₂-(CH₂)₃).

RMN ¹³C (125.8MHz, CD₂Cl₂, 20°C) δ 183.72 (s, NCO), 147.80 (dd, ¹J_{C-Rh}= 36.4 Hz; ²J_{C-Rh}= 1.6Hz, *ipso*-C (Ph)), 137.15 (s, *o*-Ph), 126.18 (s, *m*-Ph), 123.99 (s, *p*-Ph), 51.44 (s, N-CH₂), 38.63 (s, C-CH₂), 30.71 (s, N-CH₂-CH₂), 29.81 (s, C-CH₂-CH₂), 24.37 (s, N-(CH₂)₂-CH₂).

HRMS (ESI), m/z, calcd pour Rh₂C₃₆H₅₁N₄O₄ (MH⁺) : 809.20204; Exp : 809.20176.

UV/Visible (CH₂Cl₂), λ (ε, M⁻¹cm⁻¹) : 430 nm (4540).

XPS : Rh-3d 5/2 309.105 eV; Rh-3d 3/2 313.725 eV.

V. 5. Références

1. a) I. I. Chernyaev, E. V. Shenderetskaya, L. A. Nazarova, A. S. Antsyshkina, *Abstract of Papers Presented at 7th International Conference on Coordination Chemistry*, Stockholm 1972. b) S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* 1963, **2**, 960. c) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. Laprade, J. R. Pipal, A. D. Ucko, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, **92**, 2926. d) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. Laprade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Sci* 1971, **B27**, 1664.
2. F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, J. Wiley & Sons, New York, NY, 1982.
3. R. Paulissen, H. Reimlinger, E. Hayez, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* 1973, **14**, 2233.
4. a) M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*; Wiley, New York, 1998. b) M. P. Doyle, *Chem. Rev.* 1986, **86**, 919. c) G. Maas, *Top. Curr. Chem.* 1987, **137**, 75. d) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* 1991, **91**, 263.
5. a) M. P. Doyle, V. Bagheri, T. J. Wandless, N. K. Harn, D. A. Brinker, C. T. Eagle, K. L. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 1906. b) A. Padwa, D. J. Austin, S. F. Hornbuckle, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 1874. c) M. P. Doyle, L. J. Westrum, W. N. E. Wolthuis, M. M. See, V. P. Boone, V. Bagheri, M. M. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 958. d) A. Padwa, D. J. Austin, A. T. Price, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, W. R. Winchester, A. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 8669.
6. a) M. P. Doyle, R. E. Austin, C. J. Oalmann, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 1423. b) M. P. Doyle, R. J. Pieters, S. F. Martin, R. E. Austin, A. S. Bailey, M. P. Dwyer, A. B. Dyatkin, A. V. Kanilin, M. M. Y. Kwan, S. Liras, C. J. Oalmann, R. J. Pieters, M. N. Protopopova, C. E. Raab, G. H. P. Roos, Q.-L. Zhou, S. F. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 5763.
7. M. P. Doyle, A. B. Dyatkin, M. N. Protopopova, C. I. Yang, C. S. Miertschin, W. R. Winchester, S. H. Simonsen, V. Lynch, R. Ghosh, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1995, **114**, 163.
8. M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. E. Raab, G. H. P. Roos, S. H. Simonsen, V. Lynch, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 6064.
9. M. P. Doyle, S. B. Davies, W. Hu, *Org. Lett.* 2000, **2**, 1145.
10. a) M. P. Doyle, S. B. Davies, E. J. May, *J. Org. Chem.* 2001, **66**, 8112. b) M. P. Doyle, M. Valenzuela, P. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2004, **101**, 5391. c) M. P. Doyle, A. V. Kalinin, *J. Org. Chem.* 1996, **61**, 2179.
11. a) M. P. Doyle, M. N. Protopopova, C. D. Poulter, D. H. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 7281. b) M. P. Doyle, D. C. Forbes, M. M. Vasbinder, C. S. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 7653.
12. M. P. Doyle, J. W. Terpstra, C. H. Winter, J. H. Griffin, *J. Mol. Cat A: Chem.* 1984, **26**, 259.
13. a) A. J. Catino, R. E. Forslund, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 13622. b) A. J. Catino, J. M. Nichols, H. Choi, S. Gottipamula, M. P. Doyle, *Org. Lett.* 2005, **7**, 5167. c) A. J. Catino, J. M. Nichols, B. J. Nettles, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 5648.
14. A. J. Catino, J. M. Nichols, R. E. Forslund, M. P. Doyle, *Org. Lett.* 2005, **7**, 2787.
15. a) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* 1993, **93**, 927. b) K. Fagnou, M. Lautens, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 169. c) S. Murphy, G. B. Schuster, *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 511.
16. A. M. Dennis, R. A. Howard, K. M. Kadish, J. L. Bear, J. Brace, N. Winograd, *Inorg. Chim. Acta* 1980, **44**, L139.
17. P. G. Gassman, D. W. Macomber, S. M. Willging, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 2380.
18. L. Pauling, *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Sci.* 1978, **B34**, 746.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était la conception de nouveaux ligands bidentes comportant une unité carbène N-hétérocyclique ainsi qu'un second groupement coordonnant, afin de les lier à des métaux de transition et d'étudier leurs propriétés catalytiques.

Lors de cette étude, nous avons eu l'opportunité de développer deux familles de ligands, la première possédant un groupement phosphine et la seconde un groupement thioéther. Ces deux familles de ligands ont pu être préparées par des voies de synthèse simples, efficaces et comportant des intermédiaires communs.

La chimie de coordination de ces ligands a été étudiée, elle a permis d'observer trois modes de coordination :

- ✓ La réaction de sels d'imidazoliums avec des métaux à un degré d'oxydation stable (Ni(II), Pd(II), Rh(I)) conduit à la formation de complexes zwitterioniques où le ligand est uniquement coordonné par l'hétéroatome coordonnant.
- ✓ La réaction de sels phosphine-imidazolium avec des métaux à un degré d'oxydation non stable (Ir(I), Ru(0)) conduit à la formation de complexes coordonnés par un carbène de type anormal.
- ✓ La réaction de sels d'imidazoliums avec des métaux (Ni, Ir, Rh) en présence d'une base conduit à la formation de complexes coordonnés à la fois par un carbène N-hétérocyclique normal et par l'hétéroatome.

Au sein de ces trois groupes, nous avons pu observer des comportements variables; par exemple, dans le cas des ligands thioéthers, le soufre ne se coordonne pas sur le nickel(II). Des complexes du nickel, de l'iridium, du palladium, du ruthénium et du rhodium ont été obtenus avec les ligands phosphines ainsi que des complexes du nickel, du palladium et du rhodium avec les ligands thioéthers.

L'activité catalytique de certains de ces complexes a été évaluée pour la réaction de Kumada-Corriu-Tamao et des tests préliminaires en hydrosilylation des cétones ont été effectués :

- ✓ Pour la réaction de Kumada-Corriu-Tamao, les complexes de nickel zwitterioniques portant les ligands phosphines ont montré d'excellentes activités et sélectivités. Toutefois, une diminution d'activité significative a été observée lors de l'augmentation de l'encombrement stérique sur les positions en *ortho* de l'halogène des substrats. De plus, nous avons observé que l'augmentation de la taille du métallacycle (6 à 7 chaînons), formé lors de la

coordination du ligand sur le nickel, avait un effet négatif sur la vitesse des réactions de catalyse.

- ✓ En hydrosilylation, des tests préliminaires ont été effectués avec des complexes de rhodium portant des ligands NHC-thioéther. Des résultats intéressants ont été obtenus avec de bonnes conversions et des temps de réaction raisonnables.

L'ensemble de ces travaux représente un premier aperçu du projet que nous avons commencé à développer.

Par la suite, nous allons entreprendre des études plus poussées en catalyse avec nos complexes du nickel, dans la mesure où ils se sont déjà montrés très actifs. Des études pour les réactions catalytiques de Suzuki, Negishi, ainsi que l'activation de liaisons C-F pour la réaction de Kumada-Corriu-Tamao, sont envisagées.

Les complexes de rhodium comportant des ligands thioéthers ont montré une activité intéressante lors des tests préliminaires en catalyse. Nous envisageons donc d'étendre la famille de ces complexes et d'effectuer une étude poussée afin de connaître leur activité en catalyse d'hydrosilylation des cétones mais également en hydrogénation par transfert (cétones et imines).

Les complexes normaux et anormaux de ruthénium qui ont été développés en collaboration avec l'équipe des Dr. G. Lavigne et N. Lugan seront également étudiés dans des réactions catalytiques, notamment la réaction de Murai.

Finalement, nous pensons développer des ligands thioéther-imidazolium portant un groupement électroactif sur le soufre. En effet, la présence d'un ferrocène permettrait d'effectuer une étude de l'activité catalytique de complexes du rhodium ou du ruthénium (*eg.* isomérisation d'oléfines) en fonction de l'état d'oxydation du fer.

ANNEXE 1 :
APPAREILLAGES, TECHNIQUES, SOLVANTS ET
REACTIFS

Les réactifs :

Les réactifs commerciaux sont utilisés sans purification.

Les solvants :

Ils sont distillés sous courant d'argon en présence :

- d'hydruure de calcium pour le pentane et le dichlorométhane
- de sodium et de benzophénone pour le THF et l'éther diéthylique
- de sodium pour le toluène

Réactions sous argon :

Elles sont effectuées sous argon, en employant des techniques usuelles de travail sous atmosphère inerte (rampe à vide, tube de Schlenk, canule...)

Méthodes de séparation :

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur plaques de silice CCM321354 SDS.

Les chromatographies séparatives sur colonne ont été réalisées avec de la silice Chromagel 60 A.C.C 35-70 μm .

Chromatographie en phase gazeuse :

Les chromatogrammes GC ont été enregistrés sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse Fisons 8000 Series équipé d'une colonne capillaire SPB-5. Les produits ont été comparés avec des échantillons purs.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils Bruker AVANCE 500 (500 MHz), DRX 400 (400 MHz), AM250 (250 MHz), AC200 (200 MHz) et ARX250 (250 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et sont exprimés en ppm.

L'attribution des signaux ^1H a été réalisée à l'aide de spectres ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}$ sélectivement } et COSY $\{^{31}\text{P}\}$.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'appareils Bruker AVANCE 500 (125.8 MHz) et DRX 400 (100.6 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

L'attribution des signaux ^{13}C a été réalisée à l'aide de spectres $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ sélectivement $\}$, HMQC $\{^{31}\text{P}\}$, HMBC $\{^{31}\text{P}\}$.

Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés à l'aide d'appareils Bruker AVANCE 500 (202 MHz), AM250 (101 MHz), et AC200 (81 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au signal de l'acide phosphorique à 85% dans D_2O et sont exprimés en ppm.

Les spectres RMN ^{19}F ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AC200 (188 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au signal de l'acide trifluoroacétique à 10% dans C_6D_6 et sont exprimés en ppm.

Les spectres RMN $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AVANCE 500 (16 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au signal de $\text{Rh}(\text{acac})_3$ dans CDCl_3 à saturation et sont exprimés en ppm.

Les abréviations utilisées sont les suivantes :

s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; quint : quintuplet ; h : heptuplet ; m : multiplet ; br : signal large ; J : constante de couplage (en Hertz) .

Analyses élémentaires :

Les analyses élémentaires sont réalisées à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer 2400 série II.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés soit par le service commun de masse (FR 14, UPR 8241) pour de la basse résolution, soit par le service de spectroscopie de masse de l'université du Maryland pour de la basse et haute résolution, soit par le CESAMO de l'université de Bordeaux I pour des spectres de haute résolution.

Les spectres de masse réalisés par le service commun de masse ont été enregistrés sur un spectromètre quadrupolaire Nermag R-10-10H équipé d'une source d'ionisation FAB et ESI ou sur un spectromètre TSQ 7000 Thermo Electron équipé d'une source DCI NH₃ et CH₄ (ionisation chimique). Les spectres réalisés à l'université du Maryland ont été enregistrés sur des spectromètres JEOL AccuTOF-CS pour l'ESI et JEOL SX102 pour le FAB. Les analyses effectuées par le CESAMO ont été réalisées en ESI sur un spectromètre AutoSpec-EQ de chez Fisons Instrument.

Spectrophotométrie UV/Visible et infra-rouge :

Les spectres UV/Visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 50 équipé d'une lampe flash au Xénon.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés en solution avec des pastilles KBr sur un spectrophotomètre Perkin Elmer spectrum GX FT-IR.

Point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Stuart Scientific Melting Point SMP1 et comparés avec les valeurs trouvées dans la bibliographie lorsque cela a été possible.

Diffraction des rayons X :

L'enregistrement des intensités de diffractions X a été effectué à Toulouse dans le service des rayons X du L.C.C ou dans le service des rayons X de l'université du Maryland (Etats-Unis).

A Toulouse, les mesures ont été enregistrées soit sur un diffractomètre à quatre cercles à géométrie χ (ω , φ , Φ , χ) équipé d'un détecteur plan de type CCD XCALIBUR d'Oxford Diffraction, soit sur un diffractomètre à un cercle (φ) IPDS (Imaging Plate Diffraction System) équipé d'un détecteur plan de type plaque photosensible de chez Stoe. Pour les mesures réalisées à basse température, les systèmes de refroidissement CRYOSTREAM d'Oxford Cryosystems ou CRYOJET d'Oxford Instruments ont été utilisés.

A l'université du Maryland, les mesures ont été enregistrées sur un diffractomètre à trois cercles équipé d'un détecteur plan de type CCD SMART 1000 de chez Bruker.

Les résolutions structurales ont été réalisées à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes SIR92,¹ SHELXS86,² ou SHELXS97.³ Les affinements des structures cristallographiques ont été effectués par la méthode des moindres carrés, soit sur les facteurs de structure F(CRYSTALS),⁴ soit sur le carré des facteurs de structure F² (SHELXL-97).⁵ La fonction minimisée est alors $\Sigma[w(|F_0| - |F_C|)^2]$ dans le premier cas et $\Sigma[w(F_0^2 - F_C^2)^2]$ dans le deuxième cas. Les deux cycles d'affinements ont été calculés avec des facteurs de structure affectés d'un poids w calculé, soit à partir de l'expression $w = w'[1 - (\Delta F/6\sigma(F_0^2))^2]$ où $w' = 1/\Sigma_r A_r T_r(x)$ avec $A_r T_r(x)$ représentant un polynôme de Chebyshev,⁶ dans le cas d'un affinement sur les F, soit à partir de l'expression $w = [1 - (\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP)]$ où P est représenté par $[2F_C^2 + \text{Max}(F_0^2)]/3$ dans le cas d'un affinement sur les F². Suivant les types d'affinement, les rapports de reliabilité sont de la forme :

$$R = \{ \Sigma[w(|F_0| - |F_C|)] / \Sigma w(|F_0|) \}$$

$$Rw = \{ \Sigma[w(|F_0| - |F_C|)^2] / \Sigma w(|F_0|^2) \}^{1/2}$$

$$wR^2 = \{ \Sigma[w(F_0^2 - F_C^2)^2] / \Sigma w(F_0^2) \}^{1/2}$$

Le paramètre GOF (Godness of Fit) qui est défini comme l'écart-type d'une observation de poids unité, est calculé suivant les expressions $\Sigma[w(|F_0| - |F_C|)] / (n-p)$ ou $\Sigma[w(F_0^2 - F_C^2)^2] / (n-p)$ dans lesquelles (n-p) est le degré de liberté correspondant au nombre d'observations n moins le nombre de paramètres variables p.

L'ensemble des calculs de géométrie (distances inter atomiques, angles de liaisons, plans moyens, ...) ont été réalisés à l'aide de programmes CRYSTALS ou SHELX-97. Les dessins des molécules ont été obtenus en utilisant le programme ORTEP III⁷.

¹ Altomare, A. ; Cascarano, G. ; Giacovazzo, G. ; Burla, M. C. ; Polidori, G. ; Camalli, M. *a program for automatic solution of crystal structures by direct methods*, *J. Appl. Cryst.*, 1994, **27**, 435.

² Sheldrick, G. M. *Program for the solution of crystal structures*, 1986, Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.

³ Sheldrick, G. M. (1996). SADABS. University of Göttingen, Germany.

⁴ Watkins, D.J. ; Prout, C. K. ; Carruthers, R. J. ; Betteridge, P. CRYSTALS, 1996, **10**, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, U. K.

⁵ Sheldrick, G. M. *Program for the refinement of crystal structures*, 1997, Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.

⁶ Carruthers, R. J. ; Watkins, D.J. *Acta Cryst.*, 1979, **A35**, 698.

⁷ a) Burnett, M. N. ; Johnson, C. K. Report ORNL-6895, 1996, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, US; b) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 565.

⁸ Flack, H.D., *Acta Cryst.* 1983, **A39**, 876-881.

Spectrométrie à photoélectron X (XPS) :

Les analyses ont été effectuées sous une pression de 8×10^{-10} Torr et avec une irradiation non monochromatique de type Mg K α . Les échantillons ont été déposés sous forme de poudre sur du carbone. Des analyses de haute résolution ont été pratiquées sur diverses régions (Rh, N, O, F, C) selon un mode hybride utilisant des lentilles magnétiques et électrostatiques, sur des fenêtres de 40 eV et avec un pas de mesure de 0.1 eV. Les énergies ont été calibrées par rapport à celle des électrons 1s du carbone respectivement à 284.6 eV. Les données XPS ont été collectées sur un spectromètre Kratos Axis 165 et ont été interprétées via l'utilisation du logiciel Vision.

ANNEXE 2 :
DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Données cristallographiques pour le composé **6a****Paramètres cristallins**

formule	C ₁₄ H ₁₉ Br ₁ N ₂ O ₁
Masse molaire	311.22
Forme, couleur	Cube incolore
Taille, mm	0,2 x 0,2 x 0,1
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	11,0648(9)
b, Å	8,3583(8)
c, Å	16,5256(12)
α, °	90,0
β, °	104,739(9)
γ, °	90,0
V, Å ³	1478,0(2)
Z	4
F(000)	640
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,399
μ (Mokα), mm ⁻¹	2,772

Enregistrement des données

Diffractomètre	Stoe IPDS
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	70.0
Mode de balayage	φ
Temps d'exposition, mn	5,0/ image
Domaine en θ, °	2,55 < θ < 26,12
Nb. de réflexions mesurées	11295
Nb. de réflexions indépendantes	2903
Facteur de fusion, R(int)	0,0459
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	1897

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0353, 0,0819
R / wR2(toutes les données)	0,0637, 0,0907
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,633 / 1,003
GOF	0,979
Nb. de paramètres variables	166

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **6a**.

N2-C1	1,337(4)	N2-C3	1,379(4)
N2-C21	1,446(4)	N4-C1	1,322(4)
N4-C4	1,376(4)	N4-C41	1,475(4)
O4-C42	1,413(5)	C3-C4	1,346(5)
C21-C22	1,388(5)	C21-C26	1,399(5)
C22-C23	1,389(5)	C22-C221	1,518(5)
C23-C24	1,383(5)	C24-C25	1,377(5)
C24-C241	1,513(4)	C25-C26	1,390(4)
C26-C261	1,502(5)	C41-C42	1,501(5)

C1-N2-C3	108,1(3)	C1-N2-C21	125,9(3)
C3-N2-C21	126,0(2)	C1-N4-C4	108,8(3)
C1-N4-C41	125,4(3)	C4-N4-C41	125,8(3)
N4-C1-N2	108,7(3)	C4-C3-N2	107,2(3)
C3-C4-N4	107,2(3)	C22-C21-C26	123,0(3)
C22-C21-N2	118,8(3)	C26-C21-N2	118,2(3)
C21-C22-C23	117,6(3)	C21-C22-C221	122,6(3)
C23-C22-C221	119,7(3)	C24-C23-C22	121,4(3)
C25-C24-C23	119,1(3)	C25-C24-C241	121,0(3)
C23-C24-C241	119,9(3)	C24-C25-C26	122,3(3)
C25-C26-C21	116,6(3)	C25-C26-C261	121,3(3)
C21-C26-C261	122,1(3)	N4-C41-C42	111,6(3)
O4-C42-C41	108,9(3)		

Liaisons hydrogène pour le composé **6a**

D-H...A*	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br1	0,95	2,69	3,527(3)	147,6
O4—H4...Br1**	0,84	2,56	3,226(3)	137,0

* D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur.

**Opération de symétrie : x, y-1, z.

Données cristallographiques pour le composé **13****Paramètres cristallins**

formule	C ₁₅ H ₂₀ Br ₂ N ₂
Masse molaire	388,15
Forme, couleur	aiguille incolore
Taille, mm	0,525 x 0,125 x 0,075
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/c
a, Å	8,6079(7)
b, Å	12,3108(11)
c, Å	15,8800(14)
α, °	90,0
β, °	92,35(1)
γ, °	90,0
V, Å ³	1681,4(3)
Z	4
F(000)	776
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,533
μ (Mokα), mm ⁻¹	4,811

Enregistrement des données

Diffractomètre	Stoe IPDS
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	70.0
Mode de balayage	φ
Temps d'exposition, mn	3,0/image
Domaine en θ, °	2,09 < θ < 26,11
Nb. de réflexions mesurées	16321
Nb. de réflexions indépendantes	3305
Facteur de fusion, R(int)	1 0 , 7 6
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	1680

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0455, 0,0942
R / wR2(toutes les données)	0,1149, 0,1141
(Δ/σ) _{max}	0,005
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,760 / 0,649
GOF	0,878
Nb. de paramètres variables	175

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **13**.

N2-C1	1,329(7)	N2-C3	1,386(7)
N2-C21	1,451(7)	N5-C1	1,333(7)
N5-C4	1,373(7)	N5-C51	1,472(7)
C3-C4	1,345(8)	Br5-C53	1,942(6)
C21-C26	1,391(7)	C21-C22	1,392(7)
C22-C23	1,388(8)	C22-C221	1,514(8)
C23-C24	1,398(8)	C24-C25	1,400(8)
C24-C241	1,494(9)	C25-C26	1,382(8)
C26-C261	1,508(7)	C51-C52	1,529(7)
C52-C53	1,515(8)		
<hr/>			
C1-N2-C3	108,9(5)	C1-N2-C21	125,7(4)
C3-N2-C21	125,4(5)	C1-N5-C4	108,5(5)
C1-N5-C51	125,5(5)	C4-N5-C51	125,6(4)
N2-C1-N5	108,3(5)	C4-C3-N2	106,4(5)
C3-C4-N5	107,8(5)	C26-C21-C22	123,1(5)
C26-C21-N2	118,3(4)	C22-C21-N2	118,7(5)
C23-C22-C21	117,5(5)	C23-C22-C221	121,3(5)
C21-C22-C221	121,1(5)	C22-C23-C24	121,7(5)
C23-C24-C25	118,1(5)	C23-C24-C241	120,8(5)
C25-C24-C241	121,1(5)	C26-C25-C24	122,1(5)
C25-C26-C21	117,4(4)	C25-C26-C261	121,1(5)
C21-C26-C261	121,5(5)	N5-C51-C52	111,1(4)
C53-C52-C51	112,2(5)	C52-C53-Br5	111,2(4)

Liaison hydrogène pour le composé 13.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br1	0,95	2,61	3,484	152,7

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur.

Données cristallographiques pour le composé **15****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ P, B F ₄
Masse molaire	486,28
Forme, couleur	aiguille incolore
Taille, mm	0,51 x 0,14 x 0,137
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a, Å	a = 9,3799(12)
b, Å	b = 10,8049(14)
c, Å	c = 14,090(2)
α, °	71,863(13)
β, °	70,702(13)
γ, °	74,799(11)
V, Å ³	1260,5(3)
Z	2
F(000)	508
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,281
μ (Mokα), mm ⁻¹	0,155

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,66/image
Domaine en θ, °	2,80 < θ < 26,37
Nb. de réflexions mesurées	9909
Nb. de réflexions indépendantes	5159
Facteur de fusion, R(int)	0,0323
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2943

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0444, 0,0953
R / wR2(toutes les données)	0,0833, 0,1073
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e.Å ⁻³	-0,215 / 0,248
GOF	0,890
Nb. de paramètres variables	310

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **15**.

P1-C121	1,832(2)	P1-C111	1,833(2)
P1-C12	1,856(2)	N1-C1	1,331(2)
N1-C2	1,374(2)	N1-C11	1,477(2)
N2-C1	1,321(2)	N2-C3	1,378(2)
N2-C211	1,460(2)	C2-C3	1,340(3)
C11-C12	1,515(3)	C111-C116	1,395(3)
C111-C112	1,401(3)	C112-C113	1,382(3)
C113-C114	1,379(3)	C114-C115	1,376(3)
C115-C116	1,388(3)	C121-C126	1,381(3)
C121-C122	1,385(3)	C122-C123	1,394(3)
C123-C124	1,368(4)	C124-C125	1,371(4)
C125-C126	1,372(3)	C211-C212	1,383(3)
C211-C216	1,393(3)	C212-C213	1,392(3)
C212-C217	1,510(3)	C213-C214	1,388(3)
C214-C215	1,376(3)	C214-C218	1,515(3)
C215-C216	1,397(3)	C216-C219	1,498(3)
B1-F13	1,360(3)	B1-F11	1,372(3)
B1-F14	1,382(3)	B1-F12	1,382(3)
C121-P1-C111	102,60(9)	C121-P1-C12	102,48(10)
C111-P1-C12	99,20(10)	C1-N1-C2	108,31(17)
C1-N1-C11	125,37(17)	C2-N1-C11	126,26(16)
C1-N2-C3	108,25(16)	C1-N2-C211	124,79(16)
C3-N2-C211	126,72(16)	N2-C1-N1	108,89(17)
C3-C2-N1	107,14(17)	C2-C3-N2	107,40(18)
N1-C11-C12	112,78(17)	C11-C12-P1	110,15(15)
C116-C111-C112	117,8(2)	C116-C111-P1	123,86(17)
C112-C111-P1	118,25(16)	C113-C112-C111	120,7(2)
C114-C113-C112	120,5(2)	C115-C114-C113	120,0(2)
C114-C115-C116	119,9(2)	C115-C116-C111	121,2(2)
C126-C121-C122	118,1(2)	C126-C121-P1	125,18(17)
C122-C121-P1	116,75(17)	C121-C122-C123	120,6(2)
C124-C123-C122	119,9(3)	C123-C124-C125	119,7(2)
C124-C125-C126	120,4(3)	C125-C126-C121	121,2(2)
C212-C211-C216	123,46(17)	C212-C211-N2	117,84(17)
C216-C211-N2	118,70(17)	C211-C212-C213	117,33(18)
C211-C212-C217	121,88(18)	C213-C212-C217	120,79(19)
C214-C213-C212	121,70(19)	C215-C214-C213	118,55(17)
C215-C214-C218	120,90(19)	C213-C214-C218	120,52(19)
C214-C215-C216	122,59(18)	C211-C216-C215	116,33(18)
C211-C216-C219	122,28(17)	C215-C216-C219	121,38(18)
F13-B1-F11	109,2(2)	F13-B1-F14	110,9(2)
F11-B1-F14	108,58(18)	F13-B1-F12	110,54(19)
F11-B1-F12	109,4(2)	F14-B1-F12	108,24(19)

Données cristallographiques pour le composé **16****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₇ H ₃₀ BrCl ₂ N ₂ P
Masse molaire	564,31
Forme, couleur	Plaquette incolore
Taille, mm	0,61 x 0,55 x 0,056
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	14,352(2)
b, Å	10,7141(18)
c, Å	17,644(2)
α, °	90,0
β, °	90,289(10)
γ, °	90,0
V, Å ³	2713,1(7)
Z	4
F(000)	1160
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,382
μ (Mokα), mm ⁻¹	1,789

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	θ et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	2,84 < θ < 26,37
Nb. de réflexions mesurées	18657
Nb. de réflexions indépendantes	5539
Facteur de fusion, R(int)	0,0734
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	3211

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0569, 0,1418
R / wR2(toutes les données)	0,0935, 0,1679
(Δ/σ) _{max}	0,051
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,931 / 1,399
GOF	0,909
Nb. de paramètres variables	301

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **16**.

P1-C111	1,825(4)	P1-C121	1,826(5)
P1-C12	1,857(4)	N1-C1	1,315(5)
N1-C2	1,389(5)	N1-C11	1,479(5)
N2-C1	1,337(5)	N2-C3	1,388(5)
N2-C21	1,448(5)	C2-C3	1,329(6)
C11-C12	1,504(6)	C21-C26	1,391(6)
C21-C22	1,396(6)	C22-C23	1,393(6)
C22-C221	1,500(6)	C23-C24	1,385(6)
C24-C25	1,388(7)	C24-C241	1,508(6)
C25-C26	1,385(6)	C26-C261	1,503(6)
C111-C116	1,382(6)	C111-C112	1,398(6)
C112-C113	1,382(7)	C113-C114	1,383(7)
C114-C115	1,367(7)	C115-C116	1,387(6)
C121-C122	1,372(7)	C121-C126	1,398(7)
C122-C123	1,412(8)	C123-C124	1,370(10)
C124-C125	1,346(10)	C125-C126	1,376(8)
C100-C12	1,629(8)	C100-C11	1,728(9)
C111-P1-C121	103,7(2)	C111-P1-C12	101,46(19)
C121-P1-C12	101,6(2)	C1-N1-C2	109,0(3)
C1-N1-C11	125,4(3)	C2-N1-C11	125,0(4)
C1-N2-C3	107,8(4)	C1-N2-C21	124,1(3)
C3-N2-C21	127,9(4)	N1-C1-N2	108,6(4)
C3-C2-N1	106,9(4)	C2-C3-N2	107,7(4)
N1-C11-C12	112,1(3)	C11-C12-P1	113,5(3)
C26-C21-C22	123,3(4)	C26-C21-N2	118,8(4)
C22-C21-N2	117,9(4)	C23-C22-C21	116,3(4)
C23-C22-C221	121,0(4)	C21-C22-C221	122,7(4)
C24-C23-C22	122,9(4)	C23-C24-C25	118,0(4)
C23-C24-C241	120,9(5)	C25-C24-C241	121,1(4)
C26-C25-C24	122,1(4)	C25-C26-C21	117,4(4)
C25-C26-C261	120,0(4)	C21-C26-C261	122,6(4)
C116-C111-C112	117,5(4)	C116-C111-P1	124,5(3)
C112-C111-P1	118,0(3)	C113-C112-C111	121,7(5)
C112-C113-C114	119,5(4)	C115-C114-C113	119,7(5)
C114-C115-C116	120,8(5)	C111-C116-C115	120,9(4)
C122-C121-C126	118,7(5)	C122-C121-P1	117,4(4)
C126-C121-P1	123,9(4)	C121-C122-C123	119,1(6)
C124-C123-C122	120,7(7)	C125-C124-C123	120,0(6)
C124-C125-C126	120,5(7)	C125-C126-C121	121,0(6)
C12-C100-C11	121,8(5)		

Liaisons hydrogène pour le composé **16**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br1	0,93	2,58	3,505	173,7
C3—H3...Br1*	0,93	2,75	3,653	163,8

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : x, 1/2-y, z-1/2.

Données cristallographiques pour le composé **20****Paramètres cristallins**

formule	C ₁₉ H ₂₈ BrCl ₂ N ₂ S
Masse molaire	467,30
Forme, couleur	Prisme incolore
Taille, mm	0,33 x 0,29 x 0,104
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a, Å	12,3152(7)
b, Å	12,7248(7)
c, Å	14,9920(9)
α, °	90,0
β, °	97,306(5)
γ, °	90,0
V, Å ³	2330,3(2)
Z	4
F(000)	964
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,332
μ (Mokα), mm ⁻¹	2,088

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,25/image
Domaine en θ, °	2,74 < θ < 32,24
Nb. de réflexions mesurées	22119
Nb. de réflexions indépendantes	7711
Facteur de fusion, R(int)	0,0675
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	4807

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0434, 0,1025
R / wR2(toutes les données)	0,0776, 0,1222
(Δ/σ) _{max}	0,002
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,508 / 0,626
GOF	0,972
Nb. de paramètres variables	232

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **20**.

C1-N2	1,329(3)	C1-N1	1,337(3)
C2-C3	1,350(3)	C2-N2	1,389(3)
C3-N1	1,389(3)	C10-C12	1,756(3)
C10-C11	1,762(3)	C21-N2	1,467(3)
C21-C22	1,525(3)	C22-S2	1,816(3)
C23-C231	1,524(4)	C23-C233	1,526(4)
C23-C232	1,540(4)	C23-S2	1,850(3)
C111-C112	1,395(3)	C111-C116	1,397(3)
C111-N1	1,450(3)	C112-C113	1,401(3)
C112-C117	1,505(3)	C113-C114	1,392(4)
C114-C115	1,396(4)	C114-C118	1,510(4)
C115-C116	1,390(3)	C116-C119	1,511(4)

N2-C1-N1	108,46(19)	C3-C2-N2	106,9(2)
C2-C3-N1	107,14(19)	C12-C10-C11	112,44(16)
N2-C21-C22	111,80(19)	C21-C22-S2	110,14(17)
C231-C23-C233	110,5(2)	C231-C23-C232	110,0(2)
C233-C23-C232	110,5(2)	C231-C23-S2	111,1(2)
C233-C23-S2	110,25(18)	C232-C23-S2	104,35(19)
C112-C111-C116	123,0(2)	C112-C111-N1	118,7(2)
C116-C111-N1	118,3(2)	C111-C112-C113	117,1(2)
C111-C112-C117	122,6(2)	C113-C112-C117	120,3(2)
C114-C113-C112	121,9(2)	C113-C114-C115	118,6(2)
C113-C114-C118	120,7(2)	C115-C114-C118	117,5(2)
C115-C116-C119	120,4(2)	C111-C116-C119	122,1(2)
C1-N1-C3	108,56(19)	C1-N1-C111	124,21(18)
C3-N1-C111	127,23(18)	C1-N2-C2	108,92(19)
C1-N2-C21	124,53(19)	C2-N2-C21	126,5(2)
C22-S2-C23	103,34(12)		

Liaisons hydrogène pour le composé 20.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br1	0,93	2,64	3,546	160,4
C3—H3...Br1*	0,93	2,76	3,689	166,5

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : x-1/2, 1/2-y, z-1/2.

Données cristallographiques pour le composé **21****Paramètres cristallins**

formule	C ₁₆ H ₂₃ BrN ₂ S
Masse molaire	355,33
Forme, couleur	Parallélépipède incolore
Taille, mm	0,37 x 0,175 x 0,145
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	8,8235(7)
b, Å	11,4335(9)
c, Å	18,2019(15)
α, °	90,0
β, °	91,057(7)
γ, °	90,0
V, Å ³	1836,0(3)
Z	4
F(000)	736
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,286
μ (Mokα), mm ⁻¹	2,346

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	2,91 < θ < 28,32
Nb. de réflexions mesurées	14459
Nb. de réflexions indépendantes	4552
Facteur de fusion, R(int)	0,0427
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2691

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0451, 0,1025
R / wR2(toutes les données)	0,0871, 0,1187
(Δ/σ) _{max}	0,003
Δρ _{min} /Δρ _{max} e.Å ⁻³	-0,386 / 0,617
GOF	0,991
Nb. de paramètres variables	185

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **21**.

N1-C1	1,323(4)	N1-C3	1,379(4)
N1-C111	1,451(4)	N2-C1	1,323(4)
N2-C2	1,363(4)	N2-C21	1,460(4)
S2-C211	1,770(6)	S2-C22	1,796(4)
C2-C3	1,343(4)	C21-C22	1,504(5)
C111-C116	1,368(5)	C111-C112	1,392(4)
C112-C113	1,402(5)	C112-C117	1,491(5)
C113-C114	1,374(6)	C114-C115	1,378(6)
C114-C118	1,535(5)	C115-C116	1,388(5)
C116-C119	1,521(5)	C211-C212	1,537(6)
C1-N1-C3	108,7(2)	C1-N1-C111	125,9(2)
C3-N1-C111	125,2(2)	C1-N2-C2	108,3(2)
C1-N2-C21	125,1(2)	C2-N2-C21	125,9(3)
C211-S2-C22	101,8(2)	N1-C1-N2	108,7(2)
C3-C2-N2	108,1(3)	C2-C3-N1	106,2(3)
N2-C21-C22	111,1(3)	C21-C22-S2	115,6(2)
C116-C111-C112	124,0(3)	C116-C111-N1	119,2(3)
C112-C111-N1	116,8(3)	C111-C112-C113	116,2(3)
C111-C112-C117	122,4(3)	C113-C112-C117	121,3(3)
C114-C113-C112	121,4(3)	C113-C114-C115	119,5(3)
C113-C114-C118	119,8(4)	C115-C114-C118	120,7(5)
C114-C115-C116	121,4(4)	C111-C116-C115	117,3(3)
C111-C116-C119	122,6(3)	C115-C116-C119	120,0(4)
C212-C211-S2	110,1(4)		

Liaisons hydrogène pour le composé **21**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br1	0,93	2,62	3,483	153,8
C2—H2...Br1*	0,93	2,87	3,651	142,9
C3—H3...Br1**	0,93	2,86	3,633	140,8

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : x+1, y, z. ** : 1-x, y-1/2, 3/2-z.

Données cristallographiques pour le composé **25****Paramètres cristallins**

formule	C _{27,50} H ₃₁ Cl ₃ N ₂ NiO _{0,50} P
Masse molaire	593,57
Forme, couleur	Parallélépipède bleu foncé
Taille, mm	0,32 x 0,21 x 0,073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a, Å	12,1663(11)
b, Å	9,1747(8)
c, Å	26,402(2)
α, °	90,0
β, °	102,537(7)
γ, °	90,0
V, Å ³	2876,7(4)
Z	4
F(000)	1232
ρ (calc.), g, cm ⁻³	1,371
μ (Mokα), mm ⁻¹	1,030

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,42/image
Domaine en θ, °	3,01 < θ < 26,31
Nb. de réflexions mesurées	18520
Nb. de réflexions indépendantes	5867
Facteur de fusion, R(int)	0,0523
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2630

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0458, 0,0976
R / wR2(toutes les données)	0,0974, 0,1114
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-1,507 / 1,147
GOF	0,869
Nb. de paramètres variables	317

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **25**.

Ni1-Ci2	2,2197(11)	Ni1-Ci1	2,2644(11)
Ni1-P1	2,2811(11)	Ni1-Ci3	2,2959(11)
N2-C1	1,317(5)	N2-C3	1,382(4)
N2-Ci2	1,470(5)	N3-C1	1,339(5)
N3-C4	1,370(5)	N3-C3i1	1,446(5)
P1-Ci2i	1,805(4)	P1-C1i1	1,817(4)
P1-C1i	1,840(4)	C3-C4	1,346(5)
C11-Ci2	1,524(5)	C1i1-C1i2	1,375(6)
C1i1-C1i6	1,378(6)	C1i2-C1i3	1,379(6)
C1i3-C1i4	1,385(8)	C1i4-C1i5	1,357(8)
C1i5-C1i6	1,366(6)	C1i2-C1i26	1,384(5)
C1i2-C1i22	1,394(5)	C1i22-C1i23	1,380(5)
C1i23-C1i24	1,380(6)	C1i24-C1i25	1,381(6)
C1i25-C1i26	1,389(6)	C3i1-C3i2	1,393(5)
C3i1-C3i6	1,399(5)	C3i2-C3i3	1,380(6)
C3i2-C3i7	1,508(6)	C3i3-C3i4	1,387(6)
C3i4-C3i5	1,374(6)	C3i4-C3i8	1,498(6)
C3i5-C3i6	1,394(6)	C3i6-C3i9	1,512(6)
C1i2-C1i01	1,469(17)	C1i01-O1i0	1,225(15)

Ci2-Ni1-Ci1	110,34(4)	Ci2-Ni1-P1	104,29(4)	Ci1-Ni1-P1	101,68(4)
Ci2-Ni1-Ci3	122,56(4)	Ci1-Ni1-Ci3	109,96(4)	P1-Ni1-Ci3	105,66(4)
C1-N2-C3	109,1(3)	C1-N2-Ci2	125,6(3)	C3-N2-Ci2	124,9(3)
C1-N3-C4	108,3(3)	C1-N3-C3i1	127,0(3)	C4-N3-C3i1	124,7(3)
C1i2i-P1-C1i1i	104,45(19)	C1i2i-P1-C1i	109,67(18)	C1i1i-P1-C1i	102,61(18)
C1i2i-P1-Ni1	114,21(13)	C1i1i-P1-Ni1	113,36(14)	C1i1-P1-Ni1	111,71(13)
N2-C1-N3	108,4(3)	C4-C3-N2	106,4(4)	C3-C4-N3	107,7(4)
C12-C1i1-P1	116,1(3)	N2-Ci2-C1i	112,5(3)	C1i2-C1i1i-C1i6	118,9(4)
C1i2-C1i1i-P1	119,1(4)	C1i6-C1i1i-P1	122,0(4)	C1i1i-C1i2-C1i13	120,2(5)
C1i2-C1i3-C1i4	119,5(6)	C1i5-C1i4-C1i13	120,4(5)	C1i4-C1i15-C1i16	119,6(6)
C1i5-C1i6-C1i11	121,3(5)	C1i26-C1i2i-C1i22	118,9(4)	C1i26-C1i2i-P1	116,6(3)
C1i22-C1i2i-P1	124,3(3)	C1i23-C1i22-C1i2i	120,0(4)	C1i24-C1i23-C1i22	120,8(4)
C1i23-C1i24-C1i25	119,7(4)	C1i24-C1i25-C1i26	119,7(4)	C1i2i-C1i26-C1i25	120,8(4)
C3i2-C3i1i-C3i6	122,6(4)	C3i2-C3i1i-N3	118,3(4)	C3i6-C3i1i-N3	119,0(4)
C3i3-C3i2-C3i11	116,9(4)	C3i3-C3i2-C3i7	120,6(4)	C3i1i-C3i2-C3i7	122,5(4)
C3i2-C3i3-C3i4	123,2(4)	C3i5-C3i4-C3i3	117,6(4)	C3i5-C3i4-C3i8	121,4(4)
C3i3-C3i4-C3i8	121,0(4)	C3i4-C3i5-C3i6	122,9(4)	C3i5-C3i6-C3i11	116,8(4)
C3i5-C3i6-C3i9	120,8(4)	C3i1i-C3i6-C3i9	122,4(4)	O1i0-C1i0i-C1i02	100,1(18)

Liaisons hydrogène pour le composé 25.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...C13	0,93	2,68	3,459	142,1
C4—H4...C13*	0,93	2,70	3,604	165,1

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : x, y+1, z.

Données cristallographiques pour le composé **26****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₆ H ₂₈ Br ₃ N ₂ NiP
Masse molaire	697,91
Forme, couleur	Plaquette verte
Taille, mm	0,25 x 0,2 x 0,18
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	9,2547(7)
b, Å	13,0627(10)
c, Å	23,2366(17)
α, °	90,0
β, °	94,230(6)
γ, °	90,0
V, Å ³	2801,5(4)
Z	4
F(000)	1384
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,655
μ (Mokα), mm ⁻¹	5,045

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	2,89 < θ < 26,37
Nb. de réflexions mesurées	20049
Nb. de réflexions indépendantes	5730
Facteur de fusion, R(int)	0,0490
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	3439

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0529, 0,1450
R / wR2(toutes les données)	0,0939, 0,1613
(Δ/σ) _{max}	0,034
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-1,061 / 1,530
GOF	0,931
Nb. de paramètres variables	301

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **26**.

Ni1-P1	2,2865(17)	Ni1-Br2	2,3072(11)
Ni1-Br1	2,3376(11)	Ni1-Br3	2,3679(10)
N2-C1	1,310(7)	N2-C3	1,386(8)
N2-C12	1,485(7)	N3-C1	1,323(7)
N3-C4	1,391(8)	N3-C311	1,455(7)
P1-C121	1,807(6)	P1-C111	1,809(7)
P1-C11	1,839(6)	C112-C113	1,389(11)
C112-C111	1,395(11)	C113-C114	1,379(16)
C114-C115	1,315(16)	C115-C116	1,372(14)
C116-C111	1,381(10)	C318-C314	1,515(10)
C3-C4	1,330(9)	C11-C12	1,527(8)
C121-C126	1,381(8)	C121-C122	1,383(9)
C122-C123	1,399(1)	C123-C124	1,361(10)
C124-C125	1,369(10)	C125-C126	1,388(9)
C311-C316	1,382(8)	C311-C312	1,390(8)
C312-C313	1,390(9)	C312-C317	1,513(8)
C313-C314	1,379(9)	C314-C315	1,375(10)
C315-C316	1,388(9)	C316-C319	1,486(9)

P1-Ni1-Br2	103,80(5)	P1-Ni1-Br1	103,00(5)	Br2-Ni1-Br1	112,65(4)
P1-Ni1-Br3	104,45(5)	Br2-Ni1-Br3	123,29(4)	Br1-Ni1-Br3	107,36(4)
C1-N2-C3	108,5(5)	C1-N2-C12	125,1(5)	C3-N2-C12	126,1(5)
C1-N3-C4	108,1(5)	C1-N3-C311	125,7(5)	C4-N3-C311	126,0(5)
C121-P1-C111	105,9(3)	C121-P1-C11	109,4(3)	C111-P1-C111	101,6(3)
C121-P1-Ni1	113,7(2)	C111-P1-Ni1	113,3(2)	C11-P1-Ni1	112,1(2)
C113-C112-C111	120,3(9)	C114-C113-C112	119,2(11)	C115-C114-C113	120,7(10)
C114-C115-C116	121,0(11)	C115-C116-C111	121,2(10)	N2-C1-N3	109,1(5)
C4-C3-N2	107,3(6)	C3-C4-N3	106,9(5)	C12-C11-P1	116,0(4)
N2-C12-C11	111,9(5)	C116-C111-C112	117,3(7)	C116-C111-P1	124,7(7)
C112-C111-P1	118,0(6)	C126-C121-C122	118,2(6)	C126-C121-P1	118,0(5)
C122-C121-P1	123,8(5)	C121-C122-C123	120,9(7)	C124-C123-C122	119,5(7)
C123-C124-C125	120,5(7)	C124-C125-C126	119,9(6)	C121-C126-C125	120,9(6)
C316-C311-C312	123,1(6)	C316-C311-N3	118,2(5)	C312-C311-N3	118,6(5)
C313-C312-C311	117,4(6)	C313-C312-C317	119,9(6)	C311-C312-C317	122,7(6)
C314-C313-C312	121,6(6)	C315-C314-C313	118,3(6)	C315-C314-C318	120,4(7)
C313-C314-C318	121,2(7)	C314-C315-C316	123,1(6)	C311-C316-C315	116,4(6)
C311-C316-C319	122,9(6)	C315-C316-C319	120,7(6)		

Liaisons hydrogène pour le composé **26**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br3	0,95	2,68	3,581	137,1
C4—H4...Br3*	0,95	2,83	3,596	161,6

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : x+1, y, z.

Données cristallographiques pour le composé **28****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₇ H ₃₀ Br ₃ N ₂ Ni P
Masse molaire	711,94
Forme, couleur	Prisme bleu-vert
Taille, mm	0,23 x 0,13 x 0,11
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P b c a
a, Å	13,2103(8)
b, Å	14,6501(9)
c, Å	30,0552(17)
α, °	90,0
β, °	90,0
γ, °	90,0
V, Å ³	5816,6(6)
Z	8
F(000)	2832
ρ (calc.), g, cm ⁻³	1,626
μ (Mokα), mm ⁻¹	4,862

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,66/image
Domaine en θ, °	2,86 < θ < 23,25
Nb. de réflexions mesurées	32586
Nb. de réflexions indépendantes	4176
Facteur de fusion, R(int)	0,1041
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	3429

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,1019, 0,1407
R / wR2(toutes les données)	0,1290, 0,1524
(Δ/σ) _{max}	0,044
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,468 / 0,716
GOF	1,236
Nb. de paramètres variables	311

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **28**.

Br1-Ni1	2,3723(18)	Br2-Ni1	2,3774(19)
Br3-Ni1	2,3518(19)	Ni1-P1	2,330(3)
P1-C121	1,824(12)	P1-C111	1,829(11)
P1-C13	1,832(13)	N2-C1	1,313(12)
N2-C2	1,362(14)	N2-C211	1,448(13)
C121-C122	1,358(18)	C121-C126	1,377(17)
C215-C216	1,358(15)	C215-C214	1,382(16)
N1-C1	1,327(12)	N1-C3	1,365(14)
N1-C11	1,476(13)	C11-C12	1,534(16)
C216-C211	1,384(14)	C216-C219	1,505(14)
C111-C116	1,360(14)	C111-C112	1,371(15)
C124-C123	1,33(3)	C124-C125	1,36(3)
C212-C213	1,386(16)	C212-C211	1,388(14)
C212-C217	1,502(16)	C214-C213	1,358(17)
C214-C218	1,507(17)	C2-C3	1,326(16)
C116-C115	1,390(17)	C12-C13	1,409(16)
C114-C113	1,33(2)	C114-C115	1,381(19)
C125-C126	1,39(2)	C122-C123	1,38(2)
C112-C113	1,369(17)		

P1-Ni1-Br3	110,73(10)	P1-Ni1-Br1	100,52(10)	Br3-Ni1-Br1	112,77(8)
P1-Ni1-Br2	105,26(9)	Br3-Ni1-Br2	119,57(8)	Br1-Ni1-Br2	106,07(8)
C121-P1-C111	104,2(5)	C121-P1-C13	100,1(7)	C111-P1-C13	106,7(5)
C121-P1-Ni1	113,4(4)	C111-P1-Ni1	115,4(4)	C13-P1-Ni1	115,3(5)
C1-N2-C2	108,7(10)	C1-N2-C211	127,2(9)	C2-N2-C211	124,0(10)
C122-C121-C126	119,4(14)	C122-C121-P1	117,2(10)	C126-C121-P1	123,4(12)
C216-C215-C214	122,6(12)	C1-N1-C3	107,7(10)	C1-N1-C11	124,6(10)
C3-N1-C11	127,6(11)	N1-C11-C12	112,2(9)	N2-C1-N1	108,7(10)
C215-C216-C211	117,7(10)	C215-C216-C219	120,4(11)	C211-C216-C219	121,9(11)
C116-C111-C112	119,8(11)	C116-C111-P1	121,9(10)	C112-C111-P1	118,3(9)
C123-C124-C125	116(2)	C213-C212-C211	116,8(11)	C213-C212-C217	121,7(12)
C211-C212-C217	121,4(12)	C213-C214-C215	118,0(12)	C213-C214-C218	122,2(13)
C215-C214-C218	119,7(14)	C3-C2-N2	107,1(11)	C216-C211-C212	122,2(11)
C216-C211-N2	118,5(10)	C212-C211-N2	119,2(10)	C111-C116-C115	118,7(12)
C13-C12-C11	115,7(12)	C12-C13-P1	119,0(11)	C113-C114-C115	117,4(14)
C124-C125-C126	122(2)	C214-C213-C212	122,6(12)	C114-C115-C116	121,8(13)
C2-C3-N1	107,8(11)	C121-C122-C123	118,4(18)	C113-C112-C111	119,7(14)
C121-C126-C125	119,1(17)	C114-C113-C112	122,7(16)	C124-C123-C122	125(2)

Liaisons hydrogène pour le composé 28.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br1	0,93	2,76	3,566(11)	146,0
C3—H3...Br1*	0,93	2,92	3,707(13)	143,5

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : x+1, y, z.

Données cristallographiques pour le composé **29****Paramètres cristallins**

formule	C ₁₈ H ₂₆ Br N ₂ Ni _{0,50} S
Masse molaire	411,73
Forme, couleur	parallélépipède orange
Taille, mm	0,55 x 0,48 x 0,22
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a, Å	8,9020(7)
b, Å	10,3840(7)
c, Å	11,5280(8)
α, °	90,735(5)
β, °	74,082(7)
γ, °	71,089(7)
V, Å ³	963,38(12)
Z	2
F(000)	426
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,419
μ (Mokα), mm ⁻¹	2,715

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	3,53 < θ < 32,07
Nb. de réflexions mesurées	10139
Nb. de réflexions indépendantes	6091
Facteur de fusion, R(int)	0,0234
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	4861

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0326, 0,0814
R / wR2(toutes les données)	0,0425, 0,0859
(Δ/σ) _{max}	0,015
Δρ _{min} /Δρ _{max} e.Å ⁻³	-1,507 / 1,147
GOF	1,095
Nb. de paramètres variables	211

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **29**.

C1-N2	1,354(2)	C1-N1	1,359(2)
C1-Ni1	1,9186(17)	C3-C4	1,348(3)
C3-N1	1,395(2)	C4-N2	1,385(2)
C21-N2	1,471(2)	C21-C22	1,521(3)
C22-S1	1,819(2)	C23-C212	1,531(3)
C23-C211	1,531(3)	C23-C213	1,534(3)
C23-S1	1,845(2)	C111-C112	1,396(3)
C111-C116	1,403(2)	C111-N1	1,448(2)
C112-C113	1,402(3)	C112-C117	1,512(3)
C113-C114	1,394(3)	C114-C115	1,384(3)
C114-C118	1,517(3)	C115-C116	1,406(3)
C116-C119	1,497(3)	Ni1-C1	1,9186(17)
Ni1-Br1	2,3402(3)	Ni1-Br1	2,3402(2)
<hr/>			
N2-C1-N1	104,68(14)	N2-C1-Ni1	124,26(12)
N1-C1-Ni1	131,06(12)	C4-C3-N1	106,38(16)
C3-C4-N2	107,06(16)	N2-C21-C22	112,42(15)
C21-C22-S1	113,88(14)	C212-C23-C211	110,09(19)
C212-C23-C213	109,73(19)	C211-C23-C213	111,38(18)
C212-C23-S1	104,05(15)	C211-C23-S1	111,13(14)
C213-C23-S1	110,22(14)	C112-C111-C116	122,56(16)
C112-C111-N1	119,01(15)	C116-C111-N1	118,41(15)
C111-C112-C113	117,52(16)	C111-C112-C117	122,62(16)
C113-C112-C117	119,86(17)	C114-C113-C112	121,56(17)
C115-C114-C113	119,03(16)	C115-C114-C118	121,17(18)
C113-C114-C118	119,76(18)	C114-C115-C116	121,79(17)
C111-C116-C115	117,15(16)	C111-C116-C119	121,89(16)
C115-C116-C119	120,91(17)	C22-S1-C23	103,43(9)
C1-Ni1-C1	180,00(9)	C1-Ni1-Br1	90,52(5)
C1-Ni1-Br1	89,48(5)	C1-Ni1-Br1	89,48(5)
C1-Ni1-Br1	90,52(5)	Br1-Ni1-Br1	180,000(10)
C1-N1-C3	110,83(14)	C1-N1-C111	124,79(14)
C3-N1-C111	124,27(15)	C1-N2-C4	111,06(15)
C1-N2-C21	122,76(15)	C4-N2-C21	126,02(15)

Données cristallographiques pour le composé **33****Paramètres cristallins**

formule	C ₁₉ H ₂₉ Br ₃ N ₂ Pd S
Masse molaire	663,63
Forme, couleur	aiguille orange
Taille, mm	0,68 x 0,14 x 0,14
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P c a b
a, Å	12,852(2)
b, Å	18,259(4)
c, Å	19,981(3)
α, °	90,0
β, °	90,0
γ, °	90,0
V, Å ³	4689,0(14)
Z	8
F(000)	2592
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,880
μ (Mokα), mm ⁻¹	6,000

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	3,33 < θ < 25,03
Nb. de réflexions mesurées	23981
Nb. de réflexions indépendantes	4134
Facteur de fusion, R(int)	0,1728
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2409

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,1342, 0,3348
R / wR2(toutes les données)	0,1734, 0,3728
(Δ/σ) _{max}	0,045
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-2,165 / 7,763
GOF	1,226
Nb. de paramètres variables	241

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **33**.

C1-N2	1,32(2)	C1-N1	1,33(2)
C2-C3	1,36(3)	C2-N1	1,39(2)
C3-N2	1,37(2)	C11-N1	1,463(19)
C11-C12	1,53(2)	C12-C13	1,51(2)
C13-S1	1,785(16)	C14-C141	1,46(3)
C14-C142	1,48(2)	C14-C143	1,57(3)
C14-S1	1,884(17)	C211-C212	1,37(2)
C211-C216	1,38(2)	C211-N2	1,52(2)
C212-C213	1,35(2)	C212-C217	1,55(2)
C213-C214	1,31(3)	C214-C215	1,37(3)
C214-C218	1,52(3)	C215-C216	1,40(2)
C216-C219	1,50(2)	S1-Pd1	2,315(4)
Br1-Pd1	2,435(2)	Br2-Pd1	2,440(2)
Br3-Pd1	2,439(2)		
N2-C1-N1	107,8(17)	C3-C2-N1	106,9(16)
C2-C3-N2	106,1(16)	N1-C11-C12	111,9(13)
C13-C12-C11	114,2(12)	C12-C13-S1	111,4(10)
C141-C14-C142	110,1(17)	C141-C14-C143	112,8(17)
C142-C14-C143	109,2(16)	C141-C14-S1	107,4(12)
C142-C14-S1	112,4(12)	C143-C14-S1	104,8(12)
C212-C211-C216	125,2(17)	C212-C211-N2	119,4(15)
C216-C211-N2	115,4(14)	C213-C212-C211	115,1(17)
C213-C212-C217	122,7(16)	C211-C212-C217	121,9(16)
C214-C213-C212	125,2(18)	C213-C214-C215	118,6(18)
C213-C214-C218	122,5(19)	C215-C214-C218	119(2)
C214-C215-C216	121(2)	C211-C216-C215	114,2(16)
C211-C216-C219	124,9(16)	C215-C216-C219	120,4(17)
C1-N1-C2	108,7(14)	C1-N1-C11	126,3(15)
C2-N1-C11	125,0(14)	C1-N2-C3	110,5(15)
C1-N2-C211	122,9(15)	C3-N2-C211	126,6(14)
C13-S1-C14	102,0(7)	C13-S1-Pd1	110,1(6)
C14-S1-Pd1	108,7(6)	S1-Pd1-Br1	95,85(12)
S1-Pd1-Br3	85,43(12)	Br1-Pd1-Br3	178,57(9)
S1-Pd1-Br2	176,00(12)	Br1-Pd1-Br2	87,65(9)
Br3-Pd1-Br2	91,10(9)		

Données cristallographiques pour le composé **35****Paramètres cristallins**

formule	C ₃₆ H ₄₄ Br ₄ N ₄ O Pd ₂ S ₂
Masse molaire	1145,31
Forme, couleur	Plaquette jaune
Taille, mm	0,25 x 0,226 x 0,048
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	12,3466(3)
b, Å	11,3925(3)
c, Å	29,6357(7)
α, °	90,0
β, °	92,977(2)
γ, °	90,0
V, Å ³	4162,89(18)
Z	4
F(000)	2240
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,827
μ (Mokα), mm ⁻¹	4,837

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,50/image
Domaine en θ, °	2,73 < θ < 30,03
Nb. de réflexions mesurées	40969
Nb. de réflexions indépendantes	12107
Facteur de fusion, R(int)	0,0473
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	7369

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0313, 0,0648
R / wR2(toutes les données)	0,0713, 0,0925
(Δ/σ) _{max}	0,014
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,902 / 0,892
GOF	1,020
Nb. de paramètres variables	450

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **35**.

Pd1-C1	1,990(4)	Pd1-S1	2,3731(9)	Pd1-Br11	2,4088(5)
Pd1-Br12	2,4395(5)	Pd2-C2	1,983(4)	Pd2-S2	2,3622(9)
Pd2-Br22	2,4046(5)	Pd2-Br21	2,4333(5)	S1-C111	1,796(4)
S1-C113	1,809(4)	S2-C213	1,810(4)	S2-C211	1,826(4)
N11-C1	1,346(5)	N11-C11	1,382(5)	N11-C214	1,450(5)
N12-C1	1,355(5)	N12-C12	1,397(4)	N12-C121	1,441(5)
N21-C2	1,350(5)	N21-C21	1,378(5)	N21-C114	1,463(5)
N22-C2	1,354(5)	N22-C22	1,391(5)	N22-C221	1,449(5)
C11-C12	1,324(6)	C21-C22	1,335(6)	C111-C112	1,519(5)
C113-C114	1,522(6)	C121-C122	1,386(5)	C121-C126	1,390(6)
C122-C123	1,390(6)	C122-C127	1,505(6)	C123-C124	1,378(6)
C124-C125	1,387(6)	C124-C128	1,480(6)	C125-C126	1,378(6)
C126-C129	1,495(6)	C211-C212	1,505(5)	C213-C214	1,512(5)
C221-C226	1,384(6)	C221-C222	1,387(6)	C222-C223	1,396(6)
C222-C227	1,495(6)	C223-C224	1,359(6)	C224-C225	1,379(7)
C224-C228	1,491(6)	C225-C226	1,380(6)	C226-C229	1,505(6)
O100-C101	1,424(7)	O100-C103	1,471(9)	C101-C102	1,472(8)
C102-C104	1,500(9)	C103-C104	1,479(10)		
C1-Pd1-S1	173,10(12)	C1-Pd1-Br11	89,73(11)	S1-Pd1-Br11	95,32(3)
C1-Pd1-Br12	88,60(11)	S1-Pd1-Br12	86,40(3)	Br11-Pd1-Br12	178,21(2)
C2-Pd2-S2	177,58(11)	C2-Pd2-Br22	90,78(11)	S2-Pd2-Br22	87,04(3)
C2-Pd2-Br21	88,94(11)	S2-Pd2-Br21	93,15(3)	Br22-Pd2-Br21	175,50(2)
C111-S1-C113	102,6(2)	C111-S1-Pd1	112,14(14)	C113-S1-Pd1	106,12(13)
C213-S2-C211	98,19(19)	C213-S2-Pd2	103,96(14)	C211-S2-Pd2	111,30(14)
C1-N11-C11	110,7(3)	C1-N11-C214	125,6(3)	C11-N11-C214	123,5(3)
C1-N12-C12	109,1(3)	C1-N12-C121	128,0(3)	C12-N12-C121	122,6(3)
C2-N21-C21	110,8(3)	C2-N21-C114	123,9(3)	C21-N21-C114	124,1(3)
C2-N22-C22	109,7(3)	C2-N22-C221	125,6(3)	C22-N22-C221	123,6(3)
N11-C1-N12	105,6(3)	N11-C1-Pd1	123,5(3)	N12-C1-Pd1	130,7(3)
N21-C2-N22	105,3(3)	N21-C2-Pd2	125,8(3)	N22-C2-Pd2	128,6(3)
C12-C11-N11	106,9(3)	C11-C12-N12	107,8(3)	C22-C21-N21	106,8(4)
C21-C22-N22	107,4(4)	C112-C111-S1	112,9(3)	C114-C113-S1	117,1(3)
N21-C114-C113	107,0(3)	C122-C121-C126	122,5(4)	C122-C121-N12	119,8(4)
C126-C121-N12	117,5(3)	C121-C122-C123	117,3(4)	C121-C122-C127	121,8(4)
C123-C122-C127	120,9(4)	C124-C123-C122	122,4(4)	C123-C124-C125	117,9(4)
C123-C124-C128	121,7(4)	C125-C124-C128	120,4(4)	C126-C125-C124	122,4(4)
C125-C126-C121	117,5(4)	C125-C126-C129	120,5(4)	C121-C126-C129	121,9(4)
C212-C211-S2	110,3(3)	C214-C213-S2	110,0(3)	N11-C214-C213	109,8(3)
C226-C221-C222	122,4(4)	C226-C221-N22	118,0(4)	C222-C221-N22	119,5(4)
C221-C222-C223	116,8(4)	C221-C222-C227	122,4(4)	C223-C222-C227	120,9(4)
C224-C223-C222	122,7(4)	C223-C224-C225	118,4(4)	C223-C224-C228	121,5(5)
C225-C224-C228	120,2(4)	C224-C225-C226	122,1(4)	C225-C226-C221	117,6(4)
C225-C226-C229	120,9(4)	C221-C226-C229	121,5(4)	C101-O100-C103	109,4(5)
O100-C101-C102	104,9(5)	C101-C102-C104	106,4(5)	O100-C103-C104	107,1(6)
C103-C104-C102	102,3(6)				

Données cristallographiques pour le composé **36****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₆ H ₂₈ Br ₃ N ₂ P Pd
Masse molaire	745,60
Forme, couleur	Plaquette jaune-orangée
Taille, mm	0,51 x 0,14 x 0,137
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a, Å	11,4256(11)
b, Å	16,0567(11)
c, Å	15,0522(12)
α, °	90,0
β, °	95,926(7)
γ, °	90,0
V, Å ³	2746,7(4)
Z	4
F(000)	1456
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,803
μ (Mokα), mm ⁻¹	5,115

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	3,31 < θ < 32,16
Nb. de réflexions mesurées	27180
Nb. de réflexions indépendantes	9104
Facteur de fusion, R(int)	0,0504
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	5262

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0461, 0,1010
R / wR2(toutes les données)	0,0876, 0,1130
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-1,112 / 1,471
GOF	0,915
Nb. de paramètres variables	301

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **36**.

Pd1-P1	2,2588(10)	Pd1-Br1	2,4193(6)
Pd1-Br3	2,4459(5)	Pd1-Br2	2,4941(6)
P1-C111	1,817(4)	P1-C121	1,825(4)
P1-C11	1,829(4)	N1-C1	1,327(5)
N1-C2	1,381(5)	N1-C12	1,472(5)
N2-C1	1,319(5)	N2-C3	1,386(5)
N2-C211	1,443(5)	C2-C3	1,317(6)
C11-C12	1,512(5)	C111-C116	1,398(5)
C111-C112	1,398(5)	C112-C113	1,378(6)
C113-C114	1,383(6)	C114-C115	1,367(6)
C115-C116	1,388(6)	C121-C126	1,381(6)
C121-C122	1,408(5)	C122-C123	1,380(6)
C123-C124	1,380(7)	C124-C125	1,377(6)
C125-C126	1,391(6)	C211-C212	1,407(6)
C211-C216	1,407(6)	C212-C213	1,370(6)
C212-C217	1,499(6)	C213-C214	1,385(6)
C214-C215	1,400(6)	C214-C218	1,503(6)
C215-C216	1,386(6)	C216-C219	1,524(6)

P1-Pd1-Br1	89,40(3)	P1-Pd1-Br3	90,28(3)	Br1-Pd1-Br3	177,80(2)
P1-Pd1-Br2	173,16(3)	Br1-Pd1-Br2	89,969(19)	Br3-Pd1-Br2	90,091(19)
C111-P1-C121	106,24(18)	C111-P1-C11	102,22(18)	C121-P1-C11	103,62(18)
C111-P1-Pd1	118,59(13)	C121-P1-Pd1	108,41(13)	C11-P1-Pd1	116,38(13)
C1-N1-C2	107,6(3)	C1-N1-C12	125,7(3)	C2-N1-C12	126,7(3)
C1-N2-C3	108,0(3)	C1-N2-C211	127,1(3)	C3-N2-C211	124,8(3)
N2-C1-N1	109,1(3)	C3-C2-N1	108,0(4)	C2-C3-N2	107,3(4)
C12-C11-P1	113,9(3)	N1-C12-C11	111,0(3)	C116-C111-C112	118,7(4)
C116-C111-P1	123,0(3)	C112-C111-P1	118,3(3)	C113-C112-C111	120,2(4)
C112-C113-C114	120,7(4)	C115-C114-C113	119,4(4)	C114-C115-C116	121,2(4)
C115-C116-C111	119,7(4)	C126-C121-C122	118,7(4)	C126-C121-P1	118,8(3)
C122-C121-P1	122,4(3)	C123-C122-C121	120,2(4)	C122-C123-C124	120,2(4)
C125-C124-C123	120,4(4)	C124-C125-C126	119,8(4)	C121-C126-C125	120,8(4)
C212-C211-C216	122,6(4)	C212-C211-N2	118,8(4)	C216-C211-N2	118,5(4)
C213-C212-C211	117,5(4)	C213-C212-C217	121,1(4)	C211-C212-C217	121,4(4)
C212-C213-C214	122,5(4)	C213-C214-C215	118,5(4)	C213-C214-C218	120,7(4)
C215-C214-C218	120,8(4)	C216-C215-C214	122,1(4)	C215-C216-C211	116,8(4)
C215-C216-C219	122,0(4)	C211-C216-C219	121,1(4)		

Liaisons hydrogène pour le composé **36**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br2*	0,95	2,83	3,686	150,6
C3—H3...Br3**	0,95	2,93	3,777	149,6

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : 2-x, -y, 2-z. ** : 3/2-x, y-1/2, 3/2-z.

Données cristallographiques pour le composé **37****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₇ H ₃₀ Br ₃ N ₂ P Pd
Masse molaire	759,63
Forme, couleur	aiguille jaune
Taille, mm	0,75 x 0,125 x 0,05
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /a
a, Å	12,8628(13)
b, Å	16,4742(11)
c, Å	13,1366(12)
α, °	90,0
β, °	91,146(12)
γ, °	90,0
V, Å ³	2783,1(4)
Z	4
F(000)	1488
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,813
μ (Mokα), mm ⁻¹	5,050

Enregistrement des données

Diffractomètre	Stoe IPDS
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	70,0
Mode de balayage	φ
Temps d'exposition, mn	4,0/image
Domaine en θ, °	2,47 < θ < 25,97
Nb. de réflexions mesurées	21500
Nb. de réflexions indépendantes	5419
Facteur de fusion, R(int)	0,0897
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	3979

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0539, 0,1376
R / wR2(toutes les données)	0,0752, 0,1495
(Δ/σ) _{max}	0,014
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-1,457 / 1,563
GOF	1,004
Nb. de paramètres variables	310

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **37**.

Pd1-P1	2,2537(16)	Pd1-Br1	2,4134(8)
Pd1-Br3	2,4191(8)	Pd1-Br2	2,4974(8)
P1-C121	1,820(6)	P1-C111	1,821(6)
P1-C111	1,829(6)	N1-C1	1,317(8)
N1-C2	1,378(8)	N1-C13	1,481(8)
N2-C1	1,328(8)	N2-C3	1,380(8)
N2-C211	1,448(8)	C2-C3	1,353(10)
C11-C12	1,529(8)	C12-C13	1,528(9)
C111-C116	1,378(9)	C111-C112	1,378(10)
C112-C113	1,382(10)	C113-C114	1,370(11)
C114-C115	1,388(12)	C115-C116	1,374(10)
C121-C122	1,392(9)	C121-C126	1,392(9)
C122-C123	1,386(9)	C123-C124	1,384(11)
C124-C125	1,360(11)	C125-C126	1,396(10)
C211-C212	1,377(9)	C211-C216	1,404(9)
C212-C213	1,368(9)	C212-C217	1,522(9)
C213-C214	1,405(9)	C214-C215	1,384(10)
C214-C218	1,483(10)	C215-C216	1,396(9)
C216-C219	1,487(9)		

P1-Pd1-Br1	93,36(5)	P1-Pd1-Br3	88,61(5)	Br1-Pd1-Br3	177,52(3)
P1-Pd1-Br2	174,44(5)	Br1-Pd1-Br2	88,39(3)	Br3-Pd1-Br2	89,79(3)
C121-P1-C111	103,5(3)	C121-P1-C111	106,9(3)	C111-P1-C111	104,4(3)
C121-P1-Pd1	109,9(2)	C11-P1-Pd1	117,6(2)	C111-P1-Pd1	113,6(2)
C1-N1-C2	110,0(5)	C1-N1-C13	126,7(5)	C2-N1-C13	123,3(5)
C1-N2-C3	108,6(5)	C1-N2-C211	126,0(5)	C3-N2-C211	125,3(5)
N1-C1-N2	108,1(5)	C3-C2-N1	105,9(6)	C2-C3-N2	107,3(6)
C12-C11-P1	113,5(4)	C13-C12-C11	112,1(5)	N1-C13-C12	111,7(5)
C116-C111-C112	119,8(6)	C116-C111-P1	122,0(5)	C112-C111-P1	118,2(5)
C111-C112-C113	119,9(7)	C114-C113-C112	120,1(7)	C113-C114-C115	120,1(7)
C116-C115-C114	119,5(7)	C115-C116-C111	120,5(7)	C122-C121-C126	118,2(6)
C122-C121-P1	120,6(5)	C126-C121-P1	121,1(5)	C123-C122-C121	120,7(6)
C124-C123-C122	119,9(7)	C125-C124-C123	120,3(7)	C124-C125-C126	120,2(7)
C121-C126-C125	120,6(7)	C212-C211-C216	122,0(6)	C212-C211-N2	120,0(5)
C216-C211-N2	117,9(5)	C213-C212-C211	118,9(6)	C213-C212-C217	119,6(6)
C211-C212-C217	121,5(6)	C212-C213-C214	122,0(6)	C215-C214-C213	117,7(6)
C215-C214-C218	120,7(6)	C213-C214-C218	121,5(7)	C214-C215-C216	122,1(6)
C215-C216-C211	117,2(6)	C215-C216-C219	119,6(6)	C211-C216-C219	123,1(6)

Liaisons hydrogène pour le composé **37**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
C1—H1...Br2*	0,95	2,74	3,601	158,1
C2—H2...Br3**	0,95	2,74	3,611	152,8

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur. Opération de symétrie : * : 1/2+x, 1/2-y, z. ** : -x, -y, 1-z.

Données cristallographiques pour le composé 47

Paramètres cristallins

formule	C ₂₇ H ₃₉ Cl ₃ N ₂ Rh S, B F ₄
Masse molaire	719,73
Forme, couleur	Parallélépipède jaune
Taille, mm	0,47 x 0,25 x 0,22
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a, Å	10,2687(4)
b, Å	10,7446(4)
c, Å	14,7933(5)
α, °	91,617(3),
β, °	104,222(3)
γ, °	91,764(3)
V, Å ³	1580,34(10)
Z	2
F(000)	736
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,513
μ (Mokα), mm ⁻¹	0,904

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	70,0
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,66/image
Domaine en θ, °	2,77 < θ < 26,37
Nb. de réflexions mesurées	12128
Nb. de réflexions indépendantes	6462
Facteur de fusion, R(int)	0,0333
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	5595

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0443, 0,1202
R / wR2(toutes les données)	0,0542, 0,1352
(Δ/σ) _{max}	0,012
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-1,089 / 1,355
GOF	1,083
Nb. de paramètres variables	360

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé 47.

Rh1-C1	2,032(4)	Rh1-C11	2,145(4)
Rh1-C12	2,175(4)	Rh1-C15	2,199(4)
Rh1-C16	2,222(4)	Rh1-S1	2,4076(10)
S1-C5	1,827(4)	S1-C6	1,863(4)
N1-C1	1,351(5)	N1-C3	1,382(5)
N1-C4	1,467(5)	N2-C1	1,366(5)
N2-C2	1,389(5)	N2-C21	1,438(5)
C2-C3	1,337(6)	C4-C5	1,512(6)
C6-C613	1,522(6)	C6-C611	1,529(6)
C6-C612	1,529(6)	C11-C12	1,386(6)
C11-C18	1,504(6)	C12-C13	1,531(6)
C13-C14	1,532(6)	C14-C15	1,512(6)
C15-C16	1,374(6)	C16-C17	1,507(6)
C17-C18	1,538(6)	C21-C26	1,394(5)
C21-C22	1,401(5)	C22-C23	1,389(5)
C22-C221	1,497(6)	C23-C24	1,388(6)
C24-C25	1,387(5)	C24-C241	1,509(6)
C25-C26	1,389(5)	C26-C261	1,508(5)
B1-F14	1,211(7)	B1-F12	1,275(8)
B1-F13	1,306(7)	B1-F11	1,377(7)
C10-C113	1,740(6)	C10-C112	1,745(6)
C10-C111	1,754(6)		

C1-Rh1-C11	92,11(15)	C1-Rh1-C12	98,32(15)	C11-Rh1-C12	37,42(16)
C1-Rh1-C15	164,38(15)	C11-Rh1-C15	96,54(15)	C12-Rh1-C15	81,08(15)
C1-Rh1-C16	159,14(15)	C11-Rh1-C16	81,06(15)	C12-Rh1-C16	88,22(14)
C15-Rh1-C16	36,22(15)	C1-Rh1-S1	88,93(11)	C11-Rh1-S1	147,87(12)
C12-Rh1-S1	171,23(11)	C15-Rh1-S1	90,60(11)	C16-Rh1-S1	86,66(11)
C5-S1-C6	103,0(2)	C5-S1-Rh1	107,40(15)	C6-S1-Rh1	116,53(13)
C1-N1-C3	111,9(3)	C1-N1-C4	122,6(3)	C3-N1-C4	125,4(3)
C1-N2-C2	110,3(3)	C1-N2-C21	125,8(3)	C2-N2-C21	122,3(3)
N1-C1-N2	104,0(3)	N1-C1-Rh1	121,9(3)	N2-C1-Rh1	133,5(3)
C2-C3-N1	106,2(4)	C2-C3-N2	107,5(4)	N1-C4-C5	112,8(3)
C4-C5-S1	113,0(3)	C613-C6-C611	111,7(4)	C613-C6-C612	110,8(4)
C611-C6-C612	110,1(4)	C613-C6-S1	112,1(3)	C611-C6-S1	107,1(3)
C612-C6-S1	104,8(3)	C12-C11-C18	126,6(4)	C12-C11-Rh1	72,5(2)
C18-C11-Rh1	108,6(3)	C11-C12-C13	124,4(4)	C11-C12-Rh1	70,1(2)
C13-C12-Rh1	112,5(3)	C12-C13-C14	113,5(3)	C15-C14-C13	
	113,4(4)				
C16-C15-C14	125,2(4)	C16-C15-Rh1	72,8(2)	C14-C15-Rh1	109,2(3)
C15-C16-C17	123,9(4)	C15-C16-Rh1	71,0(2)	C17-C16-Rh1	111,2(3)
C16-C17-C18	111,9(3)	C11-C18-C17	113,4(3)	C26-C21-C22	122,0(3)
C26-C21-N2	117,8(3)	C22-C21-N2	120,2(3)	C23-C22-C21	117,8(4)
C23-C22-C221	120,8(3)	C21-C22-C221	121,4(4)	C24-C23-C22	121,7(4)
C25-C24-C23	118,7(4)	C25-C24-C241	120,4(4)	C23-C24-C241	120,8(4)
C24-C25-C26	121,8(4)	C25-C26-C21	117,9(3)	C25-C26-C261	119,3(4)
C21-C26-C261	122,7(4)	F14-B1-F12	113,8(10)	F14-B1-F13	117,0(8)
F12-B1-F13	94,8(8)	F14-B1-F11	115,3(7)	F12-B1-F11	102,5(6)
F13-B1-F11	110,6(5)	C113-C10-C112	110,0(4)	C113-C10-C111	110,4(3)
C112-C10-C111	110,0(3)				

Données cristallographiques pour le composé 48

Paramètres cristallins

formule	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ Rh S, B F ₄
Masse molaire	572,31
Forme, couleur	Parallélépipède jaune
Taille, mm	0,37 x 0,175 x 0,145
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P c a 2 ₁
a, Å	13,1631(5)
b, Å	13,7452(5)
c, Å	14,1570(6)
α, °	90,0
β, °	90,0
γ, °	90,0
V, Å ³	2561,42(17)
Z	4
F(000)	1176
ρ (calc.), g,cm ⁻³	1,484
μ (Mokα), mm ⁻¹	0,792

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	2,58 < θ < 26,37
Nb. de réflexions mesurées	19141
Nb. de réflexions indépendantes	3831
Facteur de fusion, R(int)	0,0574
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2649

Affinement

R / wR2 (I>2σ(I))	0,0429, 0,1017
R / wR2 (toutes les données)	0,0690, 0,1191
Structure absolue (Flack) ⁸	0,54(5)
(Δ/σ) _{max}	0,017
Δρ _{min} /Δρ _{max} e,Å ⁻³	-0,792 / 0,871
GOF	0,994
Nb. de paramètres variables	302

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé 48.

C1-N1	1,360(9)	C1-N2	1,365(9)
C1-Rh1	2,042(7)	C2-C3	1,304(10)
C2-N2	1,381(9)	C3-N1	1,383(9)
C4-N1	1,467(8)	C4-C5	1,534(13)
C5-S1	1,806(9)	C6-C7	1,490(12)
C6-S1	1,808(8)	C11-C12	1,398(14)
C11-C18	1,476(14)	C11-Rh1	2,149(6)
C12-C13	1,502(13)	C12-Rh1	2,148(8)
C13-C14	1,506(10)	C14-C15	1,526(15)
C15-C16	1,318(14)	C15-Rh1	2,175(6)
C16-C17	1,535(12)	C16-Rh1	2,228(8)
C17-C18	1,523(12)	C211-C216	1,369(10)
C211-N2	1,410(8)	C211-C212	1,422(13)
C212-C213	1,362(11)	C212-C217	1,481(11)
C213-C214	1,401(13)	C214-C215	1,312(15)
C214-C228	1,533(13)	C215-C216	1,392(11)
C216-C219	1,517(12)	B1-F13	1,225(13)
B1-F14	1,256(13)	B1-F12	1,274(14)
B1-F11	1,314(12)	S1-Rh1	2,351(2)

C12-C11-C18	127,0(7)	C12-C11-Rh1	71,0(4)	C18-C11-Rh1	109,8(5)
C11-C12-C13	123,4(9)	C11-C12-Rh1	71,1(4)	C13-C12-Rh1	111,3(5)
C12-C13-C14	113,6(9)	C13-C14-C15	113,0(8)	C16-C15-C14	128,0(8)
C16-C15-Rh1	74,8(5)	C14-C15-Rh1	105,5(6)	C15-C16-C17	127,4(10)
C15-C16-Rh1	70,4(5)	C17-C16-Rh1	111,1(6)	C18-C17-C16	112,0(8)
C11-C18-C17	116,3(8)	N1-C1-N2	104,1(6)	N1-C1-Rh1	119,4(5)
N2-C1-Rh1	135,5(5)	C3-C2-N2	108,7(7)	C2-C3-N1	106,9(7)
C216-C211-N2	122,1(9)	C216-C211-C212	120,1(7)	N2-C211-C212	117,8(7)
C213-C212-C211	118,7(7)	C213-C212-C217	119,7(8)	C211-C212-C217	121,6(7)
C212-C213-C214	120,4(8)	C215-C214-C213	119,5(8)	C215-C214-C218	120,9(9)
C213-C214-C218	119,6(10)	C214-C215-C216	123,1(9)	C211-C216-C215	118,1(8)
C211-C216-C219	119,7(8)	C215-C216-C219	122,2(8)	N1-C4-C5	109,3(7)
C4-C5-S1	111,5(5)	C7-C6-S1	111,2(6)	C1-N2-C2	109,6(6)
C1-N2-C211	125,4(6)	C2-N2-C211	124,8(6)	C1-N1-C3	110,7(6)
C1-N1-C4	122,7(6)	C3-N1-C4	126,3(6)	C5-S1-C6	100,1(4)
C5-S1-Rh1	107,4(3)	C6-S1-Rh1	118,0(3)	C1-Rh1-C11	96,9(3)
C1-Rh1-C12	96,1(3)	C11-Rh1-C12	38,0(4)	C1-Rh1-C15	155,9(4)
C11-Rh1-C15	96,2(3)	C12-Rh1-C15	82,2(3)	C1-Rh1-C16	168,8(4)
C11-Rh1-C16	80,9(3)	C12-Rh1-C16	88,9(3)	C15-Rh1-C16	34,8(4)
C1-Rh1-S1	82,5(2)	C11-Rh1-S1	152,7(3)	C12-Rh1-S1	169,2(3)
C15-Rh1-S1	94,7(2)	C16-Rh1-S1	94,4(2)	F13-B1-F14	107,6(12)
F13-B1-F12	95,8(16)	F14-B1-F12	111,2(11)	F13-B1-F11	112,0(11)
F14-B1-F11	118,4(11)	F12-B1-F11	109,5(11)		

Données cristallographiques pour le composé **49****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ Rh S, B F ₄
Masse molaire	568,28
Forme, couleur	Plaquette jaune
Taille, mm	0,42 x 0,39 x 0,03
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	16,8834(12)
b, Å	10,0573(7)
c, Å	17,9708(13)
α, °	90,0
β, °	90,425(6)
γ, °	90,0
V, Å ³	3051,4(4)
Z	4
F(000)	1160
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,237
μ (Mokα), mm ⁻¹	0,664

Enregistrement des données

Diffractomètre	Oxford-Diffraction XCALIBUR
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	180,0(2)
Distance du détecteur, mm	48,9
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	1,0 /image
Domaine en θ, °	2,58 < θ < 26,37
Nb. de réflexions mesurées	22072
Nb. de réflexions indépendantes	6241
Facteur de fusion, R(int)	0,0844
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	3754

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0627, 0,1545
R / wR2(toutes les données)	0,1104, 0,1866
(Δ/σ) _{max}	0,024
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,969 / 1,087
GOF	0,969
Nb. de paramètres variables	350

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **49**.

Rh1-C1	2,020(5)	Rh1-C11	2,127(6)
Rh1-C12	2,150(6)	Rh1-C15	2,191(6)
Rh1-C16	2,212(7)	Rh1-S1	2,3940(18)
S1-C5	1,791(8)	S1-C6	1,848(9)
N1-C1	1,341(7)	N1-C3	1,371(8)
N1-C4	1,451(8)	N2-C1	1,356(7)
N2-C2	1,385(7)	N2-C21	1,443(7)
C2-C3	1,309(9)	C4-C5	1,508(10)
C11-C12	1,392(9)	C11-C18	1,476(9)
C12-C13	1,503(9)	C13-C14	1,476(11)
C14-C15	1,474(11)	C15-C16	1,375(10)
C16-C17	1,484(11)	C17-C18	1,475(11)
C21-C26	1,368(8)	C21-C22	1,405(8)
C22-C23	1,370(9)	C22-C221	1,493(9)
C23-C24	1,385(11)	C24-C25	1,357(11)
C25-C26	1,415(9)	C26-C261	1,510(10)
C6-C612	1,506(14)	C6-C613	1,516(14)
C6-C611	1,544(12)	C221-C223	1,521(10)
C221-C222	1,538(10)	C261-C262	1,521(10)
C261-C263	1,521(10)	B1-F14	1,250(12)
B1-F12	1,280(11)	B1-F13	1,304(12)
B1-F11	1,303(12)		

C1-Rh1-C11	91,4(2)	C1-Rh1-C12	96,5(2)	C11-Rh1-C12	38,0(2)
C1-Rh1-C15	164,8(3)	C11-Rh1-C15	95,3(3)	C12-Rh1-C15	80,7(3)
C1-Rh1-C16	158,8(3)	C11-Rh1-C16	79,6(3)	C12-Rh1-C16	88,2(3)
C15-Rh1-C16	36,4(3)	C1-Rh1-S1	89,94(16)	C11-Rh1-S1	145,77(18)
C12-Rh1-S1	172,69(17)	C15-Rh1-S1	92,2(2)	C16-Rh1-S1	87,1(2)
C5-S1-C6	103,5(4)	C5-S1-Rh1	107,0(2)	C111-S1-Rh1	117,3(3)
C1-N1-C3	111,0(5)	C1-N1-C4	123,2(5)	C3-N1-C4	125,8(5)
C1-N2-C2	110,7(5)	C1-N2-C21	126,6(5)	C2-N2-C21	121,5(5)
N1-C1-N2	103,9(5)	N1-C1-Rh1	120,7(4)	N2-C1-Rh1	134,7(4)
C3-C2-N2	106,4(5)	C2-C3-N1	108,0(5)	N1-C4-C5	113,9(6)
C4-C5-S1	113,4(5)	C12-C11-C18	126,9(6)	C12-C11-Rh1	71,9(4)
C18-C11-Rh1	110,0(5)	C11-C12-C13	124,8(6)	C11-C12-Rh1	70,1(4)
C13-C12-Rh1	111,7(5)	C14-C13-C12	114,0(6)	C15-C14-C13	115,2(6)
C16-C15-C14	126,9(8)	C16-C15-Rh1	72,6(4)	C14-C15-Rh1	107,1(5)
C15-C16-C17	123,5(8)	C15-C16-Rh1	71,0(4)	C17-C16-Rh1	111,2(5)
C18-C17-C16	113,1(6)	C17-C18-C11	114,1(6)	C26-C21-C22	122,6(6)
C26-C21-N2	118,5(5)	C22-C21-N2	118,9(5)	C23-C22-C21	117,5(7)
C23-C22-C221	120,3(7)	C21-C22-C221	122,1(6)	C22-C23-C24	121,4(8)
C25-C24-C23	120,1(7)	C24-C25-C26	120,8(7)	C21-C26-C25	117,5(6)
C21-C26-C261	122,8(6)	C25-C26-C261	119,7(6)	C612-C6-C613	110,7(10)
C612-C6-C611	112,3(9)	C613-C6-C611	108,4(8)	C612-C6-S1	104,9(7)
C613-C6-S1	113,1(7)	C611-C6-S1	107,4(7)	C22-C221-C223	111,0(6)
C22-C221-C222	113,6(7)	C223-C221-C222	110,1(6)	C26-C261-C262	111,3(6)
C26-C261-C263	111,2(6)	C262-C261-C263	110,1(6)	F14-B1-F12	100,9(10)
F14-B1-F13	105,6(12)	F12-B1-F13	104,4(11)	F14-B1-F11	116,9(11)
F12-B1-F11	118,3(8)	F13-B1-F11	109,3(8)		

Données cristallographiques pour le composé **50****Paramètres cristallins**

formule	C ₄₀ H ₆₆ N ₁₂ O ₁₁ Rh ₄
Masse molaire	1302,69
Forme, couleur	Prisme orange
Taille, mm	0,28 x 0,20 x 0,12
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a, Å	16,4293(14)
b, Å	8,8025(7)
c, Å	17,2880(15)
α, °	90,0
β, °	103,974(2)
γ, °	90,0
V, Å ³	2426,2(4)
Z	2
F(000)	1316
ρ (calc.), g,cm ⁻³	1,783
μ (Mokα), mm ⁻¹	1,406

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	220(2)
Distance du détecteur, mm	49,4
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	1,53 < θ < 27,50
Nb. de réflexions mesurées	28936
Nb. de réflexions indépendantes	5575
Facteur de fusion, R(int)	0,0355
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	4502

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0273, 0,0645
R / wR2(toutes les données)	0,0315, 0,0692
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} , e,Å ⁻³	-0,633 / 1,003
GOF	0,999
Nb. de paramètres variables	332

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **50**.

Rh1-N11#1	2,002(2)	Rh1-N12#1	2,004(2)
Rh1-O11	2,079(2)	Rh1-O12	2,091(2)
Rh1-N1	2,243(2)	Rh1-Rh1#1	2,4517(4)
N1-C1	1,133(3)	C1-C2	1,465(4)
O11-C11	1,283(4)	N11-C11	1,300(4)
N11-C14	1,463(4)	N11-Rh1#1	2,002(2)
C11-C12	1,505(4)	C12-C13	1,520(5)
O12-C15	1,275(3)	N12-C15	1,300(4)
N12-C18	1,456(4)	N12-Rh1#1	2,004(2)
C15-C16	1,515(4)	C16-C17	1,524(5)
C17-C18	1,539(5)	Rh2-N22#2	2,003(3)
Rh2-N21#2	2,011(2)	Rh2-O22	2,077(2)
Rh2-O21	2,080(2)	Rh2-N2	2,241(2)
Rh2-Rh2#2	2,4540(5)	N2-C3	1,132(3)
C3-C4	1,465(4)	O21-C21	1,282(4)
N21-C21	1,290(4)	N21-C24	1,453(4)
N21-Rh2#2	2,011(2)	C21-C22	1,513(4)
C22-C23	1,527(5)	C23-C24	1,532(5)
O22-C25	1,280(4)	N22-C25	1,309(4)
N22-C28	1,462(4)	N22-Rh2#2	2,003(3)
C25-C26	1,496(4)	C26-C27	1,533(4)
C27-C28	1,530(5)	O1W-H11W	0,829(10)
O1W-H12W	0,828(10)	O2W-H21W	0,829(10)
O2W-H22W	0,827(10)		

N11#1-Rh1-N12#1	90,70(10)	N11#1-Rh1-O11	175,37(9)	N12#1-Rh1-O11	89,04(9)
N11#1-Rh1-O12	89,13(9)	N12#1-Rh1-O12	175,47(9)	O11-Rh1-O12	90,77(9)
N11#1-Rh1-N1	98,69(10)	N12#1-Rh1-N1	98,53(10)	O11-Rh1-N1	85,92(9)
O12-Rh1-N1	85,97(9)	N11#1-Rh1-Rh1#1	85,36(7)	N12#1-Rh1-Rh1#1	85,34(7)
O11-Rh1-Rh1#1	90,01(6)	O12-Rh1-Rh1#1	90,13(5)	N1-Rh1-Rh1#1	174,32(7)
C1-N1-Rh1	145,4(7)	N1-C1-C2	175,0(11)	C11-N11-C14	111,6(3)
C11-N11-Rh1#1	123,9(2)	C14-N11-Rh1#1	124,3(2)	O11-C11-N11	125,0(3)
O11-C11-C12	122,0(3)	N11-C11-C12	113,0(3)	C11-C12-C13	103,7(3)
C12-C13-C14	105,1(3)	N11-C14-C13	105,8(3)	C15-O12-Rh1	114,77(18)
C15-N12-C18	111,8(3)	C15-N12-Rh1#1	123,7(2)	C18-N12-Rh1#1	124,4(2)
O12-C15-N12	126,1(3)	O12-C15-C16	121,3(3)	N12-C15-C16	112,6(3)
C15-C16-C17	103,1(2)	C16-C17-C18	104,7(3)	N12-C18-C17	105,5(3)
N22#2-Rh2-N21#2	90,11(10)	N22#2-Rh2-O22	175,26(9)	N21#2-Rh2-O22	90,39(10)
N22#2-Rh2-O21	90,20(11)	N21#2-Rh2-O21	175,30(9)	O22-Rh2-O21	88,92(11)
N22#2-Rh2-N2	96,14(10)	N21#2-Rh2-N2	97,38(10)	O22-Rh2-N2	88,48(10)
O21-Rh2-N2	87,25(10)	N22#2-Rh2-Rh2#2	85,30(7)	N21#2-Rh2-Rh2#2	85,35(7)
O22-Rh2-Rh2#2	90,04(6)	O21-Rh2-Rh2#2	90,01(6)	N2-Rh2-Rh2#2	176,90(7)
C3-N2-Rh2	169,3(3)	N2-C3-C4	179,1(5)	C21-O21-Rh2	115,16(19)
C21-N21-C24	111,6(3)	C21-N21-Rh2#2	123,4(2)	C24-N21-Rh2#2	124,8(2)
O21-C21-N21	126,1(3)	O21-C21-C22	120,7(3)	N21-C21-C22	113,3(3)
C21-C22-C23	103,2(3)	C22-C23-C24	104,7(3)	N21-C24-C23	106,4(3)
C25-O22-Rh2	115,9(2)	C25-N22-C28	111,1(3)	C25-N22-Rh2#2	124,0(2)
C28-N22-Rh2#2	124,8(2)	O22-C25-N22	124,7(3)	O22-C25-C26	122,1(3)
N22-C25-C26	113,2(3)	C25-C26-C27	103,6(3)	C28-C27-C26	104,7(3)
N22-C28-C27	106,3(3)	H11W-O1W-H12W	106(2)	H21W-O2W-H22W	107(3)

Opération de symétrie, #1: 1-x, 1-y, 1-z ; #2: -x, 1-y, 1-z.

Angles dièdres (°) pour le composé **50**.

N11#1-Rh1-N1-C1	-132,4(18)	N12#1-Rh1-N1-C1	135,5(18)
O11-Rh1-N1-C1	47,1(18)	O12-Rh1-N1-C1	-43,9(18)
N12#1-Rh1-O11-C11	83,1(2)	O12-Rh1-O11-C11	-92,3(2)
N1-Rh1-O11-C11	-178,2(2)	Rh1#1-Rh1-O11-C11	-2,2(2)
Rh1-O11-C11-N11	4,5(4)	Rh1-O11-C11-C12	-175,2(2)
C14-N11-C11-O11	178,5(3)	Rh1#1-N11-C11-O11	-4,8(4)
C14-N11-C11-C12	-1,7(4)	Rh1#1-N11-C11-C12	175,0(2)
O11-C11-C12-C13	-173,9(3)	N11-C11-C12-C13	6,3(4)
C11-C12-C13-C14	-7,9(4)	C11-N11-C14-C13	-3,6(4)
Rh1#1-N11-C14-C13	179,7(2)	C12-C13-C14-N11	7,2(4)
N11#1-Rh1-O12-C15	-86,0(2)	O11-Rh1-O12-C15	89,4(2)
N1-Rh1-O12-C15	175,3(2)	Rh1#1-Rh1-O12-C15	-0,60(19)
Rh1-O12-C15-N12	1,7(4)	Rh1-O12-C15-C16	-177,0(2)
C18-N12-C15-O12	-177,4(3)	Rh1#1-N12-C15-O12	-2,1(4)
C18-N12-C15-C16	1,4(4)	Rh1#1-N12-C15-C16	176,69(19)
O12-C15-C16-C17	-172,8(3)	N12-C15-C16-C17	8,4(3)
C15-C16-C17-C18	-13,9(4)	C15-N12-C18-C17	-10,6(4)
Rh1#1-N12-C18-C17	174,2(2)	C16-C17-C18-N12	15,1(4)
N22#2-Rh2-N2-C3	-120,3(17)	N21#2-Rh2-N2-C3	148,8(17)
O22-Rh2-N2-C3	58,6(17)	O21-Rh2-N2-C3	-30,4(17)
N22#2-Rh2-O21-C21	-84,8(3)	O22-Rh2-O21-C21	90,5(3)
N2-Rh2-O21-C21	179,1(3)	Rh2#2-Rh2-O21-C21	0,5(2)
Rh2-O21-C21-N21	0,2(5)	Rh2-O21-C21-C22	-178,2(2)
C24-N21-C21-O21	-176,7(3)	Rh2#2-N21-C21-O21	-1,1(5)
C24-N21-C21-C22	1,8(4)	Rh2#2-N21-C21-C22	177,4(2)
O21-C21-C22-C23	-177,3(3)	N21-C21-C22-C23	4,2(4)
C21-C22-C23-C24	-7,9(4)	C21-N21-C24-C23	-7,0(4)
Rh2#2-N21-C24-C23	177,5(2)	C22-C23-C24-N21	9,1(4)
N21#2-Rh2-O22-C25	82,6(2)	O21-Rh2-O22-C25	-92,7(2)
N2-Rh2-O22-C25	180,0(2)	Rh2#2-Rh2-O22-C25	-2,7(2)
Rh2-O22-C25-N22	4,2(4)	Rh2-O22-C25-C26	-175,2(2)
C28-N22-C25-O22	-179,6(3)	Rh2#2-N22-C25-O22	-3,4(4)
C28-N22-C25-C26	-0,2(4)	Rh2#2-N22-C25-C26	176,1(2)
O22-C25-C26-C27	-173,8(3)	N22-C25-C26-C27	6,7(3)
C25-C26-C27-C28	-9,9(3)	C25-N22-C28-C27	-6,5(3)
Rh2#2-N22-C28-C27	177,3(2)	C26-C27-C28-N22	10,2(3)

Opération de symétrie, #1: 1-x, 1-y, 1-z ; #2: -x, 1-y, 1-z.

Liaisons hydrogène pour le composé **50**.

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(DHA)
O2W—H22W···O22	0,827(10)	1,97(4)	2,748(6)	155(9)
O2W—H21W···O1W#3	0,829(10)	2,25(4)	3,016(7)	153(8)
O1W—H12W···O21	0,828(10)	2,35(3)	3,084(4)	147(4)
O1W—H11W···O11	0,829(10)	2,054(12)	2,878(4)	172(5)

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur.

Opération de symétrie, #1: 1-x, 1-y, 1-z ; #2: -x, 1-y, 1-z. #3 : 1/2-x,y-1/2, 3/2-z.

Données cristallographiques pour le composé **51****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₄ H ₄₆ N ₆ O ₈ Rh ₂
Masse molaire	752,49
Forme, couleur	Prisme orange
Taille, mm	0,28 x 0,175 x 0,09
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	18,9830(19)
b, Å	18,6893(19)
c, Å	8,7736(9)
α, °	90,0
β, °	95,933(2)
γ, °	90,0
V, Å ³	3096,0(5)
Z	4
F(000)	1544
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,614
μ (Mokα), mm ⁻¹	1,119

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	220(2)
Distance du détecteur, mm	49,4
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,33/image
Domaine en θ, °	1,08 < θ < 25,00
Nb. de réflexions mesurées	30768
Nb. de réflexions indépendantes	5469
Facteur de fusion, R(int)	0,0253
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	4735

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0309, 0,0649
R / wR2(toutes les données)	0,0381, 0,0677
(Δ/σ) _{max}	0,000
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,391 / 0,952
GOF	0,993
Nb. de paramètres variables	452

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **51**.

Rh1-N1#1	2,023(3)	Rh1-N2#1	2,034(3)	Rh1-O2	2,061(2)
Rh1-O1	2,073(2)	Rh1-N5	2,254(3)	Rh1-Rh1#1	2,4187(5)
O1-C11	1,289(4)	N1-C11	1,302(5)	N1-C15	1,470(5)
N1-Rh1#1	2,023(3)	C11-C12	1,514(5)	C12-C13	1,484(6)
C13-C14	1,475(7)	C14-C15	1,499(6)	O2-C21	1,287(4)
N2-C21	1,299(4)	N2-C25	1,468(4)	N2-Rh1#1	2,034(3)
C21-C22	1,517(5)	C22-C23	1,514(6)	C23-C24	1,493(9)
C24-C25	1,526(6)	N5-C51	1,129(4)	C51-C52	1,458(5)
Rh2-N4	2,039(3)	Rh2-N3	2,044(3)	Rh2-O3#2	2,062(2)
Rh2-O4#2	2,064(2)	Rh2-N6	2,264(3)	Rh2-Rh2#2	2,4182(5)
O3-C31	1,291(4)	O3-Rh2#2	2,062(2)	N3-C31	1,299(4)
N3-C35	1,473(4)	C31-C32	1,519(5)	C32-C33	1,508(6)
C33-C34	1,501(7)	C34-C35	1,527(6)	O4-C41	1,288(4)
O4-Rh2#2	2,063(2)	N4-C41	1,300(4)	N4-C45	1,468(5)
C41-C42	1,519(4)	C42-C43	1,526(8)	C43-C44	1,521(10)
C44-C45	1,534(7)	N6-C61	1,130(4)	C61-C62	1,460(5)
C62-H62A	0,9700				

N1#1-Rh1-N2#1	88,75(12)	N1#1-Rh1-O2	88,91(11)	N2#1-Rh1-O2	175,39(10)
N1#1-Rh1-O1	174,81(11)	N2#1-Rh1-O1	94,23(11)	O2-Rh1-O1	87,80(10)
N1#1-Rh1-N5	97,24(11)	N2#1-Rh1-N5	96,40(11)	O2-Rh1-N5	87,84(10)
O1-Rh1-N5	86,65(10)	N1#1-Rh1-Rh1#1	87,89(8)	N2#1-Rh1-Rh1#1	87,08(8)
O2-Rh1-Rh1#1	88,85(7)	O1-Rh1-Rh1#1	88,03(7)	N5-Rh1-Rh1#1	173,84(8)
C11-O1-Rh1	119,3(2)	C11-N1-C15	120,8(3)	C11-N1-Rh1#1	121,5(2)
C15-N1-Rh1#1	117,7(2)	O1-C11-N1	123,0(3)	O1-C11-C12	114,7(3)
N1-C11-C12	122,3(3)	C13-C12-C11	115,0(4)	C14-C13-C12	111,0(4)
C13-C14-C15	110,5(4)	N1-C15-C14	115,0(4)	C21-O2-Rh1	118,8(2)
C21-N2-C25	120,3(3)	C21-N2-Rh1#1	121,8(2)	C25-N2-Rh1#1	117,4(2)
O2-C21-N2	123,2(3)	O2-C21-C22	113,6(3)	N2-C21-C22	123,2(3)
C23-C22-C21	115,6(4)	C24-C23-C22	108,5(6)	C23-C24-C25	109,4(6)
N2-C25-C24	113,2(4)	C51-N5-Rh1	163,8(3)	N5-C51-C52	178,7(4)
N4-Rh2-N3	87,66(11)	N4-Rh2-O3#2	93,91(11)	N3-Rh2-O3#2	175,76(10)
N4-Rh2-O4#2	175,92(10)	N3-Rh2-O4#2	91,84(10)	O3#2-Rh2-O4#2	86,31(10)
N4-Rh2-N6	97,04(11)	N3-Rh2-N6	95,27(11)	O3#2-Rh2-N6	88,46(10)
O4#2-Rh2-N6	87,03(10)	N4-Rh2-Rh2#2	87,04(8)	N3-Rh2-Rh2#2	87,59(8)
O3#2-Rh2-Rh2#2	88,56(6)	O4#2-Rh2-Rh2#2	88,89(7)	N6-Rh2-Rh2#2	175,09(8)
C31-O3-Rh2#2	119,2(2)	C31-N3-C35	121,3(3)	C31-N3-Rh2	120,8(2)
C35-N3-Rh2	117,7(2)	O3-C31-N3	123,5(3)	O3-C31-C32	113,9(3)
N3-C31-C32	122,6(3)	C33-C32-C31	112,7(4)	C34-C33-C32	110,2(4)
CC33-C34-C35	108,6(5)	N3-C35-C34	117,0(3)	C41-O4-Rh2#2	118,7(2)
C41-N4-C45	120,9(3)	C41-N4-Rh2	121,6(2)	C45-N4-Rh2	116,8(2)
O4-C41-N4	122,9(3)	O4-C41-C42	113,9(3)	N4-C41-C42	123,2(3)
C41-C42-C43	112,6(5)	C44-C43-C42	107,8(6)	C43-C44-C45	106,6(6)
CN4-C45-C44	115,5(4)	C61-N6-Rh2	165,9(3)	N6-C61-C62	177,8(4)
H11W-O1W-H12W	105(2)	H21W-O2W-H22W	107(2)	H31W-O3W-H32W	105(2)
H41W-O4W-H42W	105(2)				

Opération de symétrie: #1 : -x, 1-y, -z #2 : 1-x, 1-y, 1-z.

Angles dièdres (°) pour le composé 51.

N2#1-Rh1-O1-C11	-85,2(3)	O2-Rh1-O1-C11	90,7(2)
N5-Rh1-O1-C11	178,7(3)	Rh1#1-Rh1-O1-C11	1,8(2)
Rh1-O1-C11-N1	2,2(4)	Rh1-O1-C11-C12	-177,1(2)
C15-N1-C11-O1	173,9(4)	Rh1#1-N1-C11-O1	-6,3(5)
C15-N1-C11-C12	-6,8(5)	Rh1#1-N1-C11-C12	173,1(3)
O1-C11-C12-C13	174,2(4)	N1-C11-C12-C13	-5,2(6)
C11-C12-C13-C14	37,7(6)	C12-C13-C14-C15	-57,8(6)
C11-N1-C15-C14	-14,5(6)	Rh1#1-N1-C15-C14	165,7(3)
C13-C14-C15-N1	46,9(6)	N1#1-Rh1-O2-C21	92,3(3)
O1-Rh1-O2-C21	-83,7(3)	N5-Rh1-O2-C21	-170,4(3)
Rh1#1-Rh1-O2-C21	4,4(3)	Rh1-O2-C21-N2	-5,1(5)
Rh1-O2-C21-C22	175,4(3)	C25-N2-C21-O2	174,9(4)
Rh1#1-N2-C21-O2	2,5(5)	C25-N2-C21-C22	-5,6(6)
Rh1#1-N2-C21-C22	-178,0(3)	O2-C21-C22-C23	177,2(5)
N2-C21-C22-C23	-2,4(7)	C21-C22-C23-C24	35,7(8)
C22-C23-C24-C25	-60,5(9)	C21-N2-C25-C24	-20,7(6)
Rh1#1-N2-C25-C24	152,1(4)	C23-C24-C25-N2	54,8(8)
N1#1-Rh1-N5-C51	133,8(11)	N2#1-Rh1-N5-C51	-136,6(11)
O2-Rh1-N5-C51	45,2(11)	O1-Rh1-N5-C51	-42,7(11)
N4-Rh2-N3-C31	-82,0(3)	O4#2-Rh2-N3-C31	93,9(3)
N6-Rh2-N3-C31	-178,9(3)	Rh2#2-Rh2-N3-C31	5,1(2)
N4-Rh2-N3-C35	93,8(3)	O4#2-Rh2-N3-C35	-90,2(3)
N6-Rh2-N3-C35	-3,1(3)	Rh2#2-Rh2-N3-C35	-179,1(2)
Rh2#2-O3-C31-N3	5,2(4)	Rh2#2-O3-C31-C32	-173,5(2)
C35-N3-C31-O3	176,9(3)	Rh2-N3-C31-O3	-7,5(5)
C35-N3-C31-C32	-4,6(5)	Rh2-N3-C31-C32	171,1(2)
O3-C31-C32-C33	162,4(4)	N3-C31-C32-C33	-16,3(5)
C31-C32-C33-C34	48,8(7)	C32-C33-C34-C35	-59,6(7)
C31-N3-C35-C34	-8,1(6)	Rh2-N3-C35-C34	176,1(3)
C33-C34-C35-N3	40,1(6)	N3-Rh2-N4-C41	82,9(3)
O3#2-Rh2-N4-C41	-93,2(3)	N6-Rh2-N4-C41	177,9(3)
Rh2#2-Rh2-N4-C41	-4,8(3)	N3-Rh2-N4-C45	-88,0(3)
O3#2-Rh2-N4-C45	95,9(3)	N6-Rh2-N4-C45	7,0(3)
Rh2#2-Rh2-N4-C45	-175,7(3)	Rh2#2-O4-C41-N4	-10,9(5)
Rh2#2-O4-C41-C42	167,5(2)	C45-N4-C41-O4	-178,6(3)
Rh2-N4-C41-O4	10,8(5)	C45-N4-C41-C42	3,1(5)
Rh2-N4-C41-C42	-167,5(3)	O4-C41-C42-C43	-164,0(6)
N4-C41-C42-C43	14,4(7)	C41-C42-C43-C44	-48,5(10)
C42-C43-C44-C45	64,6(10)	C41-N4-C45-C44	15,5(6)
Rh2-N4-C45-C44	-173,6(4)	C43-C44-C45-N4	-49,4(8)
N4-Rh2-N6-C61	-146,2(12)	N3-Rh2-N6-C61	-57,9(13)
O3#2-Rh2-N6-C61	120,0(12)	O4#2-Rh2-N6-C61	33,7(12)

Opération de symétrie: #1 : -x, 1-y, -z #2 : 1-x, 1-y, 1-z.

Liaisons hydrogène pour le composé 51.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O1W—H11W...O1	0,829(10)	2,031(11)	2,858(4)	176(4)
O1W—H12W...O4W#2	0,829(10)	2,013(14)	2,822(5)	165(4)
O2W—H21W...O1W#2	0,825(10)	1,982(11)	2,803(4)	174(5)
O2W—H22W...O3	0,824(10)	2,28(2)	3,004(4)	148(4)
O3W—H31W...O2	0,827(10)	1,955(11)	2,780(3)	176(4)
O3W—H32W...O2W#3	0,829(10)	1,914(12)	2,739(4)	173(5)
O4W—H41W...O3W#2	0,829(10)	1,951(16)	2,738(4)	158(4)
O4W—H42W...O4	0,829(10)	2,035(13)	2,850(4)	168(4)

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur.

Opération de symétrie: #1 : -x, 1-y, -z. #2 : 1-x, 1-y, 1-z. #3 : 1-x, 1-y, -z.

Données cristallographiques pour le composé **52****Paramètres cristallins**

formule	C ₃₂ H ₅₂ N ₈ O ₄ Rh ₂
Masse molaire	818,64
Forme, couleur	Plaquette violette
Taille, mm	0,34 x 0,22 x 0,065
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a, Å	9,3710(8)
b, Å	15,8919(13)
c, Å	23,994(2)
α, °	90,0
β, °	97,408(2)
γ, °	90,0
V, Å ³	3543,45(5)
Z	4
F(000)	1688
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,535
μ (Mokα), mm ⁻¹	0,978
Enregistrement des données	
Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	223(2)
Distance du détecteur, mm	49.58
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,25/image
Domaine en θ, °	1,54 < θ < 28,00
Nb. de réflexions mesurées	36999
Nb. de réflexions indépendantes	8358
Facteur de fusion, R(int)	0,0682
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	6508
Affinement	
R / wR2(I>2σ(I))	0,0429, 0,0875
R / wR2(toutes les données)	0,0594, 0,0923
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,824 / 1,184
GOF	0,969
Nb. de paramètres variables	420

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **52**.

Rh1-N11	2,038(3)	Rh1-N31	2,045(3)	Rh1-O41	2,054(2)
Rh1-O21	2,059(2)	Rh1-N1	2,336(3)	Rh1-Rh2	2,4221(4)
Rh2-N21	2,040(3)	Rh2-N41	2,043(3)	Rh2-O11	2,050(2)
Rh2-O31	2,053(2)	Rh2-N2	2,343(3)	N1-C1	1,139(4)
C1-C2	1,455(5)	N2-C3	1,130(4)	C3-C4	1,455(5)
N11-C12	1,313(4)	N11-C17	1,466(4)	C12-O11	1,292(4)
C12-C13	1,515(4)	C13-C14	1,543(5)	C14-C15	1,530(6)
C15-C16	1,525(6)	C16-C17	1,524(5)	N21-C21	1,310(4)
N21-C26	1,463(4)	C21-O21	1,292(4)	C21-C22	1,509(4)
C22-C23	1,537(6)	C23-C24	1,530(6)	C24-C25	1,527(6)
C25-C26	1,530(5)	N31-C31	1,309(4)	N31-C36	1,463(4)
C31-O31	1,290(4)	C31-C32	1,516(4)	C32-C33	1,531(5)
C33-C34	1,518(6)	C34-C35	1,521(6)	C35-C36	1,525(5)
N41-C41	1,312(4)	N41-C46	1,474(4)	C41-O41	1,287(4)
C41-C42	1,513(4)	C42-C43	1,535(5)	C43-C44	1,521(5)
C44-C45	1,521(5)	C45-C46	1,531(5)	N3-C5	1,130(4)
C5-C6	1,443(5)	N4-C7	1,124(6)	C7-C8	1,452(6)
<hr/>					
N11-Rh1-N31	91,09(11)	N11-Rh1-O41	89,61(10)	N31-Rh1-O41	175,88(10)
N11-Rh1-O21	175,77(10)	N31-Rh1-O21	90,07(10)	O41-Rh1-O21	88,95(9)
N11-Rh1-N1	96,61(10)	N31-Rh1-N1	97,59(10)	O41-Rh1-N1	86,36(9)
O21-Rh1-N1	87,27(9)	N11-Rh1-Rh2	86,70(7)	N31-Rh1-Rh2	86,81(7)
O41-Rh1-Rh2	89,18(6)	O21-Rh1-Rh2	89,30(6)	N1-Rh1-Rh2	174,42(7)
N21-Rh2-N41	90,84(11)	N21-Rh2-O11	176,40(10)	N41-Rh2-O11	89,83(10)
N21-Rh2-O31	89,48(10)	N41-Rh2-O31	176,26(10)	O11-Rh2-O31	89,62(9)
N21-Rh2-N2	96,82(10)	N41-Rh2-N2	97,23(10)	O11-Rh2-N2	86,60(10)
O31-Rh2-N2	86,43(10)	N21-Rh2-Rh1	86,89(7)	N41-Rh2-Rh1	86,93(7)
O11-Rh2-Rh1	89,62(6)	O31-Rh2-Rh1	89,37(6)	N2-Rh2-Rh1	174,36(8)
C1-N1-Rh1	177,1(3)	N1-C1-C2	176,8(4)	C3-N2-Rh2	179,1(3)
N2-C3-C4	177,7(4)	C12-N11-C17	118,2(3)	C12-N11-Rh1	121,5(2)
C17-N11-Rh1	118,8(2)	O11-C12-N11	123,2(3)	O11-C12-C13	115,0(3)
N11-C12-C13	121,7(3)	C12-C13-C14	109,4(3)	C15-C14-C13	112,8(3)
C16-C15-C14	114,9(3)	C17-C16-C15	113,9(3)	N11-C17-C16	113,1(3)
C12-O11-Rh2	118,3(2)	C21-N21-C26	118,2(3)	C21-N21-Rh2	121,7(2)
C26-N21-Rh2	119,0(2)	O21-C21-N21	123,1(3)	O21-C21-C22	115,1(3)
N21-C21-C22	121,8(3)	C21-C22-C23	111,3(3)	C24-C23-C22	113,3(4)
C25-C24-C23	115,1(4)	C24-C25-C26	112,9(3)	N21-C26-C25	113,4(3)
C21-O21-Rh1	118,6(2)	C31-N31-C36	118,4(3)	C31-N31-Rh1	121,7(2)
C36-N31-Rh1	119,9(2)	O31-C31-N31	123,2(3)	O31-C31-C32	114,7(3)
N31-C31-C32	122,1(3)	C31-C32-C33	113,7(3)	C34-C33-C32	113,9(3)
C33-C34-C35	114,1(3)	C34-C35-C36	114,2(3)	N31-C36-C35	114,5(3)
C31-O31-Rh2	118,96(19)	C41-N41-C46	118,2(3)	C41-N41-Rh2	121,7(2)
C46-N41-Rh2	120,0(2)	O41-C41-N41	123,0(3)	O41-C41-C42	114,8(3)
N41-C41-C42	122,3(3)	C41-C42-C43	113,3(3)	C44-C43-C42	114,2(3)
C43-C44-C45	115,2(3)	C44-C45-C46	113,6(3)	N41-C46-C45	113,8(3)
C41-O41-Rh1	119,3(2)	N3-C5-C6	179,9(8)	N4-C7-C8	179,0(6)

Données cristallographiques pour le composé **54****Paramètres cristallins**

formule	C _{30,7} H _{35,4} BCl _{1,4} F ₄ N ₆ O ₄ Rh ₂
Masse molaire	894,71
Forme, couleur	Plaquette noire
Taille, mm	0,34 x 0,22 x 0,04
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁
a, Å	8,1512(14)
b, Å	15,890(3)
c, Å	13,803(2)
α, °	90,0
β, °	97,983(3)
γ, °	90,0
V, Å ³	1770,6(5)
Z	2
F(000)	897
ρ (calc.), g,cm ⁻³	1,678
μ (MoKα), mm ⁻¹	1,103

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	220(2)
Distance du détecteur, mm	49.39
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,38/image
Domaine en θ, °	2,56 < θ < 27,50
Nb. de réflexions mesurées	18282
Nb. de réflexions indépendantes	8029
Facteur de fusion, R(int)	0,0281
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	7058

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0351, 0,0774
R / wR2(toutes les données)	0,0418, 0,0798
Configuration absolue (Flack) ⁸	0,43(5)
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e,Å ⁻³	-0,567 / 0,867
GOF	1,001
Nb. de paramètres variables	454

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **54**.

Rh1-N3	1,973(7)	Rh1-N4	1,979(6)
Rh1-O2	2,027(5)	Rh1-O1	2,030(6)
Rh1-N5	2,248(8)	Rh1-Rh2	2,4432(4)
Rh2-N2	1,973(6)	Rh2-N1	1,994(8)
Rh2-O4	2,034(5)	Rh2-O3	2,035(5)
Rh2-N6	2,235(7)	O1-C11	1,255(9)
N1-C11	1,345(10)	N1-C14	1,445(11)
C11-C12	1,531(11)	C12-C13	1,531(12)
C13-C14	1,536(13)	O2-C21	1,292(9)
N2-C21	1,334(9)	N2-C24	1,472(10)
C21-C22	1,494(10)	C22-C23	1,563(11)
C23-C24	1,555(9)	O3-C31	1,314(10)
N3-C31	1,288(10)	N3-C34	1,495(10)
C31-C32	1,467(12)	C32-C33	1,521(13)
C33-C34	1,543(14)	O4-C41	1,285(9)
N4-C41	1,299(9)	N4-C44	1,471(10)
C41-C42	1,505(10)	C42-C43	1,486(12)
C43-C44	1,507(11)	N5-C50	1,116(10)
C50-C51	1,459(11)	C51-C52	1,381(10)
C51-C56	1,429(12)	C52-C53	1,381(13)
C53-C54	1,349(15)	C54-C55	1,384(11)
C55-C56	1,360(13)	N6-C60	1,131(11)
C60-C61	1,423(12)	C61-C62	1,365(12)
C61-C65	1,386(10)	C62-C63	1,396(11)
C63-C66	1,311(12)	C66-C64	1,424(14)
C64-C65	1,402(12)	B1-F3	1,285(12)
B1-F1	1,337(11)	B1-F2	1,384(12)
B1-F4	1,402(13)	C1-C12	1,658(12)
C1-C11	1,753(13)		

N3-Rh1-N4	92,8(2)	N3-Rh1-O2	88,9(2)
N4-Rh1-O2	174,7(2)	N3-Rh1-O1	175,2(3)
N4-Rh1-O1	88,6(2)	O2-Rh1-O1	89,3(2)
N3-Rh1-N5	94,2(3)	N4-Rh1-N5	96,2(2)
O2-Rh1-N5	88,7(2)	O1-Rh1-N5	90,2(3)
N3-Rh1-Rh2	85,9(2)	N4-Rh1-Rh2	85,60(19)
O2-Rh1-Rh2	89,49(14)	O1-Rh1-Rh2	89,66(16)
N5-Rh1-Rh2	178,22(16)	N2-Rh2-N1	91,4(3)
N2-Rh2-O4	176,4(2)	N1-Rh2-O4	89,4(3)
N2-Rh2-O3	88,7(2)	N1-Rh2-O3	176,3(3)
O4-Rh2-O3	90,2(2)	N2-Rh2-N6	93,8(2)
N1-Rh2-N6	93,8(3)	O4-Rh2-N6	89,6(2)
O3-Rh2-N6	89,9(3)	N2-Rh2-Rh1	86,15(18)
N1-Rh2-Rh1	86,4(2)	O4-Rh2-Rh1	90,41(15)
O3-Rh2-Rh1	89,94(15)	N6-Rh2-Rh1	179,82(19)
C11-O1-Rh1	117,7(5)	C11-N1-C14	111,7(8)
C11-N1-Rh2	121,0(6)	C14-N1-Rh2	126,7(6)
O1-C11-N1	124,9(8)	O1-C11-C12	123,4(8)
N1-C11-C12	111,7(8)	C13-C12-C11	103,1(7)
C12-C13-C14	105,9(6)	N1-C14-C13	106,5(7)
C21-O2-Rh1	118,4(4)	C21-N2-C24	109,8(6)
C21-N2-Rh2	123,7(5)	C24-N2-Rh2	125,8(4)
O2-C21-N2	121,8(7)	O2-C21-C22	123,6(7)
N2-C21-C22	114,6(7)	C21-C22-C23	103,0(6)
C24-C23-C22	104,0(6)	N2-C24-C23	106,4(6)
C31-O3-Rh2	115,8(5)	C31-N3-C34	110,4(8)
C31-N3-Rh1	123,9(6)	C34-N3-Rh1	125,3(6)
N3-C31-O3	124,3(8)	N3-C31-C32	114,6(9)
O3-C31-C32	121,1(9)	C31-C32-C33	103,7(8)
C32-C33-C34	104,5(6)	N3-C34-C33	104,0(8)
C41-O4-Rh2	114,9(4)	C41-N4-C44	112,2(6)
C41-N4-Rh1	122,4(5)	C44-N4-Rh1	125,3(5)
O4-C41-N4	126,5(6)	O4-C41-C42	121,5(7)
N4-C41-C42	111,9(7)	C43-C42-C41	103,7(6)
C42-C43-C44	107,7(7)	N4-C44-C43	104,3(7)
C50-N5-Rh1	177,9(6)	N5-C50-C51	178,9(9)
C52-C51-C56	119,6(8)	C52-C51-C50	123,3(8)
C56-C51-C50	117,0(7)	C53-C52-C51	118,7(8)
C54-C53-C52	121,8(8)	C53-C54-C55	119,9(9)
C56-C55-C54	120,7(9)	C55-C56-C51	118,9(8)
C60-N6-Rh2	177,4(7)	N6-C60-C61	174,9(9)
C62-C61-C65	121,1(8)	C62-C61-C60	120,4(7)
C65-C61-C60	118,4(8)	C61-C62-C63	119,5(7)
C66-C63-C62	120,8(9)	C63-C66-C64	121,6(8)
C65-C64-C66	117,9(8)	C61-C65-C64	119,1(9)
F3-B1-F1	113,8(9)	F3-B1-F2	112,1(9)
F1-B1-F2	106,2(9)	F3-B1-F4	107,5(9)
F1-B1-F4	111,7(10)	F2-B1-F4	105,2(8)
C12-C1-C11	114,4(8)		

Angles dièdres (°) pour le composé 54.

N3-Rh1-Rh2-N2	-87,6(3)	N4-Rh1-Rh2-N2	179,3(3)	O2-Rh1-Rh2-N2	1,4(2)
O1-Rh1-Rh2-N2	90,7(2)	N3-Rh1-Rh2-N1	-179,2(4)	N4-Rh1-Rh2-N1	87,7(3)
O2-Rh1-Rh2-N1	-90,2(3)	O1-Rh1-Rh2-N1	-0,9(3)	N3-Rh1-Rh2-O4	91,4(2)
N4-Rh1-Rh2-O4	-1,7(2)	O2-Rh1-Rh2-O4	-179,6(3)	O1-Rh1-Rh2-O4	-90,3(2)
N3-Rh1-Rh2-O3	1,2(2)	N4-Rh1-Rh2-O3	-92,0(2)	O2-Rh1-Rh2-O3	90,1(2)
O1-Rh1-Rh2-O3	179,4(3)	N4-Rh1-O1-C11	-81,0(6)	O2-Rh1-O1-C11	94,1(6)
N5-Rh1-O1-C11	-177,1(6)	Rh2-Rh1-O1-C11	4,6(5)	N2-Rh2-N1-C11	-88,4(7)
O4-Rh2-N1-C11	88,1(7)	N6-Rh2-N1-C11	177,7(7)	Rh1-Rh2-N1-C11	-2,3(7)
N2-Rh2-N1-C14	100,9(8)	O4-Rh2-N1-C14	-82,6(8)	N6-Rh2-N1-C14	7,0(8)
Rh1-Rh2-N1-C14	-173,0(8)	Rh1-O1-C11-N1	-8,0(11)	Rh1-O1-C11-C12	174,1(6)
C14-N1-C11-O1	179,0(8)	Rh2-N1-C11-O1	7,1(12)	C14-N1-C11-C12	-2,8(11)
Rh2-N1-C11-C12	-174,8(5)	O1-C11-C12-C13	174,1(8)	N1-C11-C12-C13	-4,1(9)
C11-C12-C13-C14	8,8(9)	C11-N1-C14-C13	8,5(11)	Rh2-N1-C14-C13	179,9(6)
C12-C13-C14-N1	-10,7(10)	N3-Rh1-O2-C21	80,4(5)	O1-Rh1-O2-C21	-95,1(5)
N5-Rh1-O2-C21	174,7(5)	Rh2-Rh1-O2-C21	-5,5(5)	N1-Rh2-N2-C21	88,6(6)
O3-Rh2-N2-C21	-87,7(6)	N6-Rh2-N2-C21	-177,5(6)	Rh1-Rh2-N2-C21	2,4(6)
N1-Rh2-N2-C24	-101,4(6)	O3-Rh2-N2-C24	82,4(6)	N6-Rh2-N2-C24	-7,4(7)
Rh1-Rh2-N2-C24	172,4(6)	Rh1-O2-C21-N2	8,7(9)	Rh1-O2-C21-C22	-174,1(6)
C24-N2-C21-O2	-178,9(7)	Rh2-N2-C21-O2	-7,5(10)	C24-N2-C21-C22	3,7(9)
Rh2-N2-C21-C22	175,1(5)	O2-C21-C22-C23	-171,5(7)	N2-C21-C22-C23	5,9(9)
C21-C22-C23-C24	-12,2(8)	C21-N2-C24-C23	-11,8(9)	Rh2-N2-C24-C23	177,0(5)
C22-C23-C24-N2	14,7(9)	N2-Rh2-O3-C31	82,7(5)	O4-Rh2-O3-C31	-93,8(5)
N6-Rh2-O3-C31	176,5(5)	Rh1-Rh2-O3-C31	-3,4(5)	N4-Rh1-N3-C31	86,3(7)
O2-Rh1-N3-C31	-88,7(7)	N5-Rh1-N3-C31	-177,3(7)	Rh2-Rh1-N3-C31	0,9(7)
N4-Rh1-N3-C34	-101,3(7)	O2-Rh1-N3-C34	83,7(7)	N5-Rh1-N3-C34	-4,9(8)
Rh2-Rh1-N3-C34	173,3(7)	C34-N3-C31-O3	-177,5(8)	Rh1-N3-C31-O3	-4,1(12)
C34-N3-C31-C32	0,2(11)	Rh1-N3-C31-C32	173,6(6)	Rh2-O3-C31-N3	5,2(10)
Rh2-O3-C31-C32	-172,3(6)	N3-C31-C32-C33	10,3(10)	O3-C31-C32-C33	-171,9(7)
C31-C32-C33-C34	-15,7(10)	C31-N3-C34-C33	-10,5(11)	Rh1-N3-C34-C33	176,3(6)
C32-C33-C34-N3	15,9(11)	N2-Rh2-O4-C41	17(4)	N1-Rh2-O4-C41	-85,3(5)
O3-Rh2-O4-C41	91,0(5)	N6-Rh2-O4-C41	-179,1(5)	Rh1-Rh2-O4-C41	1,1(5)
N3-Rh1-N4-C41	-82,7(6)	O1-Rh1-N4-C41	92,7(6)	N5-Rh1-N4-C41	-177,3(6)
Rh2-Rh1-N4-C41	2,9(6)	N3-Rh1-N4-C44	94,4(7)	O2-Rh1-N4-C44	-157(2)
O1-Rh1-N4-C44	-90,2(7)	N5-Rh1-N4-C44	-0,2(7)	Rh2-Rh1-N4-C44	-180,0(6)
Rh2-O4-C41-N4	0,9(9)	Rh2-O4-C41-C42	177,9(5)	C44-N4-C41-O4	179,4(7)
Rh1-N4-C41-O4	-3,1(10)	C44-N4-C41-C42	2,2(9)	Rh1-N4-C41-C42	179,7(5)
O4-C41-C42-C43	-177,0(7)	N4-C41-C42-C43	0,4(9)	C41-C42-C43-C44	-2,7(9)
C41-N4-C44-C43	-3,8(10)	Rh1-N4-C44-C43	178,9(5)	C42-C43-C44-N4	3,8(10)
C56-C51-C52-C53	2,9(12)	C50-C51-C52-C53	179,3(8)	C51-C52-C53-C54	2,7(14)
C53-C54-C55-C56	3,6(15)	C53-C54-C55-C56	3,6(15)	C54-C55-C56-C51	1,9(14)
C52-C51-C56-C55	-5,1(13)	C50-C51-C56-C55	178,3(8)	C65-C61-C62-C63	-1,5(13)
C60-C61-C62-C63	-177,4(8)	C61-C62-C63-C66	0,0(14)	C62-C63-C66-C64	1,1(16)
C63-C66-C64-C65	-0,6(16)	C62-C61-C65-C64	1,9(13)	C60-C61-C65-C64	177,9(8)
C66-C64-C65-C61	-0,9(14)				

Données cristallographiques pour le composé **56****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₄ H ₃₀ BF ₄ N ₆ O ₁₆ Rh ₂
Masse molaire	951,17
Forme, couleur	Plaquette noire
Taille, mm	0,36 x 0,11 x 0,05
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P1
a, Å	8,5294(6)
b, Å	9,6095(7)
c, Å	10,4703(8)
α, °	88,4770(10)
β, °	75,9890(10)
γ, °	85,7000(10)
V, Å ³	830,27(11)
Z	1
F(000)	475
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,902
μ (Mokα), mm ⁻¹	1,099

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	223(2)
Distance du détecteur, mm	49.4
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,5/image
Domaine en θ, °	2,47 < θ < 27,50
Nb. de réflexions mesurées	9582
Nb. de réflexions indépendantes	6862
Facteur de fusion, R(int)	0,0249
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	6514

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0253, 0,0588
R / wR2(toutes les données)	0,0268, 0,0595
Configuration absolue (Flack) ⁸	-0,03(2)
(Δ/σ) _{max}	0,002
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,463 / 0,690
GOF	1,006
Nb. de paramètres variables	513

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **56**.

Rh1-N11	1,958(5)	Rh1-N21	2,010(5)
Rh1-O30	2,031(4)	Rh1-O40	2,031(4)
Rh1-N51	2,265(6)	Rh1-Rh2	2,4600(3)
Rh2-N31	1,960(5)	Rh2-N41	1,983(5)
Rh2-O20	2,045(4)	Rh2-O10	2,046(4)
Rh2-N61	2,214(6)	O10-C12	1,271(7)
N11-C12	1,314(8)	N11-C15	1,483(7)
C12-O13	1,345(7)	O13-C14	1,469(7)
C14-C15	1,545(7)	C15-C16	1,523(6)
C16-O17	1,204(5)	C16-O18	1,331(5)
O18-C19	1,451(6)	O20-C22	1,250(8)
N21-C22	1,320(8)	N21-C25	1,448(7)
C22-O23	1,343(6)	O23-C24	1,446(7)
C24-C25	1,553(7)	C25-C26	1,524(6)
C26-O27	1,190(6)	C26-O28	1,331(5)
O28-C29	1,436(6)	O30-C32	1,276(7)
N31-C32	1,316(8)	N31-C35	1,490(6)
C32-O33	1,337(6)	O33-C34	1,466(7)
C34-C35	1,518(7)	C35-C36	1,523(6)
C36-O37	1,191(5)	C36-O38	1,321(5)
O38-C39	1,437(5)	O40-C42	1,251(7)
N41-C42	1,327(8)	N41-C45	1,449(7)
C42-O43	1,335(7)	O43-C44	1,431(7)
C44-C45	1,532(8)	C45-C46	1,514(7)
C46-O47	1,206(5)	C46-O48	1,313(6)
O48-C49	1,513(6)	N51-C52	1,082(8)
C52-C53	1,460(8)	N61-C62	1,114(8)
C62-C63	1,437(8)		
B1-F1	1,376(4)	B1-F2	1,359(4)
B1-F3	1,366(4)	B1-F4	1,384(4)

N11-Rh1-N21	92,9(2)	N11-Rh1-O30	89,2(2)
N21-Rh1-O30	174,0(2)	N11-Rh1-O40	174,5(2)
N21-Rh1-O40	89,6(2)	O30-Rh1-O40	87,86(18)
N11-Rh1-N51	96,9(2)	N21-Rh1-N51	93,4(2)
O30-Rh1-N51	91,92(18)	O40-Rh1-N51	87,83(18)
N11-Rh1-Rh2	85,27(15)	N21-Rh1-Rh2	85,40(16)
O30-Rh1-Rh2	89,22(13)	O40-Rh1-Rh2	90,06(13)
N51-Rh1-Rh2	177,56(14)	N31-Rh2-N41	93,2(2)
N31-Rh2-O20	175,4(2)	N41-Rh2-O20	88,7(2)
N31-Rh2-O10	89,0(2)	N41-Rh2-O10	174,4(2)
O20-Rh2-O10	88,71(18)	N31-Rh2-N61	94,7(2)
N41-Rh2-N61	93,3(2)	O20-Rh2-N61	89,4(2)
O10-Rh2-N61	91,70(19)	N31-Rh2-Rh1	85,66(15)
N41-Rh2-Rh1	85,55(15)	O20-Rh2-Rh1	90,33(13)
O10-Rh2-Rh1	89,48(12)	N61-Rh2-Rh1	178,79(15)
C12-O10-Rh2	114,7(4)	C12-N11-C15	108,3(5)
C12-N11-Rh1	122,9(4)	C15-N11-Rh1	128,6(4)
O10-C12-N11	126,1(6)	O10-C12-O13	118,2(5)
N11-C12-O13	115,6(5)	C12-O13-C14	106,3(4)
O13-C14-C15	104,1(4)	N11-C15-C16	109,6(4)
N11-C15-C14	101,2(4)	C16-C15-C14	114,5(4)
O17-C16-O18	124,9(4)	O17-C16-C15	124,6(4)
O18-C16-C15	110,5(3)	C16-O18-C19	115,8(4)
C22-O20-Rh2	114,9(4)	C22-N21-C25	110,4(5)
C22-N21-Rh1	120,2(4)	C25-N21-Rh1	129,3(4)
O20-C22-N21	128,7(6)	O20-C22-O23	118,2(5)
N21-C22-O23	113,1(6)	C22-O23-C24	107,4(5)
O23-C24-C25	103,7(4)	N21-C25-C26	111,9(4)
N21-C25-C24	100,6(4)	C26-C25-C24	112,0(4)
O27-C26-O28	124,4(4)	O27-C26-C25	126,4(4)
O28-C26-C25	109,1(3)	C26-O28-C29	116,7(4)
C32-O30-Rh1	115,6(4)	C32-N31-C35	107,0(5)
C32-N31-Rh2	122,0(4)	C35-N31-Rh2	131,0(4)
O30-C32-N31	125,9(6)	O30-C32-O33	117,3(5)
N31-C32-O33	116,7(5)	C32-O33-C34	106,0(4)
O33-C34-C35	105,2(4)	N31-C35-C34	102,5(4)
N31-C35-C36	109,5(4)	C34-C35-C36	112,6(4)
O37-C36-O38	124,3(4)	O37-C36-C35	124,4(4)
O38-C36-C35	111,3(3)	C36-O38-C39	115,9(4)
C42-O40-Rh1	115,6(4)	C42-N41-C45	109,8(5)
C42-N41-Rh2	121,1(4)	C45-N41-Rh2	128,8(4)
O40-C42-N41	127,5(6)	O40-C42-O43	118,3(5)
N41-C42-O43	114,2(5)	C42-O43-C44	107,7(5)
O43-C44-C45	106,1(4)	N41-C45-C46	118,7(4)
N41-C45-C44	102,1(5)	C46-C45-C44	111,6(5)
O47-C46-O48	126,6(5)	O47-C46-C45	123,8(4)
O48-C46-C45	109,5(4)	C46-O48-C49	111,9(4)
C52-N51-Rh1	167,7(5)	N51-C52-C53	179,2(7)
C62-N61-Rh2	170,0(5)	N61-C62-C63	178,3(7)
F2-B1-F1	108,6(4)	F3-B1-F1	110,1(4)
F1-B1-F4	108,9(4)	F2-B1-F3	112,1(4)
F2-B1-F4	109,7(4)	F3-B1-F4	107,5(4)

Angles dièdres (°) pour le composé 56.

N11-Rh1-Rh2-N31	-79,9(2)	N21-Rh1-Rh2-N31	-173,1(3)	O30-Rh1-Rh2-N31	9,43(17)
O40-Rh1-Rh2-N31	97,3(2)	N11-Rh1-Rh2-N41	-173,5(3)	N21-Rh1-Rh2-N41	93,3(2)
O30-Rh1-Rh2-N41	-84,2(2)	O40-Rh1-Rh2-N41	3,69(14)	N11-Rh1-Rh2-O20	97,8(2)
N21-Rh1-Rh2-O20	4,59(15)	O30-Rh1-Rh2-O20	-172,8(2)	O40-Rh1-Rh2-O20	-84,99(18)
N11-Rh1-Rh2-O10	9,14(16)	N21-Rh1-Rh2-O10	-84,11(19)	O30-Rh1-Rh2-O10	98,45(17)
O40-Rh1-Rh2-O10	-173,7(2)	N31-Rh2-O10-C12	73,8(4)	O20-Rh2-O10-C12	-102,2(4)
N61-Rh2-O10-C12	168,5(4)	Rh1-Rh2-O10-C12	-11,8(4)	N21-Rh1-N11-C12	76,1(5)
O30-Rh1-N11-C12	-98,4(5)	N51-Rh1-N11-C12	169,8(5)	Rh2-Rh1-N11-C12	-9,1(5)
N21-Rh1-N11-C15	-110,0(5)	O30-Rh1-N11-C15	75,6(5)	N51-Rh1-N11-C15	-16,3(5)
Rh2-Rh1-N11-C15	164,9(5)	Rh2-O10-C12-N11	8,9(8)	Rh2-O10-C12-O13	-172,9(4)
C15-N11-C12-O10	-173,0(5)	Rh1-N11-C12-O10	2,1(9)	C15-N11-C12-O13	8,8(7)
Rh1-N11-C12-O13	-176,2(4)	O10-C12-O13-C14	-173,0(5)	N11-C12-O13-C14	5,4(6)
C12-O13-C14-C15	-16,4(5)	C12-N11-C15-C16	103,4(5)	Rh1-N11-C15-C16	-71,3(5)
C12-N11-C15-C14	-17,9(6)	Rh1-N11-C15-C14	167,4(4)	O13-C14-C15-N11	20,2(5)
O13-C14-C15-C16	-97,5(5)	N11-C15-C16-O17	110,7(5)	C14-C15-C16-O17	-136,5(5)
N11-C15-C16-O18	-66,6(5)	C14-C15-C16-O18	46,3(5)	O17-C16-O18-C19	1,9(6)
C15-C16-O18-C19	179,1(4)	N41-Rh2-O20-C22	-88,8(4)	O10-Rh2-O20-C22	86,2(4)
N61-Rh2-O20-C22	177,9(4)	Rh1-Rh2-O20-C22	-3,3(4)	N11-Rh1-N21-C22	-92,1(5)
O40-Rh1-N21-C22	83,0(5)	N51-Rh1-N21-C22	170,8(5)	Rh2-Rh1-N21-C22	-7,1(4)
N11-Rh1-N21-C25	90,7(5)	O40-Rh1-N21-C25	-94,2(5)	N51-Rh1-N21-C25	-6,4(5)
Rh2-Rh1-N21-C25	175,7(5)	Rh2-O20-C22-N21	-1,5(9)	Rh2-O20-C22-O23	178,1(4)
C25-N21-C22-O20	-175,1(5)	Rh1-N21-C22-O20	7,2(9)	C25-N21-C22-O23	5,2(7)
Rh1-N21-C22-O23	-172,4(4)	O20-C22-O23-C24	-170,1(5)	N21-C22-O23-C24	9,6(7)
C22-O23-C24-C25	-19,0(6)	C22-N21-C25-C26	102,8(5)	Rh1-N21-C25-C26	-79,8(5)
C22-N21-C25-C24	-16,3(6)	Rh1-N21-C25-C24	161,1(4)	O23-C24-C25-N21	20,7(5)
O23-C24-C25-C26	-98,3(5)	N21-C25-C26-O27	6,8(7)	C24-C25-C26-O27	118,9(6)
N21-C25-C26-O28	-171,8(4)	C24-C25-C26-O28	-59,7(5)	O27-C26-O28-C29	7,3(7)
C25-C26-O28-C29	-174,0(4)	N11-Rh1-O30-C32	74,4(4)	O40-Rh1-O30-C32	-100,9(4)
N51-Rh1-O30-C32	171,3(4)	Rh2-Rh1-O30-C32	-10,8(4)	N41-Rh2-N31-C32	74,6(5)
O10-Rh2-N31-C32	-100,2(5)	N61-Rh2-N31-C32	168,1(5)	Rh1-Rh2-N31-C32	-10,7(4)
N41-Rh2-N31-C35	-105,8(5)	O10-Rh2-N31-C35	79,3(5)	N61-Rh2-N31-C35	-12,3(5)
Rh1-Rh2-N31-C35	168,9(5)	Rh1-O30-C32-N31	6,2(8)	Rh1-O30-C32-O33	-175,2(4)
C35-N31-C32-O30	-174,4(5)	Rh2-N31-C32-O30	5,3(9)	C35-N31-C32-O33	7,0(7)
Rh2-N31-C32-O33	-173,4(4)	O30-C32-O33-C34	-175,2(5)	N31-C32-O33-C34	3,6(7)
C32-O33-C34-C35	-12,3(6)	C32-N31-C35-C34	-13,8(6)	Rh2-N31-C35-C34	166,6(4)
C32-N31-C35-C36	105,9(5)	Rh2-N31-C35-C36	-73,7(5)	O33-C34-C35-N31	15,6(6)
O33-C34-C35-C36	-101,9(5)	N31-C35-C36-O37	-88,5(6)	C34-C35-C36-O37	24,8(6)
N31-C35-C36-O38	90,9(4)	C34-C35-C36-O38	-155,8(4)	O37-C36-O38-C39	1,2(7)
C35-C36-O38-C39	-178,3(4)	N21-Rh1-O40-C42	-90,0(4)	O30-Rh1-O40-C42	84,6(4)
N51-Rh1-O40-C42	176,6(4)	Rh2-Rh1-O40-C42	-4,6(4)	N31-Rh2-N41-C42	-89,2(5)
O20-Rh2-N41-C42	86,6(5)	N61-Rh2-N41-C42	175,9(5)	Rh1-Rh2-N41-C42	-3,8(5)
N31-Rh2-N41-C45	98,0(5)	O20-Rh2-N41-C45	-86,2(5)	N61-Rh2-N41-C45	3,1(5)
Rh1-Rh2-N41-C45	-176,6(5)	Rh1-O40-C42-N41	3,1(9)	Rh1-O40-C42-O43	-180,0(4)
C45-N41-C42-O40	175,4(5)	Rh2-N41-C42-O40	1,3(9)	C45-N41-C42-O43	-1,7(7)
Rh2-N41-C42-O43	-175,7(4)	O40-C42-O43-C44	-177,5(5)	N41-C42-O43-C44	-0,2(7)
C42-O43-C44-C45	1,9(6)	C42-N41-C45-C46	125,8(5)	Rh2-N41-C45-C46	-60,7(7)
C42-N41-C45-C44	2,6(7)	Rh2-N41-C45-C44	176,1(4)	O43-C44-C45-N41	-2,6(6)
O43-C44-C45-C46	-130,5(5)	N41-C45-C46-O47	138,4(5)	C44-C45-C46-O47	-103,3(6)
N41-C45-C46-O48	-44,9(6)	C44-C45-C46-O48	73,4(6)	O47-C46-O48-C49	5,4(7)
C45-C46-O48-C49	-171,2(4)				

Données cristallographiques pour le composé **57****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₀ H ₃₆ BF ₄ N ₄ O ₆ Rh ₂
Masse molaire	721,16
Forme, couleur	Aiguille noire
Taille, mm	0,235 x 0,065 x 0,048
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
a, Å	12,4694(6)
b, Å	17,4131(8)
c, Å	13,4049(6)
α, °	90,0
β, °	110,8230(10)
γ, °	90,0
V, Å ³	2720,5(2)
Z	4
F(000)	1452
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,761
μ (MoKα), mm ⁻¹	1,282

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	220(2)
Distance du détecteur, mm	49.4
Mode de balayage	ω
Temps d'exposition, mn	0,55/image
Domaine en θ, °	2,25 < θ < 27,50
Nb. de réflexions mesurées	11969
Nb. de réflexions indépendantes	3122
Facteur de fusion, R(int)	0,0283
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2719

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0242, 0,0527
R / wR2(toutes les données)	0,0294, 0,0544
(Δ/σ) _{max}	0,002
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,584 / 0,711
GOF	1,005
Nb. de paramètres variables	211

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **57**.

Rh1-N1	2,0078(19)	Rh1-O2#1	2,0143(16)
Rh1-N2	2,016(2)	Rh1-O1#1	2,0211(16)
Rh1-O3	2,3071(16)	Rh1-Rh1#1	2,3872(3)
O1-C11	1,293(3)	O1-Rh1#1	2,0210(16)
N1-C11	1,307(3)	N1-C15	1,475(3)
C11-C12	1,507(3)	C12-C13	1,515(4)
C13-C14	1,493(4)	C14-C15	1,535(4)
O2-C21	1,291(3)	O2-Rh1#1	2,0143(16)
N2-C21	1,302(3)	N2-C25	1,475(3)
C21-C22	1,499(3)	C22-C23	1,518(4)
C23-C24	1,491(4)	C24-C25	1,519(4)
O3-H31	0,862(10)	O3-H32	0,861(10)
B1-F1	1,349(8)	B1-F3	1,354(7)
B1-F4	1,377(7)	B1-F2	1,384(7)
N1-Rh1-O2#1	89,93(7)	N1-Rh1-N2	92,80(8)
O2#1-Rh1-N2	175,71(7)	N1-Rh1-O1#1	176,42(7)
O2#1-Rh1-O1#1	88,51(7)	N2-Rh1-O1#1	88,58(7)
N1-Rh1-O3	95,15(7)	O2#1-Rh1-O3	83,01(6)
N2-Rh1-O3	100,03(7)	O1#1-Rh1-O3	87,86(6)
N1-Rh1-Rh1#1	87,11(5)	O2#1-Rh1-Rh1#1	89,61(5)
N2-Rh1-Rh1#1	87,23(5)	O1#1-Rh1-Rh1#1	89,66(4)
O3-Rh1-Rh1#1	172,27(5)	C11-O1-Rh1#1	119,08(14)
C11-N1-C15	121,3(2)	C11-N1-Rh1	122,07(16)
C15-N1-Rh1	116,64(15)	O1-C11-N1	122,0(2)
O1-C11-C12	114,7(2)	N1-C11-C12	123,2(2)
C11-C12-C13	113,5(2)	C14-C13-C12	108,8(2)
C13-C14-C15	109,1(2)	N1-C15-C14	113,9(2)
C21-O2-Rh1#1	118,89(14)	C21-N2-C25	121,9(2)
C21-N2-Rh1	121,10(16)	C25-N2-Rh1	116,53(16)
O2-C21-N2	123,0(2)	O2-C21-C22	113,9(2)
N2-C21-C22	123,1(2)	C21-C22-C23	113,9(2)
C24-C23-C22	108,8(3)	C23-C24-C25	110,5(3)
N2-C25-C24	113,2(2)	Rh1-O3-H31	102(2)
Rh1-O3-H32	124,3(19)	H31-O3-H32	122(2)
F1-B1-F3	111,4(5)	F1-B1-F4	109,5(9)
F3-B1-F4	109,9(8)	F1-B1-F2	109,7(9)
F3-B1-F2	110,8(9)	F4-B1-F2	105,2(4)

Opération de symétrie: #1 : 1-x, -y, 1-z.

Angles dièdres (°) pour le composé **57**.

O2#1-Rh1-N1-C11	92,23(19)	N2-Rh1-N1-C11	-84,47(19)
O3-Rh1-N1-C11	175,20(18)	Rh1#1-Rh1-N1-C11	2,61(18)
O2#1-Rh1-N1-C15	-85,96(19)	N2-Rh1-N1-C15	97,3(2)
O3-Rh1-N1-C15	-3,0(2)	Rh1#1-Rh1-N1-C15	-175,58(19)
Rh1#1-O1-C11-N1	0,6(3)	Rh1#1-O1-C11-C12	-179,64(15)
C15-N1-C11-O1	175,5(2)	Rh1-N1-C11-O1	-2,6(3)
C15-N1-C11-C12	-4,2(4)	Rh1-N1-C11-C12	177,73(18)
O1-C11-C12-C13	168,9(2)	N1-C11-C12-C13	-11,4(4)
C11-C12-C13-C14	44,8(3)	C12-C13-C14-C15	-62,5(3)
C11-N1-C15-C14	-14,6(4)	Rh1-N1-C15-C14	163,6(2)
C13-C14-C15-N1	48,3(4)	N1-Rh1-N2-C21	84,83(19)
O1#1-Rh1-N2-C21	-91,86(19)	O3-Rh1-N2-C21	-179,44(18)
Rh1#1-Rh1-N2-C21	-2,13(18)	N1-Rh1-N2-C25	-102,6(2)
O1#1-Rh1-N2-C25	80,7(2)	O3-Rh1-N2-C25	-6,8(2)
Rh1#1-Rh1-N2-C25	170,47(19)	Rh1#1-O2-C21-N2	4,4(3)
Rh1#1-O2-C21-C22	-176,77(16)	C25-N2-C21-O2	-173,1(2)
Rh1-N2-C21-O2	-0,9(3)	C25-N2-C21-C22	8,1(4)
Rh1-N2-C21-C22	-179,68(19)	O2-C21-C22-C23	-171,3(2)
N2-C21-C22-C23	7,5(4)	C21-C22-C23-C24	-41,8(4)
C22-C23-C24-C25	61,4(4)	C21-N2-C25-C24	12,0(4)
Rh1-N2-C25-C24	-160,6(2)	C23-C24-C25-N2	-47,2(4)

Opération de symétrie: #1 : 1-x,-y, 1-z.

Liaisons hydrogène pour le composé **57**.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O3—H31...O1#2	0,862(10)	1,941(13)	2,788(2)	167(3)
O3—H32...F4#3	0,861(10)	1,869(16)	2,725(12)	172(3)
O3—H32...F2	0,861(10)	1,981(16)	2,840(12)	176(3)

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur.

Opération de symétrie: #1 : 1-x,-y, 1-z. #2 : x,-y,z+1/2. #3 : 1-x,y,3/2-z.

Données cristallographiques pour le composé
Rh₂(VAL)₄(VALH)₂BF₄

Paramètres cristallins

formule	C ₃₀ H ₅₀ BF ₄ N ₆ O ₆ Rh ₂
Masse molaire	883,39
Forme, couleur	Prisme orange
Taille, mm	0,335 x 0,075 x 0,033
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a, Å	13,3900(12)
b, Å	17,999(3)
c, Å	15,0809(14)
α, °	90,0
β, °	98,763(2)
γ, °	90,0
V, Å ³	3593,0(7)
Z	4
F(000)	1804
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,633
μ (Mokα), mm ⁻¹	0,989

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	223(2)
Distance du détecteur, mm	49,4
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,88/image
Domaine en θ, °	2,21 < θ < 25,00
Nb. de réflexions mesurées	28099
Nb. de réflexions indépendantes	6014
Facteur de fusion, R(int)	0,0368
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	4656

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0299, 0,0625
R / wR2(toutes les données)	0,0448, 0,0676
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,373 / 0,911
GOF	1,002
Nb. de paramètres variables	582

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **Rh₂(VAL)₄(VALH)₂BF₄**.

Rh1-N5	2,001(3)	Rh1-N6	2,007(2)	Rh1-O3	2,016(2)
Rh1-O4	2,024(2)	Rh1-O1	2,309(2)	Rh1-Rh2	2,3947(4)
Rh2-N4	2,003(3)	Rh2-N3	2,007(3)	Rh2-O6	2,015(2)
Rh2-O5	2,025(2)	Rh2-O2	2,290(2)	O1-C11	1,251(4)
N1-C11	1,323(4)	N1-C15	1,457(5)	N1-H1	0,81(4)
C11-C12	1,500(5)	C12-C13	1,526(5)	C13-C14	1,502(6)
C14-C15	1,490(6)	O2-C21	1,254(4)	N2-C21	1,318(5)
N2-C25	1,467(5)	N2-H2	0,77(4)	C21-C22	1,501(5)
C22-C23A	1,30(3)	C22-C23	1,575(7)	C23-C24	1,511(7)
C24-C25	1,489(6)	O3-C31	1,288(4)	N3-C31	1,305(4)
N3-C35	1,470(4)	C31-C32	1,514(5)	C32-C33	1,500(8)
C32-C33A	1,566(17)	C33-C34	1,504(6)	C34-C35	1,515(7)
C61	1,289(4)	N6-C61	1,305(4)	N6-C65	1,464(4)
C61-C62	1,514(4)	C62-C63	1,481(9)	C62-C63A	1,57(2)
C63-C64	1,503(7)	C64-C65	1,519(7)	B1-F3	1,288(9)
B1-F2	1,345(7)	B1-F1	1,397(7)	B1-F4	1,431(8)

N5-Rh1-N6	89,12(10)	N5-Rh1-O3	176,89(10)	N6-Rh1-O3	91,52(10)
N5-Rh1-O4	88,97(10)	N6-Rh1-O4	175,33(10)	O3-Rh1-O4	90,16(9)
N5-Rh1-O1	96,15(9)	N6-Rh1-O1	94,72(9)	O3-Rh1-O1	86,83(8)
O4-Rh1-O1	89,72(8)	N5-Rh1-Rh2	88,16(7)	N6-Rh1-Rh2	87,85(7)
O3-Rh1-Rh2	88,82(6)	O4-Rh1-Rh2	87,83(6)	O1-Rh1-Rh2	175,00(6)
N4-Rh2-N3	90,59(11)	N4-Rh2-O6	176,97(10)	N3-Rh2-O6	89,30(10)
N4-Rh2-O5	89,34(10)	N3-Rh2-O5	175,76(10)	O6-Rh2-O5	90,54(9)
N4-Rh2-O2	95,30(10)	N3-Rh2-O2	95,36(10)	O6-Rh2-O2	87,72(9)
O5-Rh2-O2	88,87(9)	N4-Rh2-Rh1	88,55(8)	N3-Rh2-Rh1	87,49(8)
O6-Rh2-Rh1	88,42(6)	O5-Rh2-Rh1	88,27(6)	O2-Rh2-Rh1	175,17(6)
C11-O1-Rh1	124,8(2)	C11-N1-C15	126,6(3)	C11-N1-H1	118(3)
C15-N1-H1	115(3)	O1-C11-N1	122,9(3)	O1-C11-C12	118,8(3)
N1-C11-C12	118,3(3)	C11-C12-C13	115,5(3)	C14-C13-C12	111,4(3)
C15-C14-C13	109,6(4)	N1-C15-C14	110,7(3)	C21-O2-Rh2	125,9(2)
C21-N2-C25	127,6(3)	C21-N2-H2	119(3)	C25-N2-H2	113(3)
O2-C21-N2	123,2(3)	O2-C21-C22	119,1(3)	N2-C21-C22	117,7(3)
C21-C22-C23	112,2(4)	C21-C22-H22B	109,2	C24-C23-C22	109,4(4)
C25-C24-C23	107,9(5)	N2-C25-C24	112,9(4)	C31-O3-Rh1	119,8(2)
C31-N3-C35	120,8(3)	C31-N3-Rh2	121,2(2)	C35-N3-Rh2	118,0(2)
O3-C31-N3	122,3(3)	O3-C31-C32	114,3(3)	N3-C31-C32	123,4(3)
C33-C32-C31	114,9(4)	C32-C33-C34	109,5(5)	C33-C34-C35	111,0(5)
N3-C35-C34	112,8(3)	C41-O4-Rh1	120,3(2)	C41-N4-C45	121,6(3)
C41-N4-Rh2	120,1(2)	C45-N4-Rh2	118,3(2)	O4-C41-N4	122,8(3)
O4-C41-C42	114,4(3)	N4-C41-C42	122,8(3)	C43-C42-C41	112,6(6)
C42-C43-C44	116,7(13)	C43-C44-C45	106,3(9)	N4-C45-C44	113,1(4)
C51-O5-Rh2	119,6(2)	C51-N5-C55	121,7(3)	C51-N5-Rh1	120,7(2)
C55-N5-Rh1	117,6(2)	O5-C51-N5	122,7(3)	O5-C51-C52	114,5(3)
N5-C51-C52	122,8(3)	C51-C52-C53	112,3(6)	C54-C53-C52	109,9(9)
C53-C54-C55	107,0(9)	N5-C55-C54	115,0(4)	C61-O6-Rh2	119,7(2)
C61-N6-C65	120,4(3)	C61-N6-Rh1	120,4(2)	C65-N6-Rh1	118,7(2)
O6-C61-N6	122,7(3)	O6-C61-C62	114,1(3)	N6-C61-C62	123,1(3)
C63-C62-C61	115,7(4)	C62-C63-C64	109,3(6)	C63-C64-C65	112,6(6)
N6-C65-C64	113,6(4)	F3-B1-F2	120,6(8)	F3-B1-F1	109,6(8)
F2-B1-F1	107,1(6)	F3-B1-F4	111,8(7)	F2-B1-F4	100,2(7)
F1-B1-F4	106,5(7)				

Angles dièdres (°) pour le composé $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{VALH})_2\text{BF}_4$.

N5-Rh1-Rh2-N4	83,90(11)	N6-Rh1-Rh2-N4	173,09(11)
O3-Rh1-Rh2-N4	-95,34(10)	O4-Rh1-Rh2-N4	-5,13(10)
N5-Rh1-Rh2-N3	174,56(10)	N6-Rh1-Rh2-N3	-96,25(10)
O3-Rh1-Rh2-N3	-4,68(10)	O4-Rh1-Rh2-N3	85,53(10)
N5-Rh1-Rh2-O6	-96,07(10)	N6-Rh1-Rh2-O6	-6,88(10)
O3-Rh1-Rh2-O6	84,69(9)	O4-Rh1-Rh2-O6	174,89(9)
N5-Rh1-Rh2-O5	-5,49(10)	N6-Rh1-Rh2-O5	83,70(10)
O3-Rh1-Rh2-O5	175,27(9)	O4-Rh1-Rh2-O5	-94,52(9)
N5-Rh1-O1-C11	-120,8(3)	N6-Rh1-O1-C11	149,6(3)
O3-Rh1-O1-C11	58,3(3)	O4-Rh1-O1-C11	-31,9(3)
Rh1-O1-C11-N1	-14,1(5)	Rh1-O1-C11-C12	166,6(2)
C15-N1-C11-O1	172,1(4)	C15-N1-C11-C12	-8,6(6)
O1-C11-C12-C13	-178,8(3)	N1-C11-C12-C13	1,9(5)
C11-C12-C13-C14	31,7(5)	C12-C13-C14-C15	-59,1(5)
C11-N1-C15-C14	-19,5(6)	C13-C14-C15-N1	52,5(5)
N4-Rh2-O2-C21	-139,0(3)	N3-Rh2-O2-C21	129,9(3)
O6-Rh2-O2-C21	40,8(3)	O5-Rh2-O2-C21	-49,8(3)
Rh2-O2-C21-N2	11,4(5)	Rh2-O2-C21-C22	-170,1(2)
C25-N2-C21-O2	-174,2(4)	C25-N2-C21-C22	7,2(6)
O2-C21-C22-C23	159,7(4)	N2-C21-C22-C23	-21,6(5)
C21-C22-C23-C24	50,3(6)	C22-C23-C24-C25	-63,2(7)
C21-N2-C25-C24	-20,9(7)	C23-C24-C25-N2	47,9(7)
N6-Rh1-O3-C31	93,2(2)	O4-Rh1-O3-C31	-82,5(2)
O1-Rh1-O3-C31	-172,2(2)	Rh2-Rh1-O3-C31	5,3(2)
N4-Rh2-N3-C31	94,2(2)	O6-Rh2-N3-C31	-82,7(2)
O2-Rh2-N3-C31	-170,4(2)	Rh1-Rh2-N3-C31	5,7(2)
N4-Rh2-N3-C35	-84,4(2)	O6-Rh2-N3-C35	98,6(2)
O2-Rh2-N3-C35	11,0(2)	Rh1-Rh2-N3-C35	-172,9(2)
Rh1-O3-C31-N3	-2,5(4)	Rh1-O3-C31-C32	179,3(2)
C35-N3-C31-O3	175,4(3)	Rh2-N3-C31-O3	-3,2(4)
C35-N3-C31-C32	-6,6(5)	Rh2-N3-C31-C32	174,8(2)
O3-C31-C32-C33	-168,4(4)	N3-C31-C32-C33	13,4(5)
C31-C32-C33-C34	-38,6(8)	C32-C33-C34-C35	58,2(8)
C31-N3-C35-C34	25,9(5)	Rh2-N3-C35-C34	-155,4(3)
C33-C34-C35-N3	-52,2(7)	N5-Rh1-O4-C41	-81,6(2)
O3-Rh1-O4-C41	95,4(2)	O1-Rh1-O4-C41	-177,8(2)
Rh2-Rh1-O4-C41	6,6(2)	N3-Rh2-N4-C41	-82,0(3)
O5-Rh2-N4-C41	93,8(3)	O2-Rh2-N4-C41	-177,4(2)
Rh1-Rh2-N4-C41	5,5(2)	N3-Rh2-N4-C45	97,7(3)
O5-Rh2-N4-C45	-86,5(3)	O2-Rh2-N4-C45	2,3(3)
Rh1-Rh2-N4-C45	-174,8(3)	Rh1-O4-C41-N4	-4,3(4)
Rh1-O4-C41-C42	175,8(2)	C45-N4-C41-O4	178,4(3)
Rh2-N4-C41-O4	-2,0(4)	C45-N4-C41-C42	-1,7(5)
Rh2-N4-C41-C42	178,0(3)	O4-C41-C42-C43	-174,2(8)
N4-C41-C42-C43	5,9(9)	C41-C42-C43-C44	-36,3(15)
C42-C43-C44-C45	58,4(15)	C41-N4-C45-C44	25,9(6)
Rh2-N4-C45-C44	-153,8(5)	C43-C44-C45-N4	-51,0(11)
N4-Rh2-O5-C51	-80,8(2)	O6-Rh2-O5-C51	96,2(2)
O2-Rh2-O5-C51	-176,1(2)	Rh1-Rh2-O5-C51	7,8(2)
N6-Rh1-N5-C51	-82,8(2)	O4-Rh1-N5-C51	93,0(2)
O1-Rh1-N5-C51	-177,4(2)	Rh2-Rh1-N5-C51	5,1(2)
N6-Rh1-N5-C55	98,3(3)	O4-Rh1-N5-C55	-86,0(2)
O1-Rh1-N5-C55	3,6(3)	Rh2-Rh1-N5-C55	-173,8(2)
Rh2-O5-C51-N5	-6,1(4)	Rh2-O5-C51-C52	174,1(2)
C55-N5-C51-O5	178,4(3)	Rh1-N5-C51-O5	-0,5(4)

C55-N5-C51-C52	-1,9(5)	Rh1-N5-C51-C52	179,2(2)
O5-C51-C52-C53	-166,6(6)	N5-C51-C52-C53	13,6(7)
C51-C52-C53-C54	-44,6(13)	C52-C53-C54-C55	62,5(14)
C51-N5-C55-C54	21,7(7)	Rh1-N5-C55-C54	-159,4(5)
C53-C54-C55-N5	-51,7(11)	N3-Rh2-O6-C61	96,9(2)
O5-Rh2-O6-C61	-78,8(2)	O2-Rh2-O6-C61	-167,7(2)
Rh1-Rh2-O6-C61	9,4(2)	N5-Rh1-N6-C61	94,9(3)
O3-Rh1-N6-C61	-82,0(2)	O1-Rh1-N6-C61	-169,0(2)
Rh2-Rh1-N6-C61	6,7(2)	N5-Rh1-N6-C65	-77,2(2)
O3-Rh1-N6-C65	105,9(2)	O1-Rh1-N6-C65	18,9(2)
Rh2-Rh1-N6-C65	-165,3(2)	Rh2-O6-C61-N6	-7,0(4)
Rh2-O6-C61-C62	174,5(2)	C65-N6-C61-O6	170,6(3)
Rh1-N6-C61-O6	-1,3(4)	C65-N6-C61-C62	-11,0(5)
Rh1-N6-C61-C62	177,1(3)	O6-C61-C62-C63	-162,4(5)
N6-C61-C62-C63	19,0(6)	C61-C62-C63-C64	-40,0(9)
C62-C63-C64-C65	55,3(10)	C61-N6-C65-C64	25,6(5)
Rh1-N6-C65-C64	-162,3(4)	C63-C64-C65-N6	-48,6(9)

Liaisons hydrogène pour le composé $\text{Rh}_2(\text{VAL})_4(\text{VALH})_2\text{BF}_4$.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
N1—H1...F2a ⁽ⁱ⁾	0,81(4)	2,52(4)	3,037(10)	124(3)
N1—H1...O4	0,81(4)	2,36(4)	2,915(4)	127(4)
N1—H1...O3	0,81(4)	2,44(4)	3,066(4)	135(4)
N2—H2...O5	0,77(4)	2,38(4)	3,005(4)	140(4)
N2—H2...F2 ⁽ⁱⁱ⁾	0,77(4)	2,53(4)	3,143(8)	138(3)
N2—H2...O6	0,77(4)	2,54(4)	3,010(4)	121(3)
N2—H2...F3a ⁽ⁱⁱ⁾	0,77(4)	2,50(4)	3,034(8)	128(3)

D : atome donneur, H : hydrogène, A : atome accepteur.
Opération de symétrie: (i) x-1,y,z; (ii) x-1/2, 1/2-y, z-1/2

Données cristallographiques pour le composé **58****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₈ H ₄₆ BF ₄ N ₆ O ₄ Rh ₂
Masse molaire	823,34
Forme, couleur	Plaquette rouge sombre
Taille, mm	0,20 x 0,08 x 0,04
Système cristallin	Orthorombique
Groupe d'espace	Pnma
a, Å	20,7453(9)
b, Å	16,8043(7)
c, Å	9,9841(4)
α, °	90,0
β, °	90,0
γ, °	90,0
V, Å ³	3480,6(3)
Z	4
F(000)	1676
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,571
μ (MoKα), mm ⁻¹	1,010

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	223(2)
Distance du détecteur, mm	49,58
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,88/image
Domaine en θ, °	2,31 < θ < 25,01
Nb. de réflexions mesurées	26830
Nb. de réflexions indépendantes	3176
Facteur de fusion, R(int)	0,0703
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2270

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0331, 0,0640
R / wR2(toutes les données)	0,0613, 0,0693
(Δ/σ) _{max}	0,000
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,736 / 0,900
GOF	1,026
Nb. de paramètres variables	251

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **58**.

Rh1-N1	1,989(3)	Rh1-N1#1	1,989(3)
Rh1-O2	2,014(3)	Rh1-O2#1	2,014(3)
Rh1-N3	2,270(4)	Rh1-Rh2	2,3959(6)
Rh2-N2#1	1,991(3)	Rh2-N2	1,991(3)
Rh2-O1	2,020(2)	Rh2-O1#1	2,020(2)
Rh2-N4	2,263(4)	N1-C11	1,311(5)
N1-C16	1,462(5)	O1-C11	1,282(4)
C11-C12	1,507(5)	C12-C13	1,526(5)
C13-C14	1,521(6)	14-C15	1,520(6)
C15-C16	1,510(6)	N2-C21	1,311(5)
N2-C26	1,466(4)	O2-C21	1,288(4)
C21-C22	1,502(5)	C22-C23	1,513(6)
C22-H22B	0,9800	C23-C24	1,517(6)
C24-C25	1,515(6)	C25-C26	1,514(6)
N3-C31	1,124(6)	C31-C32	1,467(7)
N4-C41	1,127(6)	C41-C42	1,464(7)
B1-F1	1,364(3)	B1-F2	1,369(3)
B1-F2#1	1,369(3)	B1-F3	1,367(3)
B1-F3#1	1,367(3)	B1-F4	1,359(3)
B1-F4#1	1,359(3)	B1-F5	1,365(3)
B1-F6	1,366(3)	B1-F6#1	1,366(3)

N1-Rh1-N1#1	89,00(17)	N1-Rh1-O2	89,83(11)
N1#1-Rh1-O2	176,51(11)	N1-Rh1-O2#1	176,51(11)
N1#1-Rh1-O2#1	89,82(11)	O2-Rh1-O2#1	91,16(15)
N1-Rh1-N3	98,01(12)	N1#1-Rh1-N3	98,01(12)
O2-Rh1-N3	85,41(11)	O2#1-Rh1-N3	85,41(11)
N1-Rh1-Rh2	88,54(9)	N1#1-Rh1-Rh2	88,54(9)
O2-Rh1-Rh2	88,14(7)	O2#1-Rh1-Rh2	88,14(7)
N3-Rh1-Rh2	170,77(12)	N2#1-Rh2-N2	88,23(17)
N2#1-Rh2-O1	175,71(11)	N2-Rh2-O1	89,52(11)
N2#1-Rh2-O1#1	89,52(11)	N2-Rh2-O1#1	175,71(11)
O1-Rh2-O1#1	92,48(14)	N2#1-Rh2-N4	97,85(12)
N2-Rh2-N4	97,85(12)	O1-Rh2-N4	86,07(11)
O1#1-Rh2-N4	86,07(11)	N2#1-Rh2-Rh1	88,42(9)
N2-Rh2-Rh1	88,42(9)	O1-Rh2-Rh1	87,87(7)
O1#1-Rh2-Rh1	87,87(7)	N4-Rh2-Rh1	171,24(12)
C11-N1-C16	119,1(3)	C11-N1-Rh1	120,6(3)
C16-N1-Rh1	120,3(2)	C11-O1-Rh2	120,5(2)
O1-C11-N1	122,3(4)	O1-C11-C12	115,7(3)
N1-C11-C12	121,8(4)	C11-C12-C13	112,6(3)
C14-C13-C12	114,7(4)	C15-C14-C13	114,2(4)
C16-C15-C14	114,8(4)	N1-C16-C15	112,9(3)
C21-N2-C26	118,9(3)	C21-N2-Rh2	120,7(3)
C26-N2-Rh2	120,2(2)	C21-O2-Rh1	120,4(2)
O2-C21-N2	122,3(3)	O2-C21-C22	115,7(3)
N2-C21-C22	121,9(4)	C21-C22-C23	113,3(4)
C22-C23-C24	114,2(4)	C25-C24-C23	114,6(4)
C26-C25-C24	114,1(4)	N2-C26-C25	113,8(3)
C31-N3-Rh1	160,4(5)	N3-C31-C32	177,8(12)
C41-N4-Rh2	162,2(5)	N4-C41-C42	176,9(12)

F4-B1-F1	110,2(3)	F4-B1-F3	111,6(3)
F1-B1-F3	109,0(3)	F4-B1-F2	109,5(3)
F1-B1-F2	108,3(3)	F3-B1-F2	108,1(3)
F1-B1-F5	110,0(4)	F1-B1-F6#1	109,2(3)
F5-B1-F6#1	109,6(3)	F1-B1-F6	109,2(3)
F5-B1-F6	109,6(3)	F6#1-B1-F6	109,1(4)

Opération de symétrie: #1 : x, 1/2-y,z.

Angles dièdres (°) pour le composé **58**.

N1-Rh1-Rh2-N2#1	179,62(12)	N1#1-Rh1-Rh2-N2#1	-91,34(12)
O2-Rh1-Rh2-N2#1	89,75(11)	O2#1-Rh1-Rh2-N2#1	-1,47(11)
N1-Rh1-Rh2-N2	91,34(12)	N1#1-Rh1-Rh2-N2	-179,62(12)
O2-Rh1-Rh2-N2	1,47(11)	O2#1-Rh1-Rh2-N2	-89,75(11)
N1-Rh1-Rh2-O1	1,76(11)	N1#1-Rh1-Rh2-O1	90,80(11)
O2-Rh1-Rh2-O1	-88,11(10)	O2#1-Rh1-Rh2-O1	-179,33(11)
N1-Rh1-Rh2-O1#1	-90,80(11)	N1#1-Rh1-Rh2-O1#1	-1,76(11)
O2-Rh1-Rh2-O1#1	179,33(11)	O2#1-Rh1-Rh2-O1#1	88,11(10)
N1#1-Rh1-N1-C11	-92,6(3)	O2-Rh1-N1-C11	84,1(3)
N3-Rh1-N1-C11	169,4(3)	Rh2-Rh1-N1-C11	-4,1(3)
N1#1-Rh1-N1-C16	87,6(3)	O2-Rh1-N1-C16	-95,7(3)
N3-Rh1-N1-C16	-10,4(3)	Rh2-Rh1-N1-C16	176,1(3)
N2-Rh2-O1-C11	-88,5(3)	O1#1-Rh2-O1-C11	87,7(3)
N4-Rh2-O1-C11	173,6(3)	Rh1-Rh2-O1-C11	0,0(3)
Rh2-O1-C11-N1	-3,1(5)	Rh2-O1-C11-C12	172,5(2)
C16-N1-C11-O1	-175,0(3)	Rh1-N1-C11-O1	5,2(5)
C16-N1-C11-C12	9,7(5)	Rh1-N1-C11-C12	-170,1(3)
O1-C11-C12-C13	-114,1(4)	N1-C11-C12-C13	61,5(5)
C11-C12-C13-C14	-80,8(4)	C12-C13-C14-C15	59,5(5)
C13-C14-C15-C16	-56,3(5)	C11-N1-C16-C15	-75,8(4)
Rh1-N1-C16-C15	104,0(3)	C14-C15-C16-N1	81,2(5)
N2#1-Rh2-N2-C21	-90,4(3)	O1-Rh2-N2-C21	86,0(3)
N4-Rh2-N2-C21	171,9(3)	Rh1-Rh2-N2-C21	-1,9(3)
N2#1-Rh2-N2-C26	84,8(3)	O1-Rh2-N2-C26	-98,8(3)
N4-Rh2-N2-C26	-12,9(3)	Rh1-Rh2-N2-C26	173,3(3)
N1-Rh1-O2-C21	-90,1(3)	O2#1-Rh1-O2-C21	86,6(3)
N3-Rh1-O2-C21	171,9(3)	Rh2-Rh1-O2-C21	-1,5(3)
Rh1-O2-C21-N2	0,5(5)	Rh1-O2-C21-C22	177,2(3)
C26-N2-C21-O2	-174,0(3)	Rh2-N2-C21-O2	1,3(5)
C26-N2-C21-C22	9,6(5)	Rh2-N2-C21-C22	-175,2(3)
O2-C21-C22-C23	-115,4(4)	N2-C21-C22-C23	61,3(5)
C21-C22-C23-C24	-81,2(5)	C22-C23-C24-C25	60,6(6)
C23-C24-C25-C26	-56,9(6)	C21-N2-C26-C25	-74,9(5)
Rh2-N2-C26-C25	109,8(3)	C24-C25-C26-N2	80,6(5)
N1-Rh1-N3-C31	-107,6(19)	N1#1-Rh1-N3-C31	162,2(19)
O2-Rh1-N3-C31	-18,5(19)	O2#1-Rh1-N3-C31	73,1(19)
N2#1-Rh2-N4-C41	164(2)	N2-Rh2-N4-C41	-107(2)
O1-Rh2-N4-C41	-18(2)	O1#1-Rh2-N4-C41	75(2)

Opération de symétrie: #1 : x, 1/2-y,z.

Données cristallographiques pour le composé **59****Paramètres cristallins**

formule	C ₂₈ H ₃₄ N ₄ O ₄ Rh ₂
Masse molaire	691,41
Forme, couleur	Prisme jaune
Taille, mm	0,385 x 0,08 x 0,025
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P1
a, Å	8,2971(13)
b, Å	11,5643(18)
c, Å	14,670(2)
α, °	78,139(3)
β, °	81,744(2)
γ, °	79,456(3)
V, Å ³	1346,1(4)
Z	2
F(000)	704
ρ (calc.), g,cm ⁻³	1,718
μ (Mokα), mm ⁻¹	1,268

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	223(2)
Distance du détecteur, mm	49,4
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,88/image
Domaine en θ, °	2,51 < θ < 25,00
Nb. de réflexions mesurées	6374
Nb. de réflexions indépendantes	4126
Facteur de fusion, R(int)	0,0727
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	3186

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0569, 0,01244
R / wR2(toutes les données)	0,0746, 0,01297
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e,Å ⁻³	-0,596 / 1,056
GOF	0,999
Nb. de paramètres variables	343

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **59**.

Rh1-C21	1,982(6)	Rh1-N12i	1,984(6)	Rh1-N11i	2,021(6)
Rh1-O11	2,075(5)	Rh1-O12	2,116(5)	Rh1-Rh1i	2,5702(11)
O11-C11	1,274(9)	N11-C11	1,332(9)	N11-C14	1,465(9)
N11-Rh1i	2,021(6)	C11-C12	1,521(10)	C12-C13	1,530(11)
C13-C14	1,532(11)	N12-C15	1,315(9)	N12-C18	1,482(9)
N12-Rh1i	1,984(6)	O12-C15	1,313(9)	C15-C16	1,473(11)
C16-C17	1,517(12)	C17-C18	1,547(11)	C21-C26	1,378(11)
C21-C22	1,409(10)	C22-C23	1,397(10)	C23-C24	1,372(12)
C24-C25	1,402(12)	C25-C26	1,398(11)	Rh2-N31ii	1,993(7)
Rh2-N32ii	2,012(6)	Rh2-C41	2,037(7)	Rh2-O31	2,093(6)
Rh2-O32	2,095(5)	Rh2-Rh2ii	2,5738(12)	N31-C31	1,299(10)
N31-C34	1,482(11)	N31-Rh2ii	1,993(7)	O31-C31	1,306(10)
C31-C32	1,529(12)	C32-C33	1,503(15)	C33-C34	1,467(15)
N32-C35	1,325(9)	N32-C38	1,456(10)	N32-Rh2ii	2,012(6)
O32-C35	1,271(9)	C35-C36	1,522(10)	C36-C37	1,492(13)
C37-C38	1,515(12)	C41-C42	1,362(11)	C41-C46	1,387(11)
C42-C43	1,382(12)	C43-C44	1,389(12)	C44-C45	1,384(13)
C45-C46	1,405(11)				

C21-Rh1-N12i	102,4(3)	C21-Rh1-N11i	97,3(3)	N12i-Rh1-N11i	86,6(3)
C21-Rh1-O11	89,8(2)	N12i-Rh1-O11	91,3(2)	N11i-Rh1-O11	172,9(2)
C21-Rh1-O12	84,3(3)	N12i-Rh1-O12	173,2(2)	N11i-Rh1-O12	92,3(2)
O11-Rh1-O12	89,1(2)	C21-Rh1-Rh1i	163,2(2)	N12i-Rh1-Rh1i	94,27(17)
N11i-Rh1-Rh1i	85,69(17)	O11-Rh1-Rh1i	87,76(13)	O12-Rh1-Rh1i	78,98(14)
C11-O11-Rh1	117,0(4)	C11-N11-C14	110,7(6)	C11-N11-Rh1i	121,0(5)
C14-N11-Rh1i	125,5(5)	O11-C11-N11	127,8(6)	O11-C11-C12	121,4(6)
N11-C11-C12	110,9(6)	C11-C12-C13	103,0(6)	C12-C13-C14	103,2(6)
N11-C14-C13	104,2(6)	C15-N12-C18	110,1(6)	C15-N12-Rh1i	116,4(5)
C18-N12-Rh1i	133,5(5)	C15-O12-Rh1	126,8(5)	O12-C15-N12	123,6(7)
O12-C15-C16	123,7(7)	N12-C15-C16	112,6(7)	C15-C16-C17	103,0(7)
C16-C17-C18	102,5(7)	N12-C18-C17	102,9(6)	C26-C21-C22	120,4(6)
C26-C21-Rh1	121,5(6)	C22-C21-Rh1	118,1(5)	C23-C22-C21	119,1(8)
C24-C23-C22	120,8(8)	C23-C24-C25	119,6(8)	C26-C25-C24	120,4(8)
C21-C26-C25	119,6(8)	N31ii-Rh2-N32ii	88,3(3)	N31ii-Rh2-C41	102,4(3)
N32ii-Rh2-C41	99,9(3)	N31ii-Rh2-O31	172,9(2)	N32ii-Rh2-O31	90,0(2)
C41-Rh2-O31	84,7(3)	N31ii-Rh2-O32	89,8(2)	N32ii-Rh2-O32	172,9(2)
C41-Rh2-O32	87,2(2)	O31-Rh2-O32	91,0(2)	N31ii-Rh2-Rh2ii	90,61(18)
N32ii-Rh2-Rh2ii	89,32(18)	C41-Rh2-Rh2ii	164,2(2)	O31-Rh2-Rh2ii	82,43(15)
O32-Rh2-Rh2ii	83,87(14)	C31-N31-C34	110,0(7)	C31-N31-Rh2ii	118,5(5)
C34-N31-Rh2ii	130,9(6)	C31-O31-Rh2	122,4(5)	N31-C31-O31	126,0(8)
N31-C31-C32	113,4(8)	O31-C31-C32	120,5(8)	C33-C32-C31	101,0(8)
C34-C33-C32	108,8(9)	C33-C34-N31	105,7(9)	C35-N32-C38	112,0(6)
C35-N32-Rh2ii	118,0(5)	C38-N32-Rh2ii	129,7(5)	C35-O32-Rh2	121,1(4)
O32-C35-N32	127,5(6)	O32-C35-C36	121,8(6)	N32-C35-C36	110,7(6)
C37-C36-C35	103,5(7)	C36-C37-C38	106,6(7)	N32-C38-C37	105,2(7)
C42-C41-C46	122,9(7)	C42-C41-Rh2	119,6(6)	C46-C41-Rh2	117,5(6)
C41-C42-C43	118,8(8)	C45-C44-C43	119,3(8)	C44-C45-C46	120,8(8)
C41-C46-C45	117,4(8)				

Opération de symétrie: (i) -x,-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, 2-z.

Angles dièdres (°) pour le composé **59**.

C21-Rh1-O11-C11	-156,0(6)	N12i-Rh1-O11-C11	101,6(5)
O12-Rh1-O11-C11	-71,7(5)	Rh1i-Rh1-O11-C11	7,3(5)
Rh1-O11-C11-N11	-11,3(10)	Rh1-O11-C11-C12	167,5(5)
C14-N11-C11-O11	170,2(7)	Rh1i-N11-C11-O11	8,2(11)
C14-N11-C11-C12	-8,6(9)	Rh1i-N11-C11-C12	-170,6(5)
O11-C11-C12-C13	171,2(7)	N11-C11-C12-C13	-9,8(9)
C11-C12-C13-C14	22,9(8)	C11-N11-C14-C13	23,5(9)
Rh1i-N11-C14-C13	-175,5(5)	C12-C13-C14-N11	-28,1(8)
C21-Rh1-O12-C15	177,2(6)	N11i-Rh1-O12-C15	-85,7(6)
O11-Rh1-O12-C15	87,4(6)	Rh1i-Rh1-O12-C15	-0,5(6)
Rh1-O12-C15-N12	0,0(11)	Rh1-O12-C15-C16	-174,8(6)
C18-N12-C15-O12	-177,1(7)	Rh1i-N12-C15-O12	0,7(10)
C18-N12-C15-C16	-1,7(9)	Rh1i-N12-C15-C16	176,1(5)
O12-C15-C16-C17	158,3(8)	N12-C15-C16-C17	-17,1(9)
C15-C16-C17-C18	27,3(8)	C15-N12-C18-C17	19,4(9)
Rh1i-N12-C18-C17	-157,9(6)	C16-C17-C18-N12	-28,4(8)
N12i-Rh1-C21-C26	-134,4(6)	N11i-Rh1-C21-C26	-46,3(7)
O11-Rh1-C21-C26	134,4(6)	O12-Rh1-C21-C26	45,2(6)
Rh1i-Rh1-C21-C26	52,9(11)	N12i-Rh1-C21-C22	46,9(6)
N11i-Rh1-C21-C22	135,0(6)	O11-Rh1-C21-C22	-44,3(6)
O12-Rh1-C21-C22	-133,5(6)	Rh1i-Rh1-C21-C22	-125,8(7)
C26-C21-C22-C23	2,2(11)	Rh1-C21-C22-C23	-179,1(6)
C21-C22-C23-C24	-1,0(12)	C22-C23-C24-C25	0,3(12)
C23-C24-C25-C26	-0,9(12)	C22-C21-C26-C25	-2,7(12)
Rh1-C21-C26-C25	178,6(6)	C24-C25-C26-C21	2,0(12)
N32ii-Rh2-O31-C31	-92,4(6)	C41-Rh2-O31-C31	167,6(6)
O32-Rh2-O31-C31	80,6(6)	Rh2ii-Rh2-O31-C31	-3,1(5)
C34-N31-C31-O31	-173,5(7)	Rh2ii-N31-C31-O31	-1,8(10)
C34-N31-C31-C32	2,1(9)	Rh2ii-N31-C31-C32	173,8(5)
Rh2-O31-C31-N31	3,9(10)	Rh2-O31-C31-C32	-171,5(5)
N31-C31-C32-C33	4,6(10)	O31-C31-C32-C33	-179,5(8)
C31-C32-C33-C34	-9,4(11)	C32-C33-C34-N31	11,0(12)
C31-N31-C34-C33	-8,2(10)	Rh2ii-N31-C34-C33	-178,5(7)
N31ii-Rh2-O32-C35	94,9(6)	C41-Rh2-O32-C35	-162,7(6)
O31-Rh2-O32-C35	-78,0(6)	Rh2ii-Rh2-O32-C35	4,3(6)
Rh2-O32-C35-N32	-5,8(11)	Rh2-O32-C35-C36	173,6(5)
C38-N32-C35-O32	178,0(8)	Rh2ii-N32-C35-O32	3,3(11)
C38-N32-C35-C36	-1,4(10)	Rh2ii-N32-C35-C36	-176,2(5)
O32-C35-C36-C37	-169,8(8)	N32-C35-C36-C37	9,6(10)
C35-C36-C37-C38	-13,5(11)	C35-N32-C38-C37	-7,3(11)
Rh2ii-N32-C38-C37	166,6(7)	C36-C37-C38-N32	13,1(11)
N31ii-Rh2-C41-C42	-136,4(6)	N32ii-Rh2-C41-C42	-45,9(6)
O31-Rh2-C41-C42	43,2(6)	O32-Rh2-C41-C42	134,4(6)
Rh2ii-Rh2-C41-C42	78,9(10)	N31ii-Rh2-C41-C46	41,5(6)
N32ii-Rh2-C41-C46	132,0(6)	O31-Rh2-C41-C46	-139,0(6)
O32-Rh2-C41-C46	-47,7(6)	Rh2ii-Rh2-C41-C46	-103,2(9)
C46-C41-C42-C43	-1,5(12)	Rh2-C41-C42-C43	176,2(6)
C41-C42-C43-C44	1,1(12)	C42-C43-C44-C45	-0,4(13)
C43-C44-C45-C46	0,1(13)	C42-C41-C46-C45	1,3(11)
Rh2-C41-C46-C45	-176,5(6)	C44-C45-C46-C41	-0,5(12)

Opération de symétrie: (i) -x, -y, 1-z; (ii) -x, 1-y, 2-z.

Données cristallographiques pour le composé **60****Paramètres cristallins**

formule	C ₃₆ H ₄₂ N ₄ O ₁₂ Rh ₂
Masse molaire	928,56
Forme, couleur	Prisme orange sombre
Taille, mm	0,28 x 0,22 x 0,04
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁
a, Å	9,2237(5)
b, Å	23,5524(13)
c, Å	9,3488(5)
α, °	90,0
β, °	114,5580(10)
γ, °	90,0
V, Å ³	1847,22(17)
Z	2
F(000)	944
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,669
μ (Mokα), mm ⁻¹	0,962

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	220(2)
Distance du détecteur, mm	49,39
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,38/image
Domaine en θ, °	2,40 < θ < 27,49
Nb. de réflexions mesurées	17825
Nb. de réflexions indépendantes	8001
Facteur de fusion, R(int)	0,0194
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	7684

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0272, 0,0614
R / wR2(toutes les données)	0,0297, 0,0625
Configuration absolue (Flack) ⁸	-0,03(2)
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,510 / 0,763
GOF	1,001
Nb. de paramètres variables	491

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **60**.

Rh1-C11	1,993(4)	Rh1-N31	1,996(3)	Rh1-N41	2,009(3)
Rh1-O51	2,074(3)	Rh1-O61	2,103(3)	Rh1-Rh2	2,5610(4)
Rh2-C21	1,992(4)	Rh2-N61	2,004(3)	Rh2-N51	2,022(3)
Rh2-O41	2,081(3)	Rh2-O31	2,096(3)	C11-C12	1,378(5)
C11-C16	1,388(5)	C12-C13	1,393(6)	C13-C14	1,374(7)
C14-C15	1,365(7)	C15-C16	1,404(6)	C21-C26	1,380(5)
C21-C22	1,383(5)	C22-C23	1,399(6)	C23-C24	1,379(7)
C24-C25	1,376(7)	C25-C26	1,403(6)	O31-C31	1,264(4)
C31-N31	1,329(5)	C31-C32	1,514(5)	C32-C33	1,513(6)
C33-C34	1,530(5)	C34-N31	1,462(4)	C34-C35	1,530(5)
C35-O32	1,196(5)	C35-O33	1,337(5)	O33-C36	1,452(6)
O41-C41	1,273(4)	C41-N41	1,314(5)	C41-C42	1,514(5)
C42-C43	1,531(7)	C43-C44	1,552(6)	C44-N41	1,473(5)
C44-C45	1,510(6)	C45-O42	1,197(6)	C45-O43	1,320(6)
O43-C46	1,457(6)	C51-O51	1,280(4)	C51-N51	1,306(5)
C51-C52	1,511(5)	C52-C53	1,525(6)	C53-C54	1,548(6)
C54-N51	1,462(4)	C54-C55	1,498(6)	C55-O52	1,204(6)
C55-O53	1,332(6)	O53-C56	1,426(5)	O61-C61	1,278(4)
C61-N61	1,315(5)	C61-C62	1,517(5)	C62-C63	1,524(7)
C63-C64	1,537(5)	C64-N61	1,453(4)	C64-C65	1,525(5)
C65-O62	1,195(5)	C65-O63	1,325(5)	O63-C66	1,448(6)

C11-Rh1-N31	99,44(14)	C11-Rh1-N41	102,74(14)	N31-Rh1-N41	89,88(12)
C11-Rh1-O51	87,63(13)	N31-Rh1-O51	172,18(11)	N41-Rh1-O51	91,82(12)
C11-Rh1-O61	85,70(13)	N31-Rh1-O61	87,22(11)	N41-Rh1-O61	171,43(12)
O51-Rh1-O61	90,00(11)	C11-Rh1-Rh2	164,22(11)	N31-Rh1-Rh2	89,32(8)
N41-Rh1-Rh2	90,28(9)	O51-Rh1-Rh2	83,03(7)	O61-Rh1-Rh2	81,62(7)
C21-Rh2-N61	100,32(13)	C21-Rh2-N51	101,39(13)	N61-Rh2-N51	90,58(12)
C21-Rh2-O41	86,46(13)	N61-Rh2-O41	172,22(11)	N51-Rh2-O41	91,82(11)
C21-Rh2-O31	87,22(13)	N61-Rh2-O31	86,78(12)	N51-Rh2-O31	171,32(11)
O41-Rh2-O31	89,77(11)	C21-Rh2-Rh1	164,60(10)	N61-Rh2-Rh1	90,77(8)
N51-Rh2-Rh1	89,05(8)	O41-Rh2-Rh1	81,87(7)	O31-Rh2-Rh1	82,73(7)
C12-C11-C16	120,1(4)	C12-C11-Rh1	120,5(3)	C16-C11-Rh1	119,4(3)
C11-C12-C13	119,6(4)	C14-C13-C12	120,6(4)	C15-C14-C13	119,9(4)
C14-C15-C16	120,5(4)	C11-C16-C15	119,2(4)	C26-C21-C22	120,2(4)
C26-C21-Rh2	118,7(3)	C22-C21-Rh2	121,0(3)	C21-C22-C23	119,5(4)
C24-C23-C22	120,2(4)	C25-C24-C23	120,3(4)	C24-C25-C26	119,7(4)
C21-C26-C25	120,0(4)	C31-O31-Rh2	121,4(2)	O31-C31-N31	126,1(3)
O31-C31-C32	123,2(4)	N31-C31-C32	110,7(3)	C33-C32-C31	102,5(3)
C32-C33-C34	102,8(3)	N31-C34-C35	111,0(3)	N31-C34-C33	102,8(3)
C35-C34-C33	107,9(3)	C31-N31-C34	110,1(3)	C31-N31-Rh1	117,7(2)
C34-N31-Rh1	132,1(2)	O32-C35-O33	124,1(4)	O32-C35-C34	125,7(4)
O33-C35-C34	110,1(3)	C35-O33-C36	116,3(4)	C41-O41-Rh2	122,9(2)
O41-C41-N41	126,4(3)	O41-C41-C42	121,4(3)	N41-C41-C42	112,2(3)
C41-C42-C43	103,0(3)	C42-C43-C44	103,8(3)	N41-C44-C45	114,5(3)
N41-C44-C43	104,0(3)	C45-C44-C43	108,9(3)	C41-N41-C44	111,4(3)
C41-N41-Rh1	116,2(2)	C44-N41-Rh1	132,3(2)	O42-C45-O43	125,1(5)
O42-C45-C44	122,4(5)	O43-C45-C44	112,3(4)	C45-O43-C46	115,0(5)
O51-C51-N51	126,4(3)	O51-C51-C52	120,7(3)	N51-C51-C52	112,9(3)
C51-O51-Rh1	122,1(2)	C51-C52-C53	102,7(3)	C52-C53-C54	104,2(3)
N51-C54-C55	114,2(3)	N51-C54-C53	104,7(3)	C55-C54-C53	108,4(3)
C51-N51-C54	111,3(3)	C51-N51-Rh2	117,2(2)	C54-N51-Rh2	131,0(2)

O52-C55-O53	123,3(5)	O52-C55-C54	123,5(5)	O53-C55-C54	112,9(4)
C55-O53-C56	119,9(5)	C61-O61-Rh1	122,2(2)	O61-C61-N61	126,7(3)
O61-C61-C62	122,1(3)	N61-C61-C62	111,2(3)	C61-C62-C63	101,8(3)
C62-C63-C64	101,9(3)	N61-C64-C65	111,8(3)	N61-C64-C63	103,1(3)
C65-C64-C63	108,0(3)	C61-N61-C64	110,3(3)	C61-N61-Rh2	116,3(2)
C64-N61-Rh2	133,2(2)	O62-C65-O63	124,2(4)	O62-C65-C64	125,8(4)
O63-C65-C64	109,9(3)	C65-O63-C66	116,6(4)		

Angles dièdres (°) pour le composé **60**.

C11-Rh1-Rh2-C21	-162,0(6)	N31-Rh1-Rh2-C21	-37,8(4)
N41-Rh1-Rh2-C21	52,0(4)	O51-Rh1-Rh2-C21	143,8(4)
O61-Rh1-Rh2-C21	-125,1(4)	C11-Rh1-Rh2-N61	-25,7(4)
N31-Rh1-Rh2-N61	98,51(12)	N41-Rh1-Rh2-N61	-171,62(13)
O51-Rh1-Rh2-N61	-79,82(11)	O61-Rh1-Rh2-N61	11,21(11)
C11-Rh1-Rh2-N51	64,9(4)	N31-Rh1-Rh2-N51	-170,93(12)
N41-Rh1-Rh2-N51	-81,06(12)	O51-Rh1-Rh2-N51	10,74(11)
O61-Rh1-Rh2-N51	101,78(11)	C11-Rh1-Rh2-O41	156,9(4)
N31-Rh1-Rh2-O41	-78,95(11)	N41-Rh1-Rh2-O41	10,92(12)
O51-Rh1-Rh2-O41	102,72(10)	O61-Rh1-Rh2-O41	-166,25(10)
C11-Rh1-Rh2-O31	-112,3(4)	N31-Rh1-Rh2-O31	11,86(11)
N41-Rh1-Rh2-O31	101,73(12)	O51-Rh1-Rh2-O31	-166,48(11)
O61-Rh1-Rh2-O31	-75,44(11)	N31-Rh1-C11-C12	138,9(3)
N41-Rh1-C11-C12	46,9(3)	O51-Rh1-C11-C12	-44,4(3)
O61-Rh1-C11-C12	-134,6(3)	Rh2-Rh1-C11-C12	-98,1(5)
N31-Rh1-C11-C16	-38,6(3)	N41-Rh1-C11-C16	-130,6(3)
O51-Rh1-C11-C16	138,0(3)	O61-Rh1-C11-C16	47,9(3)
Rh2-Rh1-C11-C16	84,4(5)	C16-C11-C12-C13	3,5(6)
Rh1-C11-C12-C13	-174,0(3)	C11-C12-C13-C14	-1,9(6)
C12-C13-C14-C15	0,4(7)	C13-C14-C15-C16	-0,4(7)
C12-C11-C16-C15	-3,5(6)	Rh1-C11-C16-C15	174,1(3)
C14-C15-C16-C11	1,9(6)	N61-Rh2-C21-C26	-37,6(3)
N51-Rh2-C21-C26	-130,3(3)	O41-Rh2-C21-C26	138,6(3)
O31-Rh2-C21-C26	48,6(3)	Rh1-Rh2-C21-C26	97,8(5)
N61-Rh2-C21-C22	138,7(3)	N51-Rh2-C21-C22	46,0(3)
O41-Rh2-C21-C22	-45,1(3)	O31-Rh2-C21-C22	-135,1(3)
Rh1-Rh2-C21-C22	-85,9(5)	C26-C21-C22-C23	4,7(6)
Rh2-C21-C22-C23	-171,5(3)	C21-C22-C23-C24	-2,9(6)
C22-C23-C24-C25	0,1(7)	C23-C24-C25-C26	1,0(7)
C22-C21-C26-C25	-3,7(6)	Rh2-C21-C26-C25	172,7(3)
C24-C25-C26-C21	0,8(6)	C21-Rh2-O31-C31	153,8(3)
N61-Rh2-O31-C31	-105,7(3)	O41-Rh2-O31-C31	67,3(3)
Rh1-Rh2-O31-C31	-14,5(3)	Rh2-O31-C31-N31	9,3(5)
Rh2-O31-C31-C32	-172,6(3)	O31-C31-C32-C33	-166,3(4)
N31-C31-C32-C33	12,1(4)	C31-C32-C33-C34	-27,2(4)
C32-C33-C34-N31	33,0(4)	C32-C33-C34-C35	-84,4(4)
O31-C31-N31-C34	-172,0(3)	C32-C31-N31-C34	9,6(4)
O31-C31-N31-Rh1	5,8(5)	C32-C31-N31-Rh1	-172,5(2)
C35-C34-N31-C31	88,1(4)	C33-C34-N31-C31	-27,1(4)
C35-C34-N31-Rh1	-89,3(4)	C33-C34-N31-Rh1	155,5(3)
C11-Rh1-N31-C31	153,6(3)	N41-Rh1-N31-C31	-103,5(3)
O61-Rh1-N31-C31	68,4(3)	Rh2-Rh1-N31-C31	-13,2(3)
C11-Rh1-N31-C34	-29,1(3)	N41-Rh1-N31-C34	73,8(3)
O61-Rh1-N31-C34	-114,3(3)	Rh2-Rh1-N31-C34	164,1(3)

N31-C34-C35-O32	-27,0(6)	C33-C34-C35-O32	85,0(5)
O31-C34-C35-O33	156,6(3)	C33-C34-C35-O33	-91,4(4)
O32-C35-O33-C36	-3,9(6)	C34-C35-O33-C36	172,5(4)
C21-Rh2-O41-C41	177,6(3)	N51-Rh2-O41-C41	76,3(3)
O31-Rh2-O41-C41	-95,1(3)	Rh1-Rh2-O41-C41	-12,4(3)
Rh2-O41-C41-N41	6,3(5)	Rh2-O41-C41-C42	-173,8(3)
O41-C41-C42-C43	-168,6(3)	N41-C41-C42-C43	11,4(4)
C41-C42-C43-C44	-20,8(4)	C42-C43-C44-N41	23,3(4)
C42-C43-C44-C45	-99,2(4)	O41-C41-N41-C44	-176,0(4)
C42-C41-N41-C44	4,1(4)	O41-C41-N41-Rh1	7,5(5)
C42-C41-N41-Rh1	-172,4(2)	C45-C44-N41-C41	101,2(4)
C43-C44-N41-C41	-17,6(4)	C45-C44-N41-Rh1	-83,1(4)
C43-C44-N41-Rh1	158,1(3)	C11-Rh1-N41-C41	175,9(3)
N31-Rh1-N41-C41	76,3(3)	O51-Rh1-N41-C41	-96,1(3)
Rh2-Rh1-N41-C41	-13,1(3)	C11-Rh1-N41-C44	0,4(4)
N31-Rh1-N41-C44	-99,3(3)	O51-Rh1-N41-C44	88,4(3)
Rh2-Rh1-N41-C44	171,4(3)	N41-C44-C45-O42	150,8(4)
C43-C44-C45-O42	-93,2(5)	N41-C44-C45-O43	-33,1(5)
C43-C44-C45-O43	82,9(4)	O42-C45-O43-C46	-1,5(7)
C44-C45-O43-C46	-177,5(4)	N51-C51-O51-Rh1	4,6(5)
C52-C51-O51-Rh1	-175,7(3)	C11-Rh1-O51-C51	-178,8(3)
N41-Rh1-O51-C51	78,5(3)	O61-Rh1-O51-C51	-93,1(3)
Rh2-Rh1-O51-C51	-11,5(3)	O51-C51-C52-C53	-169,0(3)
N51-C51-C52-C53	10,8(4)	C51-C52-C53-C54	-18,3(4)
C52-C53-C54-N51	20,2(4)	C52-C53-C54-C55	-102,1(4)
O51-C51-N51-C54	-177,8(4)	C52-C51-N51-C54	2,5(4)
O51-C51-N51-Rh2	9,0(5)	C52-C51-N51-Rh2	-170,7(2)
C55-C54-N51-C51	103,9(4)	C53-C54-N51-C51	-14,5(4)
C55-C54-N51-Rh2	-84,2(4)	C53-C54-N51-Rh2	157,4(3)
C21-Rh2-N51-C51	177,8(3)	N61-Rh2-N51-C51	77,2(3)
O41-Rh2-N51-C51	-95,4(3)	Rh1-Rh2-N51-C51	-13,6(3)
C21-Rh2-N51-C54	6,3(3)	N61-Rh2-N51-C54	-94,4(3)
O41-Rh2-N51-C54	93,0(3)	Rh1-Rh2-N51-C54	174,9(3)
N51-C54-C55-O52	151,4(5)	C53-C54-C55-O52	-92,3(5)
N51-C54-C55-O53	-33,7(5)	C53-C54-C55-O53	82,5(4)
O52-C55-O53-C56	-4,3(7)	C54-C55-O53-C56	-179,2(4)
C11-Rh1-O61-C61	156,5(3)	N31-Rh1-O61-C61	-103,8(3)
O51-Rh1-O61-C61	68,9(3)	Rh2-Rh1-O61-C61	-14,1(3)
Rh1-O61-C61-N61	9,5(5)	Rh1-O61-C61-C62	-170,6(3)
O61-C61-C62-C63	-166,2(4)	N61-C61-C62-C63	13,7(4)
C61-C62-C63-C64	-28,4(4)	C62-C63-C64-N61	33,9(4)
C62-C63-C64-C65	-84,5(4)	O61-C61-N61-C64	-171,5(3)
C62-C61-N61-C64	8,7(4)	O61-C61-N61-Rh2	4,7(5)
C62-C61-N61-Rh2	-175,1(3)	C65-C64-N61-C61	88,5(4)
C63-C64-N61-C61	-27,2(4)	C65-C64-N61-Rh2	-86,8(4)
C63-C64-N61-Rh2	157,4(3)	C21-Rh2-N61-C61	157,1(3)
N51-Rh2-N61-C61	-101,2(3)	O31-Rh2-N61-C61	70,5(3)
Rh1-Rh2-N61-C61	-12,1(3)	C21-Rh2-N61-C64	-27,8(4)
N51-Rh2-N61-C64	73,9(3)	O31-Rh2-N61-C64	-114,4(3)
Rh1-Rh2-N61-C64	163,0(3)	N61-C64-C65-O62	-25,4(6)
C63-C64-C65-O62	87,3(5)	N61-C64-C65-O63	156,8(3)
C63-C64-C65-O63	-90,5(4)	O62-C65-O63-C66	-0,9(6)
C64-C65-O63-C66	177,0(4)		

Données cristallographiques pour le composé **61****Paramètres cristallins**

formule	C ₃₂ H ₄₂ N ₄ O ₄ Rh ₂
Masse molaire	752,52
Forme, couleur	Prisme jaune sombre
Taille, mm	0,22 x 0,15 x 0,05
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a, Å	8,3492(6)
b, Å	12,2916(8)
c, Å	14,5016(10)
α, °	90,0
β, °	90,1910(10)
γ, °	90,0
V, Å ³	1488,22(18)
Z	2
F(000)	768
ρ (calc.), g.cm ⁻³	1,679
μ (MoKα), mm ⁻¹	1,153

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	220(2)
Distance du détecteur, mm	49.39
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,55/image
Domaine en θ, °	2,17 < θ < 27,51
Nb. de réflexions mesurées	13641
Nb. de réflexions indépendantes	3399
Facteur de fusion, R(int)	0,0273
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	2924

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0327, 0,0840
R / wR2(toutes les données)	0,0401, 0,0870
(Δ/σ) _{max}	0,001
Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³	-0,591 / 1,162
GOF	0,996
Nb. de paramètres variables	215

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **61**.

Rh1-C31	1,996(3)	Rh1-N1	1,997(3)
Rh1-N2	2,027(3)	Rh1-O2#1	2,061(2)
Rh1-O1#1	2,105(3)	Rh1-Rh1#1	2,5162(5)
O1-C11	1,291(4)	O1-Rh1#1	2,105(3)
N1-C11	1,304(5)	N1-C15	1,490(10)
C11-C12	1,473(5)	C12-C13	1,541(7)
C13-C14	1,498(8)	C14-C15	1,524(7)
O2-C21	1,290(4)	O2-Rh1#1	2,061(2)
N2-C21	1,306(4)	N2-C25	1,468(15)
C21-C22	1,514(4)	C22-C23	1,503(6)
C23-C24	1,514(7)	C24-C25	1,520(10)
C31-C32	1,389(5)	C31-C36	1,394(5)
C32-C33	1,407(6)	C33-C34	1,364(8)
C34-C35	1,400(8)	C35-C36	1,390(6)
C31-Rh1-N1	103,07(14)	C31-Rh1-N2	96,74(13)
N1-Rh1-N2	88,28(12)	C31-Rh1-O2#1	91,10(12)
N1-Rh1-O2#1	87,95(11)	N2-Rh1-O2#1	171,90(11)
C31-Rh1-O1#1	83,19(13)	N1-Rh1-O1#1	173,67(11)
N2-Rh1-O1#1	91,94(12)	O2#1-Rh1-O1#1	91,03(11)
C31-Rh1-Rh1#1	157,34(11)	N1-Rh1-Rh1#1	99,10(8)
N2-Rh1-Rh1#1	88,47(8)	O2#1-Rh1-Rh1#1	85,05(7)
O1#1-Rh1-Rh1#1	74,58(7)	C11-O1-Rh1#1	133,0(2)
C11-N1-C15	121,8(4)	C11-N1-Rh1	111,0(2)
C15-N1-Rh1	126,9(3)	O1-C11-N1	122,3(3)
O1-C11-C12	114,0(3)	N1-C11-C12	123,7(3)
C11-C12-C13	114,0(4)	C14-C13-C12	113,5(5)
C13-C14-C15	108,1(6)	N1-C15-C14	112,7(6)
C21-O2-Rh1#1	122,1(2)	C21-N2-C25	119,7(4)
C21-N2-Rh1	119,8(2)	C25-N2-Rh1	119,9(3)
O2-C21-N2	123,9(3)	O2-C21-C22	114,4(3)
N2-C21-C22	121,6(3)	C23-C22-C21	117,0(3)
C22-C23-C24	109,3(4)	C23-C24-C25	106,5(7)
N2-C25-C24	113,9(7)	C32-C31-C36	119,7(3)
C32-C31-Rh1	119,5(3)	C36-C31-Rh1	120,8(3)
C31-C32-C33	119,3(4)	C34-C33-C32	121,1(4)
C33-C34-C35	119,6(4)	C36-C35-C34	120,1(4)
C35-C36-C31	120,1(4)		

Opération de symétrie: #1 1-x, 1-y, 1-z.

Angles dièdres (°) pour le composé **61**.

C31-Rh1-N1-C11	175,9(2)	N2-Rh1-N1-C11	-87,6(2)
O2#1-Rh1-N1-C11	85,2(2)	Rh1#1-Rh1-N1-C11	0,6(2)
C31-Rh1-N1-C15	2,3(5)	N2-Rh1-N1-C15	98,8(4)
O2#1-Rh1-N1-C15	-88,3(4)	Rh1#1-Rh1-N1-C15	-173,0(4)
Rh1#1-O1-C11-N1	-0,2(5)	Rh1#1-O1-C11-C12	-179,6(2)
C15-N1-C11-O1	173,6(4)	Rh1-N1-C11-O1	-0,3(4)
C15-N1-C11-C12	-7,1(6)	Rh1-N1-C11-C12	179,0(3)
O1-C11-C12-C13	-171,7(4)	N1-C11-C12-C13	8,9(6)
C11-C12-C13-C14	-34,5(8)	C12-C13-C14-C15	55,6(11)
C11-N1-C15-C14	29,8(9)	C15A-N1-C15-C14	-59(2)
Rh1-N1-C15-C14	-157,4(5)	C13-C14-C15-N1	-52,6(10)
C11-N1-C15A-C14A	-37,0(17)	C15-N1-C15A-C14A	66(2)
Rh1-N1-C15A-C14A	162,4(8)	C13A-C14A-C15A-N1	59,0(19)
C31-Rh1-N2-C21	-154,4(3)	N1-Rh1-N2-C21	102,6(3)
O1#1-Rh1-N2-C21	-71,0(3)	Rh1#1-Rh1-N2-C21	3,5(3)
C31-Rh1-N2-C25	34,5(7)	N1-Rh1-N2-C25	-68,5(7)
O1#1-Rh1-N2-C25	117,9(7)	Rh1#1-Rh1-N2-C25	-167,6(7)
Rh1#1-O2-C21-N2	-8,3(5)	Rh1#1-O2-C21-C22	172,8(2)
C25-N2-C21-O2	173,1(7)	C25A-N2-C21-O2	161(6)
Rh1-N2-C21-O2	1,9(5)	C25-N2-C21-C22	-8,1(8)
C25A-N2-C21-C22	-21(6)	Rh1-N2-C21-C22	-179,3(2)
O2-C21-C22-C23	-176,7(4)	N2-C21-C22-C23	4,4(6)
C21-C22-C23-C24	31,2(8)	C22-C23-C24-C25	-59,8(10)
C21-N2-C25-C24	-24,5(13)	Rh1-N2-C25-C24	146,6(6)
C23-C24-C25-N2	58,7(11)	C21-N2-C25A-C24A	34(10)
C25-N2-C25A-C24A	-75(17)	C23A-C24A-C25A-N2	-55(9)
N1-Rh1-C31-C32	-45,2(3)	N2-Rh1-C31-C32	-135,0(3)
O2#1-Rh1-C31-C32	43,0(3)	O1#1-Rh1-C31-C32	133,9(3)
Rh1#1-Rh1-C31-C32	122,7(3)	N1-Rh1-C31-C36	135,5(3)
N2-Rh1-C31-C36	45,7(3)	O2#1-Rh1-C31-C36	-136,4(3)
O1#1-Rh1-C31-C36	-45,5(3)	Rh1#1-Rh1-C31-C36	-56,6(4)
C36-C31-C32-C33	-4,2(6)	Rh1-C31-C32-C33	176,4(3)
C31-C32-C33-C34	1,4(6)	C32-C33-C34-C35	2,1(7)
C33-C34-C35-C36	-2,6(7)	C34-C35-C36-C31	-0,2(6)
C32-C31-C36-C35	3,7(6)	Rh1-C31-C36-C35	-177,0(3)

Opération de symétrie: #1 1-x, 1-y, 1-z.

Données cristallographiques pour le composé **62****Paramètres cristallins**

formule	C ₃₈ H ₅₄ Cl ₄ N ₄ O ₄ Rh ₂
Masse molaire	978,47
Forme, couleur	Prisme vert
Taille, mm	0,345 x 0,22 x 0,20
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P1
a, Å	10,9770(3)
b, Å	13,1258(4)
c, Å	16,022(11)
α, °	78,884(1)
β, °	74,410(1)
γ, °	73,186(1)
V, Å ³	2109,25(11)
Z	2
F(000)	1000
ρ (calc.), g,cm ⁻³	1,541
μ (Mokα), mm ⁻¹	1,078

Enregistrement des données

Diffractomètre	Bruker Smart1000
Radiation	MoKα (λ=0,71073)
Température, °K	223(2)
Distance du détecteur, mm	49,58
Mode de balayage	ω et φ
Temps d'exposition, mn	0,22/image
Domaine en θ, °	2,63 < θ < 27,50
Nb. de réflexions mesurées	27474
Nb. de réflexions indépendantes	9583
Facteur de fusion, R(int)	0,0220
Réflexions utilisées, (I>2σ(I))	8323

Affinement

R / wR2(I>2σ(I))	0,0300, 0,0661
R / wR2(toutes les données)	0,0361, 0,0687
(Δ/σ) _{max}	0,002
Δρ _{min} /Δρ _{max} e,Å ⁻³	-1,001 / 1,584
GOF	1,000
Nb. de paramètres variables	527

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **62**.

Rh1-N20	2,0078(19)	Rh1-C30	2,010(2)	Rh1-N10	2,012(2)
Rh1-O20#1	2,0777(16)	Rh1-O10#1	2,0825(16)	Rh1-Rh1#1	2,5188(3)
O10-C11	1,287(3)	O10-Rh1#1	2,0825(16)	N10-C11	1,311(3)
N10-C16	1,471(3)	C11-C12	1,510(3)	C12-C13	1,514(4)
C13-C14	1,519(4)	C14-C15	1,522(4)	C15-C16	1,510(5)
N20-C21	1,304(3)	N20-C26	1,468(3)	O20-C21	1,290(3)
O20-Rh1#1	2,0777(16)	C21-C22	1,509(3)	C22-C23	1,526(4)
C23-C24	1,511(4)	C24-C25	1,520(4)	C25-C26	1,524(4)
C30-C31	1,382(3)	C30-C35	1,387(3)	C31-C32	1,397(3)
C32-C33	1,377(4)	C33-C34	1,382(4)	C34-C35	1,394(3)
Rh2-C60	2,000(2)	Rh2-N40	2,011(2)	Rh2-N50	2,014(2)
Rh2-O50#2	2,0829(17)	Rh2-O40#2	2,0845(18)	Rh2-Rh2#2	2,5189(3)
N40-C41	1,304(3)	N40-C46	1,468(3)	O40-C41	1,291(3)
O40-Rh2#2	2,0845(18)	C41-C42	1,519(4)	C42-C43	1,526(4)
C43-C44	1,512(5)	C44-C45	1,525(4)	C45-C46	1,521(4)
N50-C56	1,309(3)	N50-C51	1,468(3)	O50-C56	1,290(3)
O50-Rh2#2	2,0829(17)	C51-C52	1,525(4)	C52-C53	1,522(4)
C53-C54	1,518(4)	C54-C55	1,531(4)	C55-C56	1,515(4)
C60-C61	1,390(4)	C60-C65	1,397(4)	C61-C62	1,390(4)
C62-C63	1,374(5)	C63-C64	1,372(5)	C64-C65	1,391(4)
C1A-C12A	1,720(7)	C1A-C11A	1,756(9)	C1B-C12B	1,722(7)
C1B-C11B	1,756(8)	C1C-C12C	1,719(9)	C1C-C11C	1,753(9)
C1-C12	1,707(3)	C1-C11	1,756(3)		

N20-Rh1-C30	102,43(8)	N20-Rh1-N10	90,29(8)	C30-Rh1-N10	101,12(9)
N20-Rh1-O20#1	173,56(7)	C30-Rh1-O20#1	84,00(8)	N10-Rh1-O20#1	88,82(8)
N20-Rh1-O10#1	88,56(8)	C30-Rh1-O10#1	85,38(8)	N10-Rh1-O10#1	173,50(7)
O20#1-Rh1-O10#1	91,61(7)	N20-Rh1-Rh1#1	95,32(5)	C30-Rh1-Rh1#1	156,19(7)
N10-Rh1-Rh1#1	94,46(5)	O20#1-Rh1-Rh1#1	78,39(5)	O10#1-Rh1-Rh1#1	79,29(4)
C11-O10-Rh1#1	128,11(15)	C11-N10-C16	120,0(2)	C11-N10-Rh1	114,45(16)
C16-N10-Rh1	125,37(16)	O10-C11-N10	123,6(2)	O10-C11-C12	114,5(2)
N10-C11-C12	121,9(2)	C11-C12-C13	114,0(2)	C12-C13-C14	113,1(3)
C13-C14-C15	114,3(3)	C16-C15-C14	115,6(3)	N10-C16-C15	114,6(3)
C21-N20-C26	120,6(2)	C21-N20-Rh1	113,51(15)	C26-N20-Rh1	125,82(16)
C21-O20-Rh1#1	128,97(15)	O20-C21-N20	123,8(2)	O20-C21-C22	114,2(2)
N20-C21-C22	122,0(2)	C21-C22-C23	113,7(2)	C24-C23-C22	113,3(3)
C23-C24-C25	114,8(2)	C24-C25-C26	114,9(2)	N20-C26-C25	114,2(2)
C31-C30-C35	120,5(2)	C31-C30-Rh1	120,13(17)	C35-C30-Rh1	119,29(17)
C30-C31-C32	119,2(2)	C33-C32-C31	120,7(2)	C32-C33-C34	119,8(2)
C33-C34-C35	120,2(2)	C30-C35-C34	119,6(2)	C60-Rh2-N40	102,31(10)
C60-Rh2-N50	101,52(9)	N40-Rh2-N50	91,15(8)	C60-Rh2-O50#2	84,99(9)
N40-Rh2-O50#2	87,70(8)	N50-Rh2-O50#2	173,49(7)	C60-Rh2-O40#2	84,21(9)
N40-Rh2-O40#2	173,48(7)	N50-Rh2-O40#2	87,57(8)	O50#2-Rh2-O40#2	92,86(8)
C60-Rh2-Rh2#2	155,37(7)	N40-Rh2-Rh2#2	96,36(6)	N50-Rh2-Rh2#2	93,97(6)
O50#2-Rh2-Rh2#2	79,81(5)	O40#2-Rh2-Rh2#2	77,37(5)	C41-N40-C46	120,8(2)
C41-N40-Rh2	112,54(16)	C46-N40-Rh2	126,59(17)	C41-O40-Rh2#2	130,07(16)
O40-C41-N40	123,6(2)	O40-C41-C42	114,2(2)	N40-C41-C42	122,2(2)
C41-C42-C43	113,9(2)	C44-C43-C42	113,3(3)	C43-C44-C45	113,7(3)
C46-C45-C44	114,9(3)	N40-C46-C45	115,2(2)	C56-N50-C51	120,1(2)
C56-N50-Rh2	114,96(16)	C51-N50-Rh2	124,92(16)	C56-O50-Rh2#2	127,54(16)
N50-C51-C52	114,7(2)	C53-C52-C51	115,5(3)	C54-C53-C52	113,9(2)
C53-C54-C55	113,8(3)	C56-C55-C54	113,8(2)	O50-C56-N50	123,7(2)

O50-C56-C55	114,6(2)	N50-C56-C55	121,7(2)	C61-C60-C65	119,4(2)
C61-C60-Rh2	119,9(2)	C65-C60-Rh2	120,6(2)	C60-C61-C62	119,9(3)
C63-C62-C61	120,7(3)	C64-C63-C62	119,5(3)	C63-C64-C65	121,1(3)
C64-C65-C60	119,3(3)	C12A-C1A-C11A	112,4(6)	C12B-C1B-C11B	111,8(6)
C12C-C1C-C11C	111,9(9)	C12-C1-C11	113,8(2)		

Opération de symétrie: #1 1-x, 1-y, 2-z. #2 -x,-y, 1-z.

Angles dièdres (°) pour le composé **62**.

N20-Rh1-N10-C11	-96,24(18)	C30-Rh1-N10-C11	161,03(18)
O20#1-Rh1-N10-C11	77,38(18)	Rh1#1-Rh1-N10-C11	-0,88(18)
N20-Rh1-N10-C16	78,9(2)	C30-Rh1-N10-C16	-23,8(2)
O20#1-Rh1-N10-C16	-107,5(2)	Rh1#1-Rh1-N10-C16	174,3(2)
Rh1#1-O10-C11-N10	4,2(4)	Rh1#1-O10-C11-C12	-177,55(17)
C16-N10-C11-O10	-176,9(2)	Rh1-N10-C11-O10	-1,5(3)
C16-N10-C11-C12	4,9(4)	Rh1-N10-C11-C12	-179,7(2)
O10-C11-C12-C13	-114,1(3)	N10-C11-C12-C13	64,2(4)
C11-C12-C13-C14	-81,4(4)	C12-C13-C14-C15	60,7(5)
C13-C14-C15-C16	-58,5(5)	C11-N10-C16-C15	-69,2(3)
Rh1-N10-C16-C15	115,9(2)	C14-C15-C16-N10	79,2(4)
C30-Rh1-N20-C21	-162,68(18)	N10-Rh1-N20-C21	95,87(18)
O10#1-Rh1-N20-C21	-77,73(18)	Rh1#1-Rh1-N20-C21	1,37(18)
C30-Rh1-N20-C26	20,3(2)	N10-Rh1-N20-C26	-81,2(2)
O10#1-Rh1-N20-C26	105,21(19)	Rh1#1-Rh1-N20-C26	-175,70(19)
Rh1#1-O20-C21-N20	-1,7(4)	Rh1#1-O20-C21-C22	179,62(18)
C26-N20-C21-O20	177,0(2)	Rh1-N20-C21-O20	-0,2(3)
C26-N20-C21-C22	-4,4(4)	Rh1-N20-C21-C22	178,3(2)
O20-C21-C22-C23	114,5(3)	N20-C21-C22-C23	-64,2(4)
C21-C22-C23-C24	80,6(3)	C22-C23-C24-C25	-60,9(4)
C23-C24-C25-C26	58,9(4)	C21-N20-C26-C25	69,1(3)
Rh1-N20-C26-C25	-114,0(2)	C24-C25-C26-N20	-79,2(3)
N20-Rh1-C30-C31	-140,14(19)	N10-Rh1-C30-C31	-47,4(2)
O20#1-Rh1-C30-C31	40,25(19)	O10#1-Rh1-C30-C31	132,4(2)
Rh1#1-Rh1-C30-C31	82,6(3)	N20-Rh1-C30-C35	43,4(2)
N10-Rh1-C30-C35	136,16(19)	O20#1-Rh1-C30-C35	-136,2(2)
O10#1-Rh1-C30-C35	-44,12(19)	Rh1#1-Rh1-C30-C35	-93,9(2)
C35-C30-C31-C32	-2,3(4)	Rh1-C30-C31-C32	-178,75(19)
C30-C31-C32-C33	1,1(4)	C31-C32-C33-C34	0,1(4)
C32-C33-C34-C35	0,0(4)	C31-C30-C35-C34	2,4(4)
Rh1-C30-C35-C34	178,9(2)	C33-C34-C35-C30	-1,3(4)
C60-Rh2-N40-C41	161,42(18)	N50-Rh2-N40-C41	-96,53(19)
O50#2-Rh2-N40-C41	77,06(18)	Rh2#2-Rh2-N40-C41	-2,41(18)
C60-Rh2-N40-C46	-21,8(2)	N50-Rh2-N40-C46	80,3(2)
O50#2-Rh2-N40-C46	-106,1(2)	Rh2#2-Rh2-N40-C46	174,4(2)
Rh2#2-O40-C41-N40	0,5(4)	Rh2#2-O40-C41-C42	179,94(18)
C46-N40-C41-O40	-175,3(2)	Rh2-N40-C41-O40	1,7(3)
C46-N40-C41-C42	5,3(4)	Rh2-N40-C41-C42	-177,7(2)
O40-C41-C42-C43	-117,2(3)	N40-C41-C42-C43	62,3(4)
C41-C42-C43-C44	-81,3(3)	C42-C43-C44-C45	63,2(4)
C43-C44-C45-C46	-60,1(4)	C41-N40-C46-C45	-68,4(3)
Rh2-N40-C46-C45	115,1(2)	C44-C45-C46-N40	78,8(4)
C60-Rh2-N50-C56	-158,50(19)	N40-Rh2-N50-C56	98,70(19)
O40#2-Rh2-N50-C56	-74,91(18)	Rh2#2-Rh2-N50-C56	2,24(18)
C60-Rh2-N50-C51	24,4(2)	N40-Rh2-N50-C51	-78,4(2)

O40#2-Rh2-N50-C51	107,9(2)	Rh2#2-Rh2-N50-C51	-174,90(19)
C56-N50-C51-C52	69,8(3)	Rh2-N50-C51-C52	-113,2(2)
N50-C51-C52-C53	-79,6(3)	C51-C52-C53-C54	58,0(4)
C52-C53-C54-C55	-60,4(4)	C53-C54-C55-C56	81,2(3)
Rh2#2-O50-C56-N50	-1,3(4)	Rh2#2-O50-C56-C55	179,81(17)
C51-N50-C56-O50	176,1(2)	Rh2-N50-C56-O50	-1,1(3)
C51-N50-C56-C55	-5,0(4)	Rh2-N50-C56-C55	177,67(19)
C54-C55-C56-O50	115,1(3)	C54-C55-C56-N50	-63,8(3)
N40-Rh2-C60-C61	-42,1(2)	N50-Rh2-C60-C61	-135,8(2)
O50#2-Rh2-C60-C61	44,4(2)	O40#2-Rh2-C60-C61	137,8(2)
Rh2#2-Rh2-C60-C61	96,3(3)	N40-Rh2-C60-C65	141,2(2)
N50-Rh2-C60-C65	47,4(2)	O50#2-Rh2-C60-C65	-132,3(2)
O40#2-Rh2-C60-C65	-38,9(2)	Rh2#2-Rh2-C60-C65	-80,4(3)
C65-C60-C61-C62	-1,3(4)	Rh2-C60-C61-C62	-178,0(2)
C60-C61-C62-C63	0,5(5)	C61-C62-C63-C64	0,2(5)
C62-C63-C64-C65	-0,2(5)	C63-C64-C65-C60	-0,5(5)
C61-C60-C65-C64	1,3(4)	Rh2-C60-C65-C64	178,0(2)

Opération de symétrie: #1 1-x, 1-y, 2-z. #2 -x,-y, 1-z.