



HAL
open science

Nouvelles paires de Lewis frustrées à partir de complexes du groupe 6 et de boranes pour l'activation du diazote et sa fonctionnalisation

Anaïs Coffinet

► **To cite this version:**

Anaïs Coffinet. Nouvelles paires de Lewis frustrées à partir de complexes du groupe 6 et de boranes pour l'activation du diazote et sa fonctionnalisation. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30125 . tel-03148892

HAL Id: tel-03148892

<https://theses.hal.science/tel-03148892>

Submitted on 22 Feb 2021

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.

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Anaïs COFFINET

Le 13 novembre 2020

**Nouvelles paires de Lewis frustrées à partir de complexes du
groupe 6 et de boranes pour l'activation du diazote et sa
fonctionnalisation**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Michel ETIENNE et Antoine SIMONNEAU

Jury

Mme Alessandra QUADRELLI, Rapporteur

M. Ally AUKAULOO, Rapporteur

M. Olivier CHUZEL, Examineur

Mme Blanca MARTIN-VACA, Examinatrice

M. Michel ETIENNE, Co-directeur de thèse

M. Antoine SIMONNEAU, Co-directeur de thèse

Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu Alessandra Quadrelli et Ally Aukauloo pour avoir accepté d'être les rapporteurs pour ma thèse et donc d'avoir lu et jugé mes travaux de thèse. Je remercie également Olivier Chuzel et Blanca Martin-Vaca d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je souhaite évidemment remercier mes directeurs de thèse Michel Étienne et Antoine Simonneau pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe E (métaux du groupe 4 et 5) au début de ma thèse devenu l'équipe N (Activation de petites molécules) peu avant le départ à la retraite de Michel. J'ai pu passer de très agréable en moment en la compagnie de mes deux directeurs avec qui ce fut une joie de travailler mais aussi de se détendre autour d'une bonne bière. Je tiens à remercier particulièrement Antoine qui m'a encadré pendant ces trois ans de thèse. J'espère que tu ne regrettes pas de m'avoir choisi comme ta première étudiante en thèse, en tout cas pour moi je suis très honorée et fière d'avoir pu évoluer à tes côtés. En effet, tu as su me laisser très vite la liberté dont j'avais besoin pour travailler tout en m'encadrant comme il le fallait au moment où j'en avais besoin et au moment où tu estimais que j'en avais besoin. Je ne te remercierais jamais assez pour tout ce que tu as pu m'apporter, merci de m'avoir fait grandir.

Je voudrais ensuite remercier toute l'équipe N et plus particulièrement l'ancienne équipe E. Merci à Natalie d'avoir été là au début de ma thèse avec ton sourire et ta bonne humeur contagieuse. Merci à Amal (alias Boubou) avec qui j'ai toujours apprécié travailler depuis le début (tes Bouboulettes m'ont beaucoup fait rire ^^). J'ai vraiment passé de bons moments avec toi reste comme tu es et courage à toi pour l'année à venir. Merci également à David le rigolo du labo qui mettait du fun parfois avec ses blagues ou sa mémoire de poisson rouge ou encore son incapacité à manger proprement ou garder des t-shirts sans trou ^^ merci aussi de m'avoir aidé quand j'en avais besoin au labo et merci pour ce travail d'équipe qui nous a valu un joli papier ! Merci également à Luna ma petite stagiaire tout droit venu du Québec que j'ai adoré encadrer pour sa gentillesse et son sérieux. Merci à Quentin qui m'a fait rire parfois avec son petit accent, bon courage pour la suite de ta thèse.

Un grand merci également à toutes les belles personnes que j'ai pu rencontrer dans d'autres équipes tout au long de ma thèse : Jérémy qui a soutenu peu de temps après mon arrivée, Paul avec qui j'ai passé de bons moments dégustation de rhum, Aurèle (alias petit crapaud) et Romane (alias Rominou) les colocs du fun et de la rigolage avec qui c'était un

Remerciements

plaisir de se vider la tête à l'escalade, la piscine ou encore pendant nos petites soirées (et encore merci d'avoir gardé mon petit chat d'amour ^^). Merci également à Céline P, Valentin, Nans, Katia, Émilie, Raphaël, Cécile, Vania, Céline D, Pierre, Antoine T, François-Xavier, Tiffany, Emmanuel, François, Guillaume et Elias avec qui j'ai pu avoir d'agréables discussions au travail ou autour d'un verre.

Je tiens aussi à remercier tous les membres des services techniques du laboratoire en particulier Laure qui m'a permis d'avoir plein de structures RX grâce à sa détermination pour trouver le cristal qui passe bien, Francis, David et maintenant Antoine pour le fonctionnement de la RMN que j'utilise très (un peu trop) fréquemment qui réparent le plus rapidement possible les problèmes. Je remercie aussi le reste des plateformes technique et administrative du laboratoire qui font fonctionner quotidiennement le laboratoire.

Je voudrais aussi remercier mes amis de longue date qui me suivent toujours à savoir la meilleure des meilleures Élodie qui me supporte depuis 25 ans (force à elle ^^) et avec qui on ne sait jamais perdue de vue je te love trop chaton ! Ensuite à mes coupines d'écoles d'ingé avec qui on prend toujours plaisir à se retrouver un peu partout en France, prochaine destination Béziers pour voir la nouvelle venue de la bande, la petite Anna (alias Babychou), que nos réunions puissent durer le plus d'années possibles :). Et merci aussi à mes autres amis de Montpel : Thomas, Nico, Steph, Maï, Alex, Romain, Claire, Anna ...

Pour finir, je remercie tous mes proches. Tout d'abord, mes parents qui m'ont toujours soutenu dans tout ce que j'ai pu entreprendre depuis ma plus tendre enfance et qui m'ont toujours encouragée à faire ce que je voulais et ce qui me passionne peu importe les barrières auxquels on peut faire face. Merci à mon frère d'avoir ouvert la voie aux études supérieures et je suis fière de te rejoindre en tant que Docteur soon. Merci à ma cousine Tiphane que j'aime tellement tu es plus qu'une simple cousine mais un vrai soutien, une sœur, une amie merci pour ces sorties sur Toulouse ou Carcassonne, j'ai aimé t'avoir près de moi ! Merci à tout le reste de ma famille que je sais me soutiens par la pensée. Enfin, merci à toi Thibault, merci d'être arrivée dans ma vie au moment où je m'y attendais le moins, de ne pas avoir été découragé par le fait que j'entrais dans ma dernière année de thèse et donc par la période où je n'ai pas dû toujours être la plus facile à vivre surtout pendant l'écriture de la thèse enfermée (que dis-je confinée) chez toi. Bref merci d'avoir été là et j'espère que tu le resteras pour longtemps, merci mon chat <3.

Liste des abréviations	1
Généralités	3
Liste des molécules - Chapitre I	5
Liste des molécules - Chapitre II	7
Liste des molécules - Chapitre III	10

INTRODUCTION GENERALE : FIXATION DE L'AZOTE

1. Le diazote	13
1.1. Généralités	13
1.2. Caractéristiques physico-chimiques.....	13
1.3. Utilisations du diazote	16
2. Le procédé enzymatique de fixation de l'azote <i>via</i> la nitrogénase.....	17
2.1. Cycle de l'azote	17
2.2. Les nitrogénases	18
2.3. Mécanisme de réduction du diazote par les nitrogénases.....	19
3. Le procédé Haber-Bosch.....	21
3.1. Premiers procédés chimiques de réduction du diazote	21
3.2. Le procédé Haber-Bosch	22
4. Le diazote comme ligand de complexes métalliques.....	24
4.1. Les différents modes de coordinations du ligand diazote	24
4.2. Le mode de coordination terminal	27
4.3. Les débuts de la chimie de coordination du diazote	28

CHAPITRE I : RÉACTIVITÉ DE COMPLEXES DE DIAZOTE DE MÉTAUX DU GROUPE 6 AVEC LE TRIS(PENTAFLUOROPHÉNYL)BORANE

1. Introduction.....	33
1.1. Adduit avec des acides de Lewis du type aluminium-alkyles – étude de la basicité du ligand N ₂ coordiné	34
1.2. Adduits de complexes de fer possédant un ligand diazote terminal avec de forts électrophiles du groupe p	36
1.3. Objectif : fonctionnalisation du diazote inspirée par la chimie des paires de Lewis frustrées (PLF)	38
2. Synthèses des complexes de diazote et du B(C₆F₅)₃	42
2.1. Synthèse des complexes <i>trans</i> -[M(N ₂) ₂ (dppe) ₂]	42
2.2. Synthèse des complexes <i>trans</i> -[M(N ₂) ₂ (depe) ₂]	45
2.3. Synthèse des complexes [M(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄]	51
2.4. Comparaison des différents complexes synthétisés.....	53
2.5. Synthèse du B(C ₆ F ₅) ₃ 17	54
3. Réactivité des adduits des complexes [M(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] avec des molécules organiques	57
3.1. Résultats préliminaires.....	57
3.2. Réactivité des adduits [M(dppe) ₂ (N ₂)B(C ₆ F ₅) ₃] avec des molécules organiques.	62
4. Réaction du B(C₆F₅)₃ avec les autres complexes de diazote synthétisés.....	65
4.1. Adduits des complexes <i>trans</i> -[M(N ₂) ₂ (depe) ₂] avec un équivalent de B(C ₆ F ₅) ₃	65
4.2. Adduits des complexes <i>trans</i> -[M(N ₂) ₂ (depe) ₂] avec deux équivalents de B(C ₆ F ₅) ₃ ..	68
4.3. Dissociation du ligand N ₂ en position <i>trans</i> dans les complexes <i>trans</i> -[M(depe) ₂ (N ₂) ₂ B(C ₆ F ₅) ₃].....	71
4.4. Essai de formation d'adduit entre les complexes [M(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄] et le B(C ₆ F ₅) ₃ .	72
5. Réactivité des adduits <i>trans</i>-[M(N₂)₂(depe)₂B(C₆F₅)₃] avec des molécules organiques	75
6. Réaction des adduits B(C₆F₅)₃-complexes de diazote avec le dihydrogène	77
6.1. Résultat préliminaire	77
6.2. Extension de la réactivité du dihydrogène aux autres adduits	77
7. Conclusion	80

PARTIE EXPÉRIMENTALE - CHAPITRE I

1. Synthèses et caractérisation	85
1.1. Synthèse de <i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (dppe) ₂] (4)	85
1.2. Synthèse de [WCl ₄ (PPh ₃) ₂] (43)	86
1.3. Synthèse de [WCl ₄ (dppe)] (44)	86
1.4. Synthèse de <i>trans</i> -[W(N ₂) ₂ (dppe) ₂] (5)	87
1.5. Synthèse de [MoCl ₃ (THF) ₃] (46)	88
1.6. Synthèse de <i>trans</i> -[MoCl ₂ (depe) ₂] (48)	88
1.7. Synthèse de <i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (depe) ₂] (45)	89
1.8. Synthèse de [WCl ₄ (PMe ₃) ₃] (52)	90
1.9. Synthèse de <i>trans</i> -[WCl ₂ (PMe ₃) ₄] (53)	91
1.10. Synthèse de <i>trans</i> -[WCl ₂ (depe) ₂] (54)	92
1.11. Synthèse de <i>trans</i> -[W(N ₂) ₂ (depe) ₂] (49)	92
1.12. Synthèse de <i>trans</i> -[W(¹⁵ N ₂) ₂ (depe) ₂] ([¹⁵ N]- 49)	94
1.13. Synthèse de [Mo(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄] (55) (<i>cis/trans</i> , 88/12)	95
1.14. Synthèse de <i>cis</i> -[W(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄] (31)	96
1.15. Synthèse de B(C ₆ F ₅) ₃ 17	97
1.16. Synthèse du complexe 73	98
1.17. Synthèse du complexe 74	99
1.18. Synthèse du complexe 79	100
1.19. Synthèse de [Mo(N ₂) ₂ (depe) ₂ B(C ₆ F ₅) ₃] (87)	101
1.20. Synthèse de [W(N ₂) ₂ (depe) ₂ B(C ₆ F ₅) ₃] (88)	101
1.21. Synthèse du complexe 93	102
1.22. Synthèse du complexe 97	103
1.23. Synthèse du complexe 98	104
1.24. Synthèse du complexe 99	104
2. Données cristallographiques	106

2.1. Complexe 87	106
2.2. Complexe 88	107
2.3. Complexe 93	108
2.4. Complexe 99	109

CHAPITRE II : RÉACTIVITÉ DE COMPLEXES DE DIAZOTE DE MÉTAUX DU GROUPE 6 AVEC DES HYDROBORANES

1. Introduction.....	113
1.1. État de l'art	113
1.1.1. Réaction des boranes avec des complexes de diazote	113
1.1.2. Hydroboration du diphenyldiazométhane	117
1.2. Objectifs	118
2. Synthèse des hydroboranes	120
2.1. Synthèse du $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 30	120
2.2. Synthèse du HBCy_2 7 , HBIpc_2 42 et HBMes_2 43	122
3. Réactivité des complexes $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ avec l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.....	123
4. Réactivité des complexes $\text{trans-}[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ avec l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	127
5. Réactivité des complexes $\text{trans-}[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ avec l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, le cas spécial du complexe de tungstène	131
6. Réactivité du complexe $\text{trans-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ avec d'autres hydroboranes.....	143
6.1. Réactivité avec le dicyclohexylborane, HBCy_2 7 et le diisopinocampféylborane, HBIpc_2 42	143
6.2. Réactivité avec le 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-BBN 8	148
6.3. Réactivité avec le catecholborane, HBCat 70	152
6.4. Réactivité avec le pinacolborane, HBpin 20 et le dimésitylborane, HBMes_2 43 .	154
7. Étude de la réactivité de complexes cationiques avec le dihydrogène	155
7.1. Réactivité du complexe 54 avec le dihydrogène	155

7.2. Essai d'abstraction de l'hydrure de tungstène pour la synthèse d'un nouveau complexe cationique.....	157
7.3. Synthèse des complexes de tungstènes et molybdènes contenant un ligand chlorure	160
7.4. Essai d'abstraction du ligand chlorure sur le complexe 75	162
8. Conclusion	165

PARTIE EXPÉRIMENTALE - CHAPITRE II

1. Synthèses et caractérisation	169
1.1. Synthèse de $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 36	169
1.2. Synthèse de $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 38	169
1.3. Synthèse de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 30	170
1.4. Synthèse de l'adduit 44	171
1.5. Synthèse du complexe 46	172
1.6. Synthèse du complexe 48	173
1.7. Synthèse du complexe 49	174
1.8. Synthèse du complexe 51	175
1.9. Synthèse du complexe 53	176
1.10. Synthèse du complexe 54	177
1.11. Synthèse du complexe 56	178
1.12. Synthèse du complexe 59	179
1.13. Caractérisation partielle de l'adduit 58	180
1.14. Caractérisation partielle du composé 62	180
1.15. Synthèse du composé 64	181
1.16. Synthèse du complexe 65	181
1.17. Synthèse du complexe 66	182
1.18. Synthèse du complexe 67	183
1.19. Synthèse du complexe 69	184

1.20. Synthèse du complexe 71	185
1.21. Synthèse du complexe 74	186
1.22. Synthèse du complexe 75	187
1.23. Synthèse du complexe 76	187
1.24. Synthèse du complexe 77	188
1.25. Synthèse du complexe 78	189
1.26. Synthèse du complexe 79	190
1.27. Synthèse du complexe 80	190
1.28. Synthèse du complexe 82	191
2. Données cristallographiques	193
2.1. Complexe 46 et adduit 44	193
2.2. Complexe 49	194
2.3. Complexe 53	195
2.4. Complexe 54	196
2.5. Complexe 59	197
2.6. Complexe 65	198
2.7. Complexe 68	199
2.8. Complexe 69	200
2.9. Complexe 71	201
2.10. Complexe 82	202

CHAPITRE III : UTILISATION D'UN COMPLEXE NITRURE DANS UNE PAIRE DE LEWIS FRUSTRÉE

1. Introduction	205
1.1. État de l'art	205
1.2. Objectifs	209
2. Synthèse du complexe de Cummins 1	211

2.1. Synthèse du ligand amidure 27	211
2.2. Synthèse du complexe de molybdène (III) 34	212
2.3. Synthèse du complexe de Cummins 1	213
3. Réactivité avec des boranes et silanes	215
3.1. Réactivité avec B(C ₆ F ₅) ₃ 19	215
3.2. Réactivité avec HB(C ₆ F ₅) ₂ 41	216
3.3. Réactivité avec HSiEt ₃ 43 et HSiPh ₃ 45	218
4. Réactivité avec des composés organiques	220
4.1. Réactivité de l'adduit 40	220
4.2. Réactivité de l'adduit 42	221
5. Activation du dihydrogène	225
5.1. Réactivité avec le dihydrogène libre.....	225
5.2. Réactivité avec [(t-Bu) ₃ PH] ⁺ [HB(C ₆ F ₅) ₃] ⁻ 57	226
6. Conclusion	227

PARTIE EXPÉRIMENTALE - CHAPITRE III

1. Synthèses et caractérisation	231
1.1. Synthèse du composé 33	231
1.2. Synthèse du composé 27	232
1.3. Synthèse du composé 28	232
1.4. Synthèse du composé 34	233
1.5. Synthèse du composé 1	234
1.6. Synthèse du composé 40	235
1.7. Synthèse du composé 42	236
1.8. Synthèse du composé 44	237
1.9. Synthèse du composé 46	238
1.10. Synthèse du composé 54	238

1.11. Synthèse du composé 55	239
1.12. Synthèse du composé 57	240
2. Données cristallographiques	241
2.1. Complexe 40	241
2.2. Complexe 41	242

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

RÉFÉRENCES

Liste des abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
ADP	Adénosine diphosphate
AL	Acide de Lewis
AN	Acceptor number
ARN	Acide ribonucléique
ATP	Adénosine triphosphate
BAr^{F_4}	Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate
BL	Base de Lewis
BBN	Borabicyclononane
BV	Orbitale la plus basse vacante
CDS	Cambridge Structural Database
d	Doublet
DCM	Dichlorométhane
dd	Doublet de doublet
depe	1,2-bis(diéthylphosphino)éthane
DFT	Density Functional Theory
DIC	Diisopropylcarbodiimide
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
E^+	Électrophile
ESH	Électrode standard à hydrogène
HO	Orbitale la plus haute occupée
IR	Infrarouge

Liste des abréviations

m	Multiplet
NBO	Natural Bond Order
Nu ⁻	Nucléophile
PLF	Paire de Lewis Frustrées
PLFTM	Paire de Lewis Frustrées contenant un métal de transition
q	Quadruplet
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RX	Rayon X
s	Singulet
SD	Standard deviation
t	Triplet
TA	Température ambiante
TBME	Méthyl tert-butyl éther
THF	Tétrahydrofurane
TOF	Turnover Frequency
Tol- <i>d</i> ₈	Toluène- <i>d</i> ₈

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de l'université Paul Sabatier (Toulouse III), sous la direction du Pr. Michel Étienne et du Dr. Antoine Simonneau.

Ce manuscrit de thèse est divisé en 5 parties. La première comporte l'introduction générale sur la fixation du diazote. Il s'ensuit trois chapitres constitués d'une partie sur l'état de l'art puis d'une partie sur les résultats avant de finir chaque chapitre par une conclusion et une partie contenant les protocoles expérimentaux. La dernière partie comporte la conclusion générale ainsi que les références pour tout le manuscrit.

Les différents schémas, figures et tableaux sont indexés par chapitre. Il en va de même pour la numérotation en chiffre arabe des molécules qui change à chaque chapitre (incluant la partie expérimentale). Des feuilles récapitulatives des molécules et de leur numérotation sont fournies.

Toutes les réactions ont été réalisées dans de la verrerie séchée au décapeur thermique ou dans un four et exempt d'air grâce à l'utilisation d'une boîte à gants Jacomex remplie de diazote ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) ou argon ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 2$ ppm, dans le cas des expériences avec les composés enrichis en ^{15}N). Les solvants utilisés ont préalablement été séchés (le toluène, le THF, le diéther, le dichlorométhane et le *n*-pentane sont passés à travers une machine de purification de solvant Puresolv MD 7 ; l'hexane, le fluorobenzène, chlorobenzène, le benzène et l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) sont distillés sur CaH_2), dégazés par des cycles de congélation-pompage-décongélation, de nouveau séchés sur du tamis moléculaire et stockés en boîte à gants. Le C_6D_6 , le CD_2Cl_2 , le C_6D_5Cl et le toluène- d_8 (achetés chez *Eurisotop*) sont dégazés par des cycles de congélation-pompage-décongélation, séchés sur du tamis moléculaire et stockés en boîte à gants. Les réactifs utilisés non décrits dans la partie expérimentale ont été achetés à des fournisseurs et utilisés sans purification sauf mention contraire.

Les spectres RMN 1H , ^{11}B , ^{19}F et ^{31}P ont été enregistrés dans le C_6D_6 , le CD_2Cl_2 , le C_6D_5Cl ou le toluène- d_8 dans des tubes équipés de valves J. Young dans un spectromètre Bruker Advance III 400. Les déplacements chimiques sont en parties par millions (ppm) par rapport au tétraméthylsilane et sont référencés par rapport à la résonance du solvant résiduel qui sert

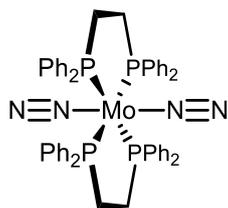
Généralités

d'étalon interne (C_6HD_5 : δ reporté = 7,16 ppm; $CHDCl_2$: δ reporté = 5,32 ppm; C_6HD_4Cl : δ reporté = 6,96 ppm; C_7HD_7 : δ reporté = 2,08 ppm en RMN 1H). Les spectres RMN ^{11}B , ^{19}F et ^{31}P ont été calibrés selon les recommandations utilisant une échelle de déplacement chimique unifié basée sur la résonance du proton du tétraméthylsilane comme référence primaire.¹ Les données sont reportées ainsi : déplacement chimique, multiplicité (br = large, s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, p = quintuplet, m = multiplet), constante de couplage (Hz) et intégration. Les spectres sont édités grâce au logiciel MestReNova 8 pour Windows.

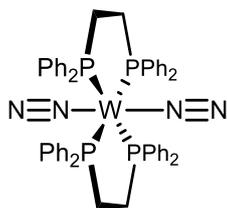
Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés dans une boîte à gants Jacomex remplie de diazote ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) sur un spectrophotomètre Agilent Cary 630 FT-IR équipé de modules ATR ou de transmission et sont reportés en nombre d'ondes (cm^{-1}).

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service analytique du Laboratoire de Chimie de Coordination sur des échantillons scellés dans des capsules d'étain sous diazote ; les résultats sont une moyenne de deux mesures indépendantes.

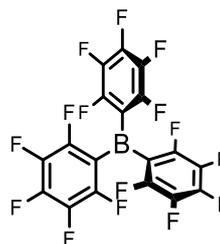
Les données pour les différents composés analysés par diffraction des rayons X ont été collectées à basse température (100K-110K) sur un diffractomètre Bruker Kappa Apex II utilisant une micro-source de radiation Mo-Ka ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$) et équipé d'un appareil réfrigérant Oxford Cryosystems Cryostream. Les structures ont été résolues par méthodes directes et affinées par des procédures de moindres carrés grâce au programme SHELX97 contenant le logiciel WinGX ou grâce au logiciel Crystal. Les facteurs de diffusions atomiques proviennent des tables internationales pour la cristallographie par rayons X. Tous les hydrogènes ont été placés de façon géométrique et affinés en utilisant un « riding model ». Tous les atomes hors hydrogène ont été affinés de façon anisotrope. Le dessin des molécules dans les figures qui suivent ont été faites à partir du logiciel Mercury avec des ellipses de 30% de probabilité de déplacement pour les atomes hors hydrogène. Le code couleur suivant décrit le type d'atomes dans les structures moléculaires : hydrogène, blanc ; bore, rose, carbone, gris ; azote, bleu ; fluor, vert clair ; phosphore, orange ; chlore, vert ; molybdène, bleu-vert ; tungstène, bleu clair.



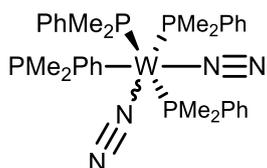
4



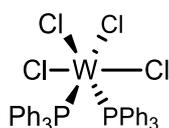
5



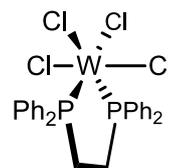
17



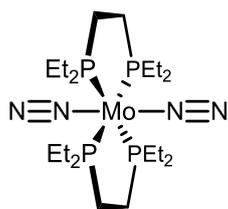
31



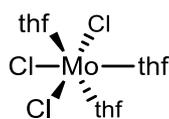
43



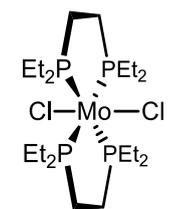
44



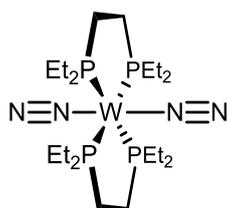
45



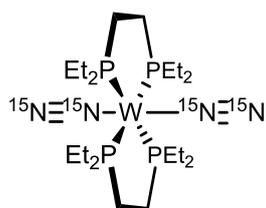
46



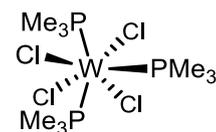
48



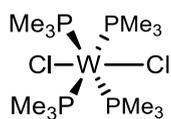
49



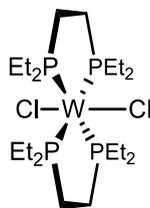
[¹⁵N]-49



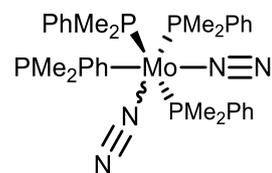
52



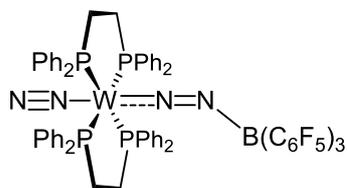
53



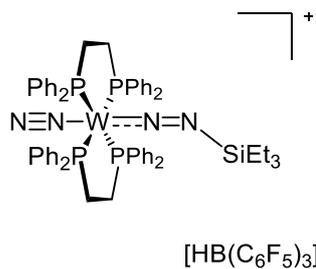
54



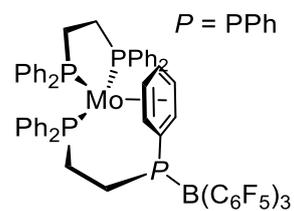
55



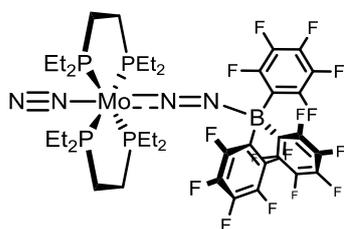
73



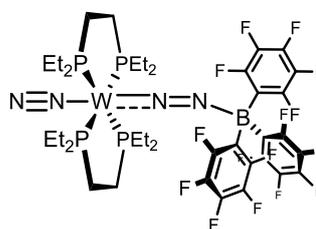
74



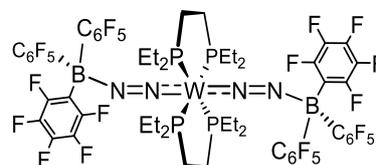
79



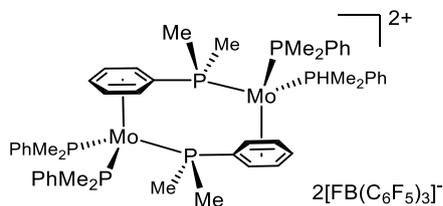
87



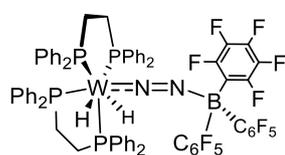
88



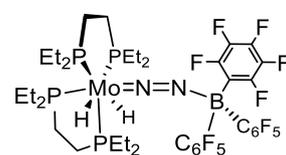
89



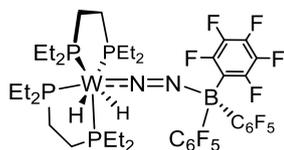
93



97

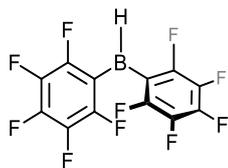


98

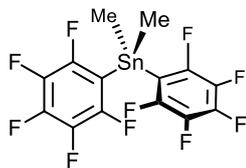


99

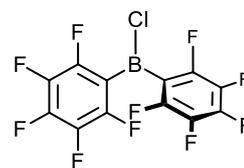




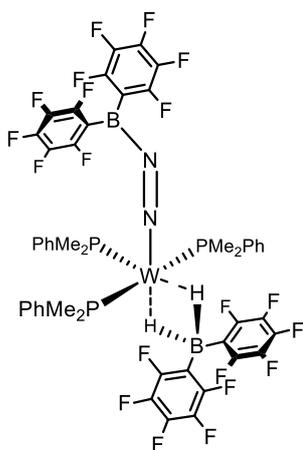
30



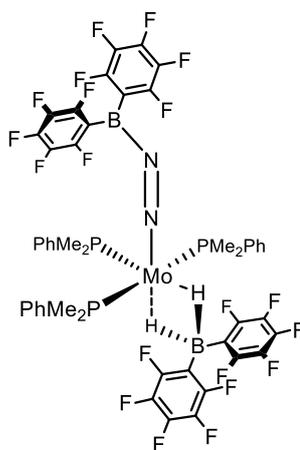
36



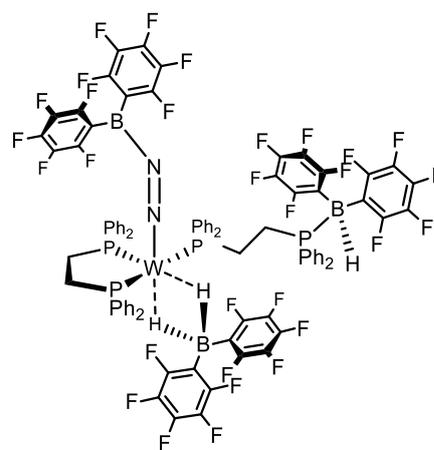
38



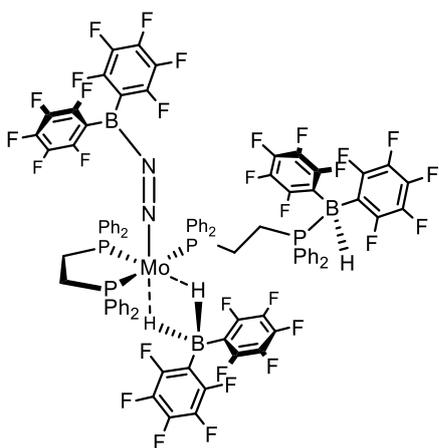
46



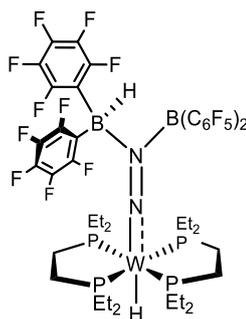
48



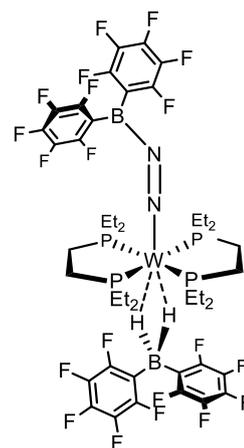
49



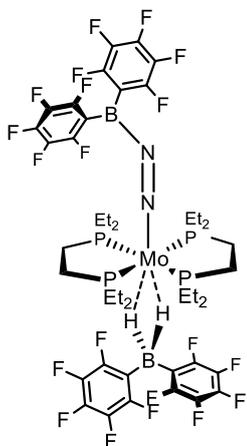
51



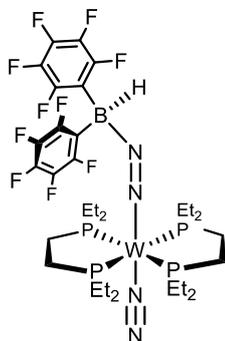
53



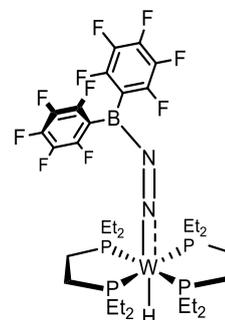
54



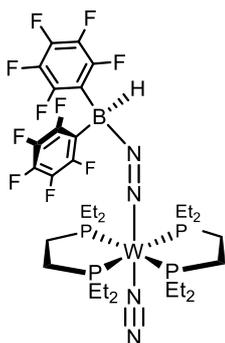
56



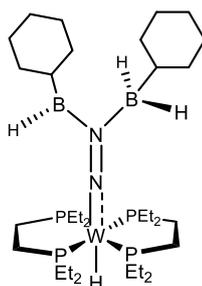
58



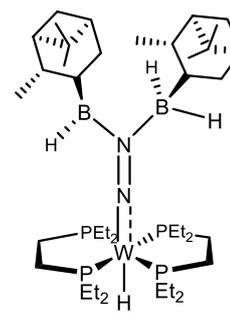
59



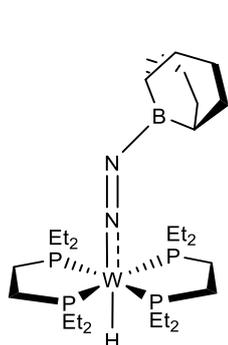
60



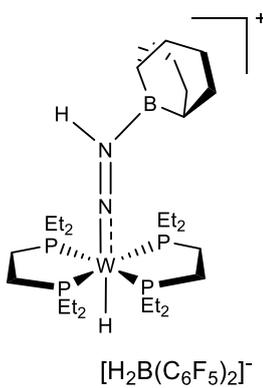
65



66

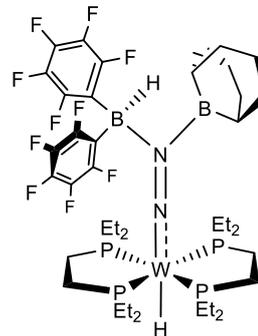


67



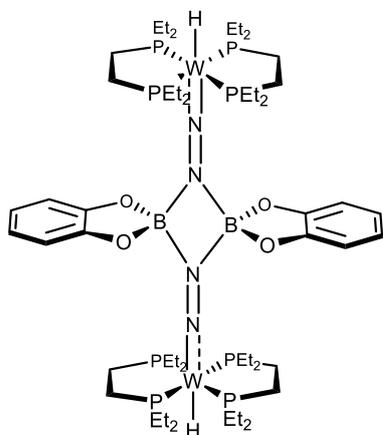
68

$[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$

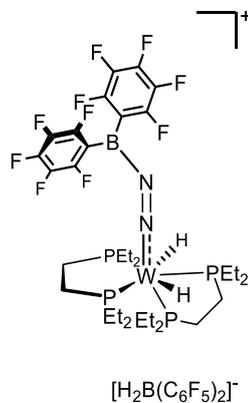


69



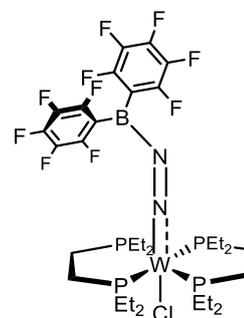


71

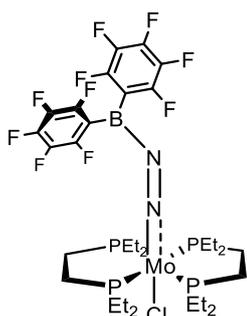


$[H_2B(C_6F_5)_2]^+$

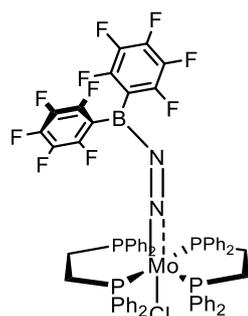
72



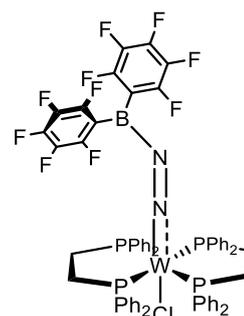
75



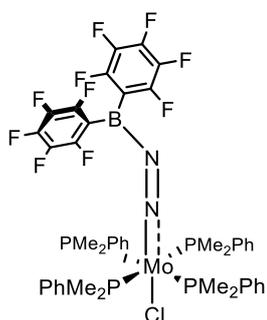
76



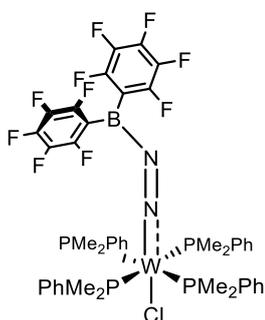
77



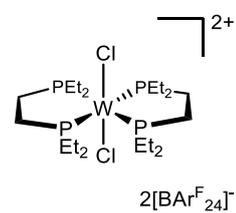
78



79

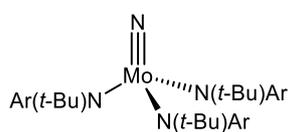


80

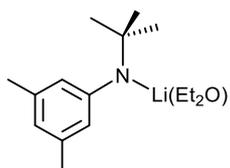


$2[BArF_{24}]^+$

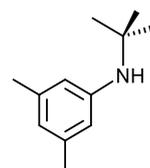
82



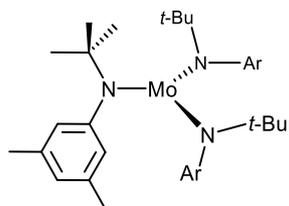
1



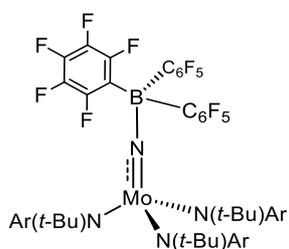
27



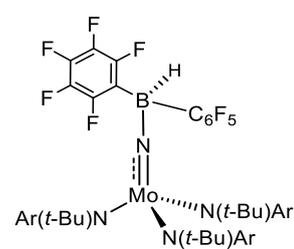
33



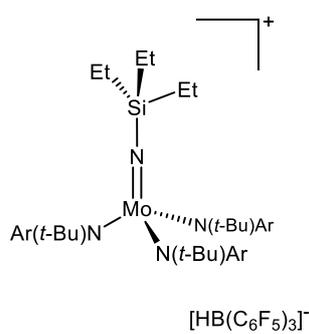
34



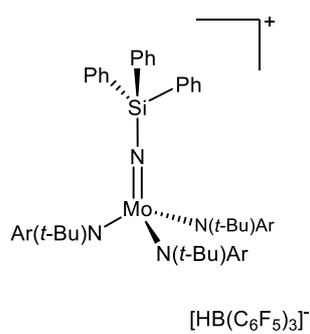
40



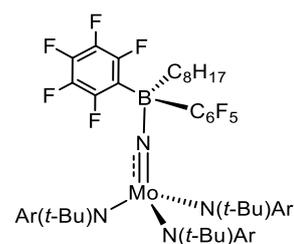
42



44



46



55



Introduction générale : Fixation de l'azote

1. Le diazote

1.1. Généralités

Le diazote est une molécule diatomique composée de deux atomes d'azote de formule chimique N_2 . Les molécules de diazote sont retrouvées de manière générale sous forme de gaz dans les conditions normales de températures et de pression (273,15 K et 1 atm). Le diazote, gaz incolore et inodore, compose 78% de l'air de notre atmosphère (voir figure 1). Il est possible de trouver le diazote également sous forme liquide, communément appelé azote liquide. En effet, à pression atmosphérique, le diazote se condense à 77 K ($-195,79\text{ °C}$) en un liquide incolore peu dense ($0,808\text{ g.mL}^{-1}$) souvent utilisé en cryogénie.

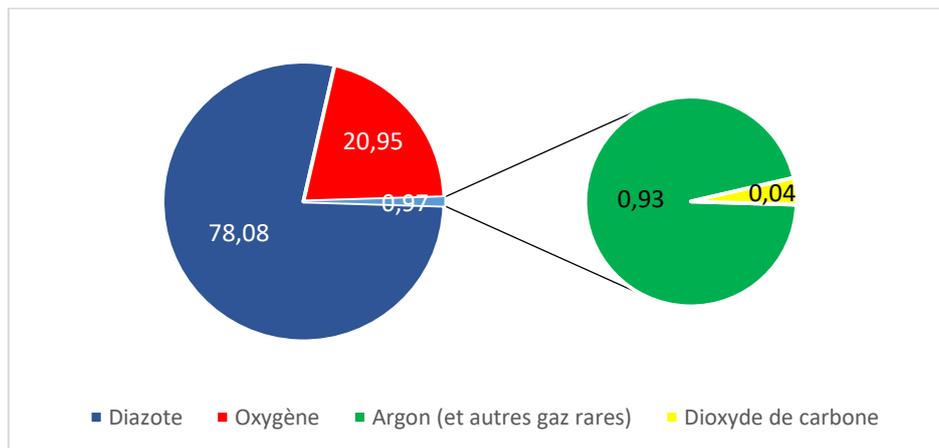


Figure 1. Composition de l'air

Le diazote est récupéré sous forme de gaz à partir de l'air de façon industrielle en deux étapes : d'abord par liquéfaction de l'air, suivi d'une distillation fractionnée.

1.2. Caractéristiques physico-chimiques

Le diazote est connu pour être une molécule inerte, c'est-à-dire ayant une très faible réactivité chimique. L'inertie de la molécule de diazote se reflète très bien dans ses caractéristiques physico-chimiques (voir tableau 1).²

Introduction générale : Fixation de l'azote

Distance interatomique	1,095 Å
Énergie de dissociation de la liaison NN	941 kJ.mol ⁻¹
Différence HO-BV	20,8 eV
Potentiel d'ionisation	15,058 eV
Affinité électronique	-1,8 eV
Affinité protonique	5,12 eV
Polarité	apolaire

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques du diazote.²

Afin de comprendre le manque de réactivité du diazote, nous allons comparer ses caractéristiques physico-chimiques avec celles de l'acétylène et du monoxyde de carbone. Ces dernières sont toutes deux rencontrées en chimie de coordination et sont de plus isoélectroniques au diazote, ce qui en fait des molécules de choix pour comparer les propriétés de réactivité.

La distance interatomique entre les deux atomes d'azote qui constituent la molécule de diazote est relativement courte (voir tableau 1), ce qui est significatif d'une liaison triple. Or, une triple liaison est une liaison forte difficile à rompre, comme en témoigne la haute énergie de dissociation de la liaison NN (voir tableau 1). Cependant, l'énergie de dissociation de la liaison CC de l'acétylène (962 kJ.mol⁻¹) est proche de celle du diazote (941 kJ.mol⁻¹, voir tableau 1) et l'énergie de dissociation de la liaison CO du monoxyde de carbone est plus élevée (1071 kJ.mol⁻¹, liaison triple la plus forte), pourtant l'acétylène comme le monoxyde de carbone sont tous les deux impliqués dans de nombreuses réactions chimiques. Ainsi, la forte triple liaison de la molécule de diazote ne suffit pas à expliquer son manque de réactivité.

En ne considérant plus que l'énergie de dissociation nécessaire pour rompre la première liaison, une nette différence entre l'acétylène (222 kJ.mol⁻¹) et le diazote (>418 kJ.mol⁻¹) est observée. Ceci est expliqué par une plus forte répulsion des électrons des paires non liantes et de la paire d'électrons non appariés résultants de la rupture de la liaison π du diazote, alors que dans le cas de l'acétylène, la répulsion électronique est moins forte suite à la rupture de la liaison puisque les électrons du carbone sont tous impliqués dans des liaisons. Ceci peut expliquer la différence de réactivité entre ces deux molécules, mais une autre explication réside dans la différence d'énergie entre l'orbitale HO et BV de ces molécules (voir figure 2).

En effet, le gap HO-BV du diazote (20,8 eV, voir tableau 1) est plus élevé que celui de l'acétylène (8,9 eV) et de plus, l'orbitale HO du diazote est basse (-14,1 eV) et sa BV est haute (6,7 eV), ce qui l'empêche de réagir avec des électrophiles (écart $HO(N_2)-BV(E^+)$ trop important) ainsi qu'avec des nucléophiles (écart $HO(Nu^-)-BV(N_2)$ trop important). De plus, la HO du diazote n'est pas de même géométrie que celle de l'acétylène (σ pour N_2 vs π pour HCCH).

En comparant les diagrammes orbitales du diazote et du monoxyde de carbone, nous nous apercevons que leurs orbitales frontières sont de mêmes géométries. Cependant, pour N_2 , les coefficients sur les orbitales sont identiques contrairement à CO où les coefficients sur les orbitales sont différents ce qui leur confère un caractère plutôt C ou O. Les orbitales HO et BV du CO ont un caractère plutôt C, ce qui explique pourquoi c'est le carbone du monoxyde de carbone qui généralement réagit et se lie à d'autres atomes lors de réactions. Ceci est en accord avec le fait que le monoxyde de carbone est une molécule polarisée ($\mu = 0,10980 \text{ D}$)³ du fait de la différence d'électronégativité entre un atome de carbone et un atome d'oxygène *a contrario* du diazote qui est une molécule apolaire puisque la triple liaison $N\equiv N$ n'est pas polarisée (pas de différence d'électronégativité).

Les transferts électroniques en sphère externe sont très difficiles pour le diazote d'un point de vue énergétique. En effet, la différence HO-BV est trop importante pour permettre le passage à des états excités de façon aisée.

La stabilité du diazote transparaît dans de nombreuses autres caractéristiques. En effet, le diazote a une forte énergie d'ionisation (voir tableau 1), ce qui signifie que le diazote est un très mauvais réducteur, ce qui se reflète également au niveau énergétique par l'orbitale HO basse en énergie. De plus, le N_2 est également un mauvais oxydant puisque son affinité électronique a une valeur négative, ce qui se reflète au niveau énergétique par l'orbitale BV haute en énergie (voir tableau 1). Son affinité protonique (bien que positive, voir tableau 1) est faible ce qui signifie que le diazote est une base faible, ce qui rend sa réaction avec des acides difficile.

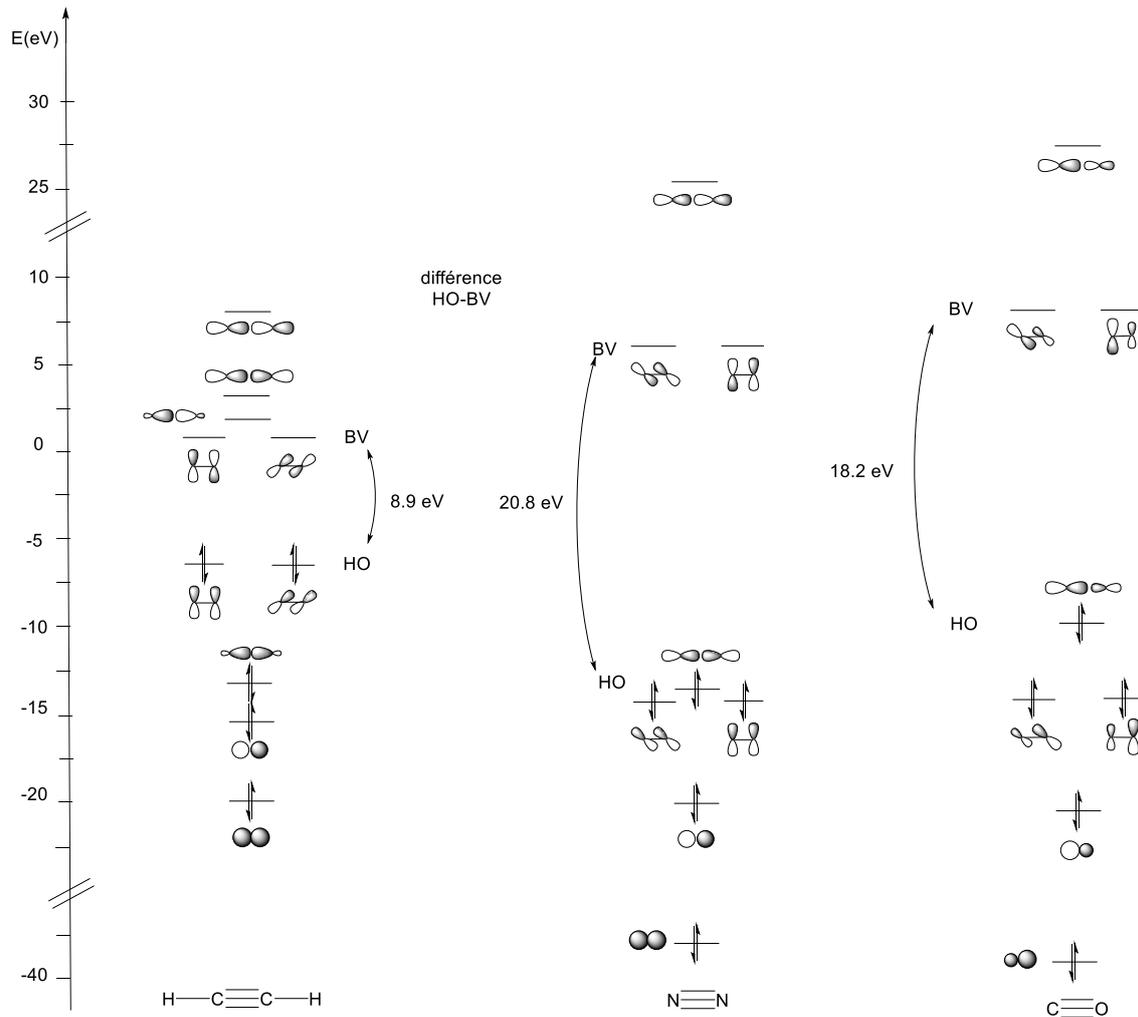


Figure 2. Comparaison des orbitales moléculaires de l'acétylène, du diazote et du monoxyde de carbone.

1.3. Utilisations du diazote

Le diazote étant quasi inerte, il est souvent utilisé afin de protéger de l'oxydation et de l'humidité les aliments dans l'industrie agro-alimentaire ou des produits chimiques au laboratoire (stockage et manipulations *via* l'utilisation des techniques de Schlenks ou dans les boîtes à gants). À l'état liquide, il est utilisé en cryogénie du fait de son fort pouvoir réfrigérant. En effet, l'azote liquide est utilisé en laboratoire pour la cryoconservation de sang, des cellules reproductrices ou autres matériels biologiques mais aussi pour l'utilisation de certains équipements de laboratoire nécessitant un piège à froid, ou pour les appareils comme les détecteurs infrarouge, spectroscope RMN ou à rayons X (refroidissement des supraconducteurs).

Ainsi, le diazote est utilisé sans modification chimique dans certains cas. Cependant, ce n'est pas sa principale utilisation. En effet, le diazote étant une source quasiment inépuisable en atome d'azote, cela en fait la matière première de choix pour la synthèse de produits azotés. L'azote est omniprésent dans le vivant en particulier dans les acides aminés qui composent les protéines ou les acides nucléiques constituant l'ADN ou l'ARN mais également dans d'autres molécules biologiques tels que les alcaloïdes.

2. Le procédé enzymatique de fixation de l'azote via la nitrogénase

2.1. Cycle de l'azote

Le diazote, bien que très abondant, est difficile à transformer du fait de son manque de réactivité : sans fixation de l'azote permettant une activation de cette molécule très stable chimiquement, elle n'est que difficilement assimilée par les êtres vivants.

Les formes « fixées » du diazote les plus rencontrées sont les ions ammonium (NH_4^+) et nitrates (NO_3^-). La fixation de l'azote est un processus essentiel du cycle de l'azote (voir figure 3). Il existe des bactéries fixatrices de l'azote, principalement dans les mers et océans, qui permettent la transformation de l'azote atmosphérique en ammoniac grâce à des enzymes, les nitrogénases, qui sont capables de rompre la triple liaison de N_2 en plusieurs étapes élémentaires, le mécanisme étant encore de l'ordre du spéculatif.

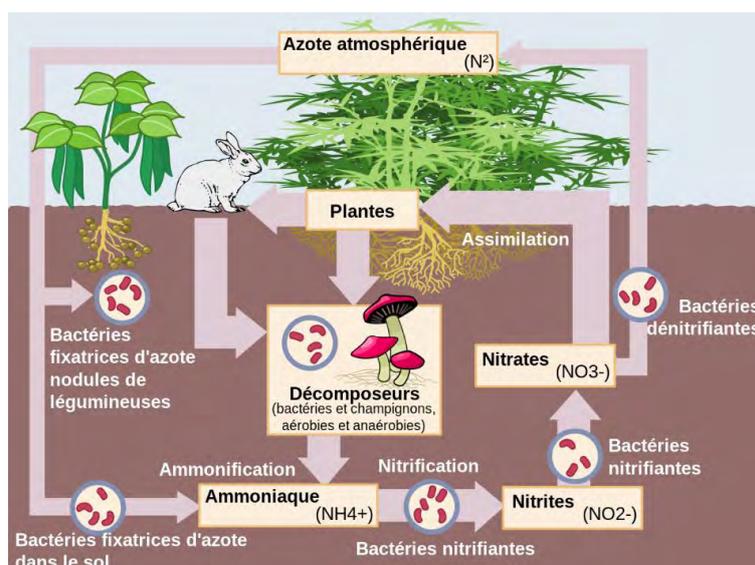


Figure 3. Cycle de l'azote dans le sol.

(@ Johann Dréo - Wikimedia Commons - CC BY 3.0)

2.2. Les nitrogénases

À notre connaissance, il existe trois types de nitrogénases se différenciant par la composition du cofacteur présent dans le site actif : celui-ci est constitué d'un cluster fer-soufre ainsi que d'un autre métal (molybdène, vanadium ou fer). Les nitrogénases à cofacteur incorporant un atome de molybdène (MoFe) sont largement majoritaires. Les nitrogénases au molybdène et celles au vanadium présentent une structure quaternaire similaire, tandis que celle des nitrogénases au fer n'est pas certaine puisqu'elle n'a pas encore été résolue à ce jour mais semble tout de même être comparable.⁴⁻⁹

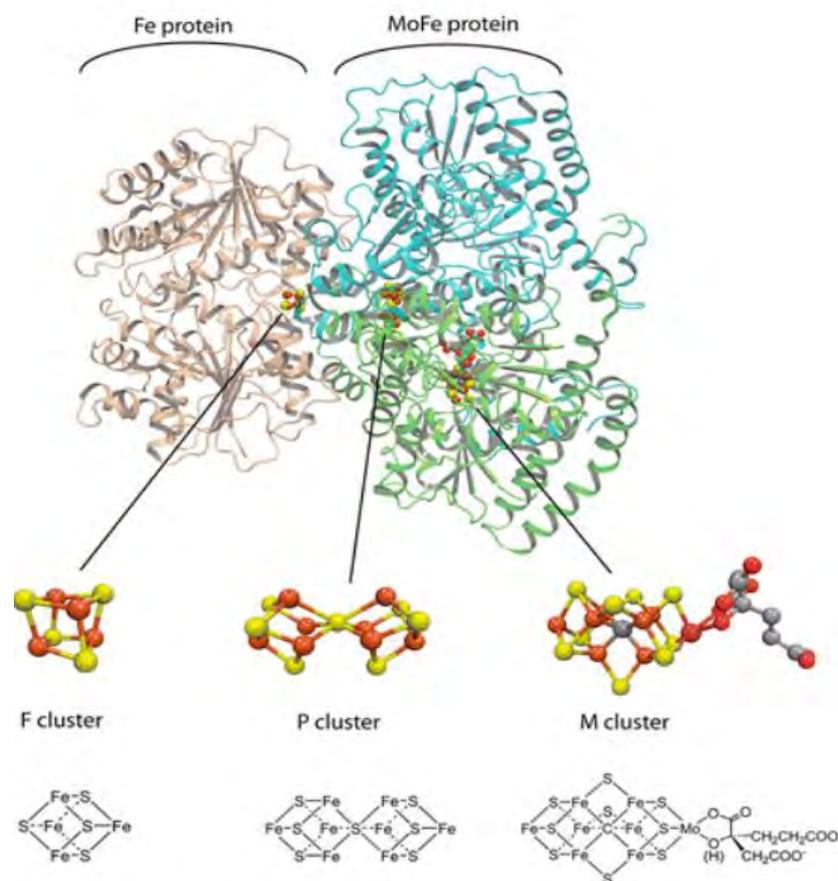


Figure 4. Nitrogénase au molybdène avec le site actif de son cofacteur MoFe-co (seule la moitié de la nitrogénase est montrée).¹⁰

Ce sont des enzymes constituées de deux types de protéines :

- La protéine Fe dimérique qui est constituée de sous-unité identique (en beige sur la figure 4)¹⁰ possédant un noyau de fer [Fe₄S₄] (cluster F). La fonction de cette protéine (appelé dinitrogenase reductase) est de transporter des électrons d'un agent de réduction, telles que la ferrédoxine ou la flavodoxine, vers la protéine nitrogénase.
- La protéine MFe (M = V, Mo ou Fe) hétérotétramérique qui est composée de quatre sous-unités : deux sous-unités α (en vert sur la figure 4) et deux sous-unités β (en bleu sur la figure 4).¹⁰ Elle possède deux noyaux électrophiles (dans les sous-unités α), les cofacteurs MFe-co (M = V, Mo ou Fe, cluster M), ainsi que deux noyaux [Fe₈S₇] (cluster P) à l'interface des sous-unités α et β. Les électrons de la protéine Fe sont transférés vers la protéine MFe *via* les clusters P qui les transfèrent à leurs tours vers le site actif MFe-co. La réduction se passe au niveau du cofacteur sur lequel le substrat se lie.

2.3. Mécanisme de réduction du diazote par les nitrogénases

Dans les années 1970-1980, des recherches intenses ont conduit au développement du modèle cinétique de Lowe-Thorneley (voir figure 5).¹⁰

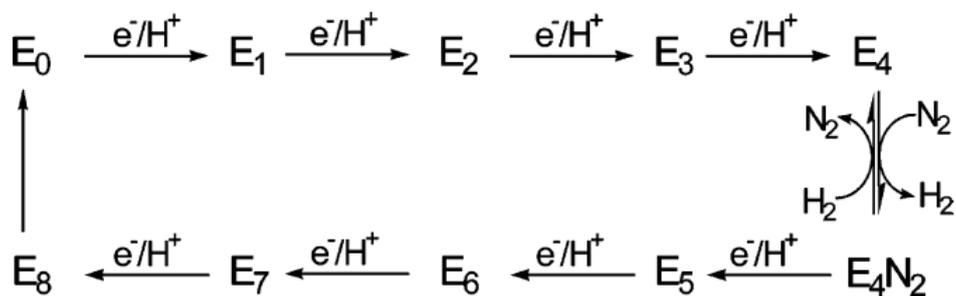
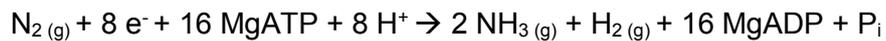


Figure 5. Schéma simplifié du modèle cinétique Lowe-Thorneley montrant l'apport d'électrons et de protons sur huit étapes.

Dans ce schéma, les E_n représentent les différents intermédiaires du cycle catalytique où n est le nombre de couples d'électron/proton transférés. L'intermédiaire E₄, formé après quatre

transferts d' e^-/H^+ , est appelé l'intermédiaire Janus et comporte des hydrures de fer. Le nom Janus vient du dieu romain éponyme, dieu des transitions possédant deux visages, pouvant être dans le cas de la nitrogénase E_4 et E_4N_2 . C'est cet intermédiaire qui va réagir avec le diazote en libérant du dihydrogène permettant de former E_4N_2 , le complexe de diazote activé pouvant ensuite être réduit. En effet, l'intermédiaire E_4 va subir une élimination réductrice (avec libération de H_2) rendant les centres métalliques de l'intermédiaire plus riche en électron et donc plus enclins à réagir avec le diazote.

Ce modèle cinétique montre donc la nécessité d'avoir 8 couples $[e^-/H^+]$ pour réduire une molécule de N_2 en deux molécules de NH_3 et met en lumière la formation obligatoire d'une molécule de dihydrogène H_2 par molécule de diazote N_2 réduit conduisant à la stœchiométrie suivante :



Cette équation est en accord avec les expériences stœchiométriques menées par Simpson and Burris.¹¹ En effet, ces chercheurs ont réalisés quatre expériences sur l'influence de la pression de diazote (~50 atm) sur la formation du dihydrogène. Ils ont mesuré la quantité de dihydrogène formée par molécule de diazote fixée et ils ont montré que le ratio est proche de 1 (moyenne sur les quatre expériences à 1,13) et donc qu'une forte pression de diazote n'empêche pas la formation de H_2 . De plus, ils ont montré que la formation du dihydrogène nécessite 27,3 % du flux d'électrons, ce qui correspond bien à deux des huit électrons nécessaires à la réaction.

Cette équation montre également que de l'ATP (Adénosine triphosphate) est requis afin de fournir l'énergie nécessaire à la réaction. Pour libérer cette énergie, l'ATP est clivée par hydrolyse en ADP (adénosine diphosphate) et en phosphate (P_i), avec une valeur d'enthalpie libre standard de $-30,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. De plus, la fixation de l'ATP permet d'améliorer le transfert d'électron entre la protéine Fe et la protéine MFe : en effet, un changement de conformation de la nitrogénase par la fixation de l'ATP induit la formation d'un pont entre la protéine Fe et la protéine MFe qui permet un rapprochement des protéines facilitant le transfert d'électrons.

De nombreuses études ont été faites afin d'établir le mécanisme de réduction du diazote en ammoniac par la nitrogénase et deux voies possibles ont été proposées (voir schéma 1). Une première voie « distale » propose une rupture de la liaison N–N avec libération d'une première molécule de NH₃ au stade 5 alors que la deuxième voie, « alternante » propose un clivage plus tardif au stade 7. Récemment, des études supplémentaires ont mis en évidence que la voie « alternante » serait à privilégier.¹²

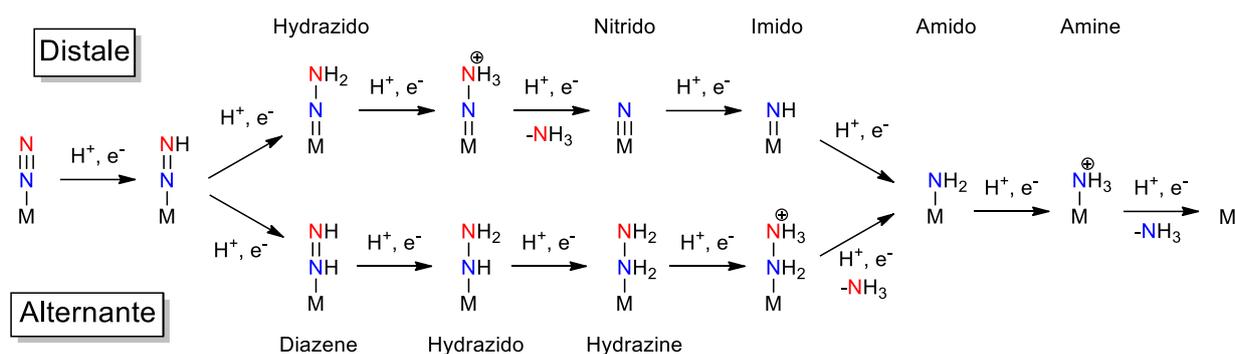


Schéma 1. Mécanismes possibles de réduction du diazote où M représente le site actif du cofacteur MoFe.

3. Le procédé Haber-Bosch

3.1. Premiers procédés chimiques de réduction du diazote

Depuis des siècles, des composés naturels riches en azote sont utilisés comme engrais : c'est le cas du fumier provenant des déjections d'animaux¹³ puis au temps de la révolution industrielle, du salpêtre venant de gisements dans le désert d'Atacama au Chili (nitrate de potassium ou de sodium,¹⁴ KNO₃ ou NaNO₃). Cependant, ces ressources naturelles s'avèrent vite insuffisantes pour nourrir une population en pleine explosion. L'idée d'utiliser le diazote atmosphérique comme source d'azote pour la synthèse d'engrais chimique¹⁵ a donc fleuri dans les cerveaux des scientifiques. En effet, en 1898, Sir William Crookes, chimiste et physicien britannique, disait dans un communiqué adressé devant l'association britannique pour l'avancement de la science dont il est le président qu'il « ... est d'une importance cruciale aujourd'hui, et c'est une question de vie et de mort [...] la question de l'approvisionnement alimentaire [...] les ressources alimentaires s'amenuisent [...] la fixation du diazote atmosphérique est l'une des grandes découvertes qui attend l'ingéniosité des chimistes ».¹⁶

Cette même année grâce aux travaux de Adolph Frank et Nikodem Caro, le premier procédé permettant la réduction du diazote en ammoniac *via* la formation de la cyanamide calcique voit le jour.¹⁷ En 1902 et 1903, Bradley et Lovejoy¹⁸ ainsi que Birkeland et Eyde¹⁹ mettent au point des procédés basés sur des arcs électriques pour la synthèse d'acide nitrique à partir du diazote. Ce procédé fut utilisé jusqu'à l'apparition d'un procédé qui a révolutionné l'industrie chimique.

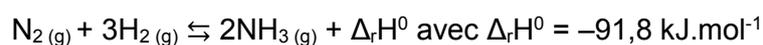
3.2. Le procédé Haber-Bosch

3.2.1. Les débuts du procédé

On doit le procédé qui a révolutionné la fixation anthropique de l'azote aux recherches d'un chimiste allemand, Fritz Haber. En effet, en 1905, il publie « La thermodynamique de réaction des gaz techniques » (Thermodynamik technischer Gasreaktionen) dans lequel il s'intéresse à la thermodynamique de l'hydrogénation du diazote. Après plusieurs ajustements, Haber réussit à produire de l'ammoniac en 1909 en se basant sur ses équations thermodynamiques, *via* un procédé nécessitant un catalyseur d'osmium, une température entre 500 et 600 °C et une pression de 20 MPa (ce qui lui value le prix Nobel de chimie en 1918).²⁰ Plus tard, après avoir acheté les droits de développer le procédé, une équipe de BASF, avec Carl Bosch à sa tête, trouve une solution pour industrialiser la production d'ammoniac. Pour cela, plusieurs changements sont opérés sur le démonstrateur de Haber comme par exemple l'utilisation d'un catalyseur au fer plutôt qu'un à l'osmium, permettant le début de l'industrialisation en 1913.

3.2.2. Principe du procédé

La réaction mise en jeu dans ce procédé est la suivante :



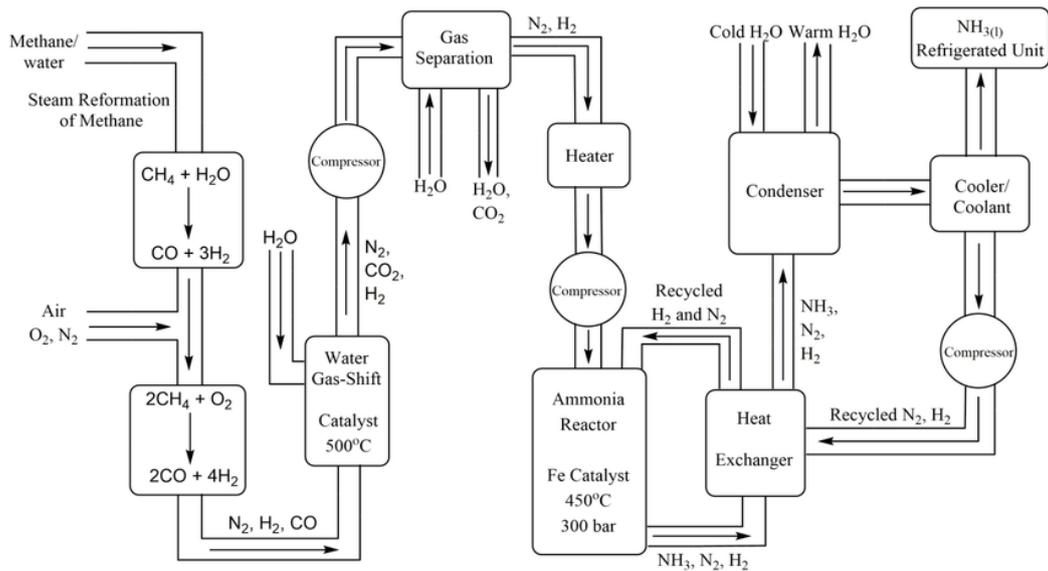


Figure 6. Schéma du procédé industriel Haber-Bosch.²¹

D'un point de vue thermodynamique, cette équation nous montre qu'il faut 4 moles de gaz pour former 2 moles de gaz, ainsi, selon le principe de Le Chatelier, si la pression appliquée est augmentée, la réaction sera favorisée dans le sens direct. C'est pour cela qu'industriellement la réaction se fait sous pression de 300 bar. Seulement, si seule la pression est augmentée, la réduction n'a pas lieu pour des raisons cinétiques. En effet, le catalyseur a besoin d'une température d'au moins 400 °C pour rompre la liaison N–N qui est l'étape cinétiquement déterminante. Cependant, une température trop élevée n'est pas favorable à une réaction dans le sens direct d'un point de vue thermodynamique puisque la réaction est exothermique (loi de Van't Hoff). C'est pour cela que la température choisit industriellement est de 450 °C, qui est la température de compromis entre un contrôle thermodynamique et un contrôle cinétique.

Ce procédé commence par le vapocraquage du méthane permettant d'obtenir le gaz de synthèse. Le monoxyde de carbone formé lors du vapocraquage et qui empoisonne les catalyseurs est oxydé en dioxyde de carbone qui est facilement éliminé en refroidissant le mélange (voir figure 6). Après chauffage et compression du gaz de synthèse, ce dernier arrive dans le réacteur contenant le catalyseur au fer où la réaction de réduction se produit à 450 °C sous 300 bar. Le rendement n'étant que d'environ 15% avec un seul passage, les gaz en sortie sont séparés afin de récupérer l'ammoniac formé tandis que le diazote et le dihydrogène recyclé peuvent revenir dans le réacteur pour participer à un nouveau cycle. La conversion est ainsi d'environ 98%, ce qui en fait un procédé très efficace, aujourd'hui très largement utilisé (175 millions de tonnes d'ammoniac ont été produites en 2018).

3.2.3. Mécanisme du procédé

Grâce aux travaux d'Ertl sur les réactions de surfaces, qui lui valurent le prix Nobel de chimie en 2007,²² le mécanisme de la réduction du diazote par le catalyseur au fer utilisé lors du procédé Haber-Bosch a pu être mieux compris (figure 7).

La rupture de la liaison triple se produit après chimisorption du diazote sur la surface du catalyseur au fer. Ainsi, deux adatoms N se retrouvent sur la surface du catalyseur (nitrides de fer) qui, après hydrogénation grâce aux atomes d'hydrogène présent à la surface du catalyseur, permet la formation d'amidure de fer Fe-NH₂. La libération de l'ammoniac se fait ensuite par réaction avec d'autres hydrures de surfaces présents permettant ainsi la régénération du catalyseur.²¹

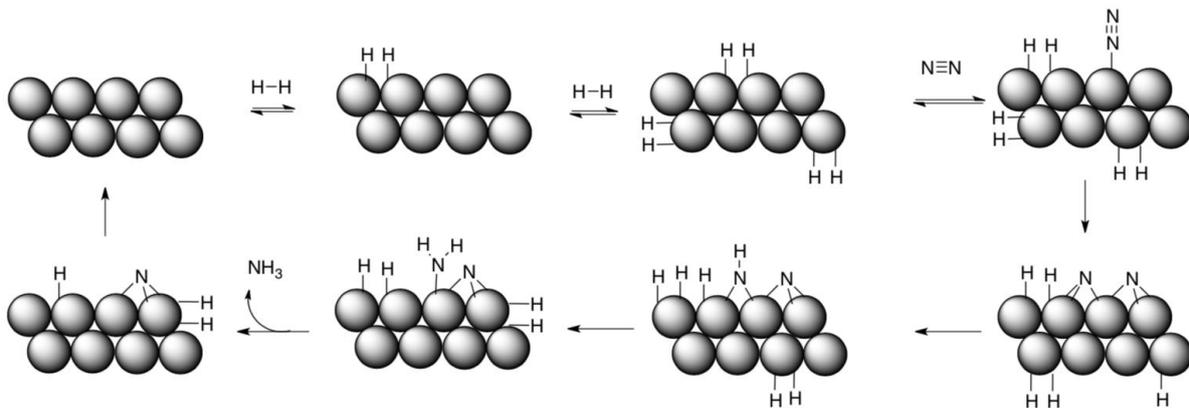


Figure 7. Mécanisme proposé pour la catalyse au fer du procédé Haber-Bosch.

(@ Kate Graham - LibreTexts libraries - CC BY - NY-SA 3.0)

4. Le diazote comme ligand de complexes métalliques

4.1. Les différents modes de coordinations du ligand diazote

Nous avons vu précédemment que le diazote peut se fixer à des métaux de transitions comme par exemple au fer dans le cas du procédé Haber-Bosch et dans le site actif de la nitrogénase. En effet, N₂ peut se lier aux métaux de transitions selon différents modes de coordination suivant le métal, son degré d'oxydation et de ses ligands auxiliaires (voir tableau 2).

Introduction générale : Fixation de l'azote

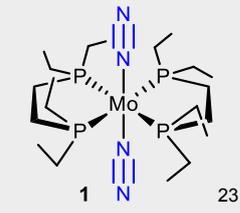
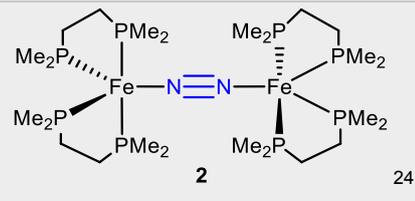
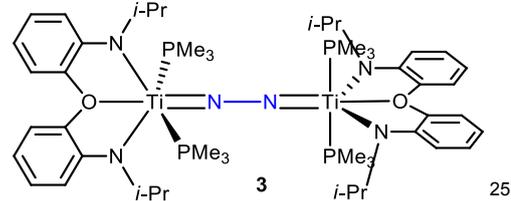
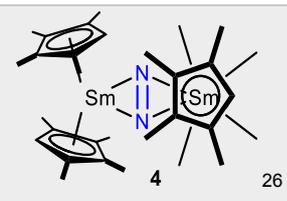
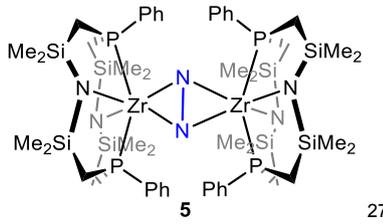
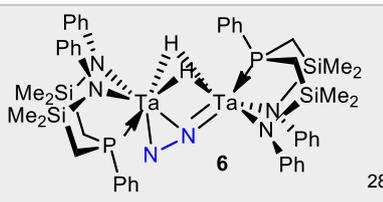
	Type de coordination	Etat du diazote	Exemple	ν_{NN} (cm^{-1})	d_{NN} (Å)
$\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$	Monomérique terminale $\eta^1\text{-N}_2$	N_2		1978	1,117(7)
$\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{M}$	Dimérique terminale $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2$	N_2		1973	1,144(3)
$\text{M}=\text{N}=\text{N}=\text{M}$	Dimérique terminale $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-N}_2$	N_2^{4-}		/	1,264(8)
$\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{M}$	Dimérique latérale $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2$	N_2^{2-}		1416	1,088(12)
$\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{M}$	Dimérique latérale $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2$	N_2^{4-}		/	1,43(1)
$\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\ \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{M}$	Dimérique latérale / terminale $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N}_2$	N_2^{4-}		1165	1,319(4)

Tableau 2. Tableau présentant différents modes de coordination du diazote à des métaux de transitions avec des exemples de complexes.

Le mode de coordination le plus souvent rencontré dans la littérature est le mode terminal qui peut être pontant (voir figure 8). Dans ces modes de coordination, le(s) métal(aux) ne sont liés

4.2. Le mode de coordination terminal

Dans une importante part de ce manuscrit, la réactivité de complexes monométalliques terminaux de N_2 est examinée. Le ligand diazote dans ce cas est faiblement activé mais l'interaction qui existe entre N_2 et le métal permet une stabilisation du complexe ainsi qu'une diminution de l'ordre de la liaison N–N. Cette interaction est modélisée par le modèle Dewar-Chatt-Duncanson (voir figure 9).^{31,32}

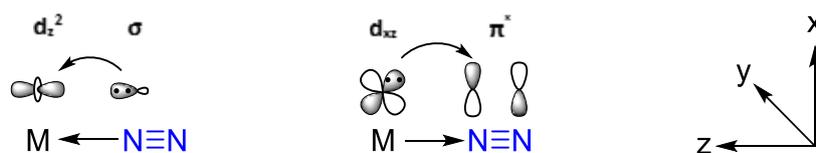


Figure 9. Interaction entre le ligand N_2 et le centre métallique dans le mode de coordination terminale.

Le mode de coordination terminal induit une polarisation de la liaison N–N, rendant l'azote terminal, aisément accessible stériquement, nucléophile et est donc enclin à réagir avec des électrophiles. L'azote lié au métal lui est rendu électrophile et peu dans certains cas (car moins accessible) réagir avec des nucléophiles.

La coordination du diazote à un métal en mode terminal s'explique par l'interaction de deux systèmes d'orbitales moléculaires de géométries différentes. La première interaction, de géométrie σ , met en jeu le recouvrement d'une orbitale non liante σ du diazote avec l'orbitale vacante d_{z^2} du métal. La deuxième interaction consiste en la rétro-donation des électrons des orbitales d_{xz} et d_{yz} remplies du centre métallique vers les orbitales π^* du diazote. Cet effet est le principal responsable de l'affaiblissement de la liaison N–N.³³ En effet, le diazote est un faible donneur σ du fait de son caractère apolaire et de la basse énergie de son orbitale σ (–14,1 eV), résultant en un recouvrement qui n'est pas optimal contrairement au monoxyde de carbone qui est un meilleur donneur σ de par son orbitale σ plus accessible (–9,9 eV). Cependant, N_2 est un bon accepteur π , la géométrie des orbitales mises en jeu étant optimale et l'écart d'énergie entre les orbitales d occupées du métal et les orbitales antiliantes π^* du diazote est faible, ce qui implique une forte rétro-donation. Cette rétro-donation est importante dans le cas du monoxyde de carbone puisque le recouvrement orbitalaire est optimal du fait d'un fort coefficient sur le carbone.

4.3. Les débuts de la chimie de coordination du diazote

Bien que l'utilisation des métaux de transitions pour la fixation de l'azote remonte aux années 1910 avec l'arrivée du procédé Haber-Bosch, il faut attendre les années 1960 pour que les recherches sur la fixation de l'azote en conditions homogènes par des métaux de transition s'accélérent. En effet, c'est en 1965 que Vol'pin et Shur ont l'idée d'utiliser du chlorure de chrome (III), CrCl_3 , en présence de tétrahydroaluminat de lithium, LiAlH_4 , ou de bromure d'éthylmagnésium, EtMgBr , sous atmosphère de N_2 pour réduire le diazote en ammoniac.³⁴ Bien qu'il n'ait réussi à obtenir qu'une faible quantité d'ammoniac, la réaction est réalisée à température et pression ambiantes, contrairement au procédé Haber-Bosch.

Le premier complexe contenant un ligand N_2 a été synthétisé et isolé en 1965 par Allen et Senoff.^{35,36} Pour cela, ils ont réduit le complexe $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**7**) dans l'eau à TA en présence d'hydrazine hydraté **8**, ce qui conduit à la formation du complexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ (**9**) (voir schéma 3). Ces complexes sont isolés avec différents contre-anions X^- où $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-$ et PF_6^- . Le complexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)\text{Cl}_2]$ (**9-Cl**) fut également le premier complexe de diazote dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal en 1966.³⁷

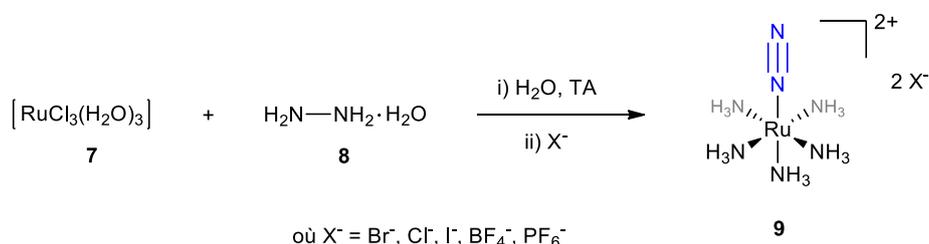


Schéma 3. Réduction d'un complexe de ruthénium en présence d'hydrazine : formation du premier complexe de diazote.

Cependant, ces complexes de diazote sont faits à partir de l'hydrazine et non à partir du diazote. Il faut attendre 1967 pour que Yamamoto *et al.*^{38,39} et Sacco *et al.*⁴⁰ réalisent indépendamment la synthèse du premier complexe de diazote à partir du N_2 gazeux $[\text{Co}(\text{H})(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ (**13**). En effet, l'équipe de Yamamoto réalise la réduction du complexe $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (**10**) avec l'éthanolate de diéthylaluminium, AlEt_2OEt (**11**), sous pression atmosphérique de N_2 en présence de PPh_3 dans le toluène ou l'éther, ce qui leur permet d'obtenir le complexe **13** (voir schéma 4). N'ayant pas observé de bande correspondant à la

liaison Co-H sur le spectre infrarouge du complexe **13**, ils ont d'abord supposé qu'il n'y avait pas de ligand hydrido mais cela a été réfuté quelques années plus tard.³⁹ De plus, en réalisant la réaction avec l'éthanolate de diméthylaluminium AlMe_2OEt à la place du composé **11** sous argon, ils ont réussi à isoler le complexe $[\text{CoCH}_3(\text{PPh}_3)_3]$, ce qui suggère que la formation du complexe **13** passe par la formation d'un complexe éthylcobalt relativement instable. De leur côté, l'équipe de Sacco forme le complexe **13** par réaction du complexe $[\text{CoH}_3\text{PPh}_3]$ (**14**) sous pression de diazote.

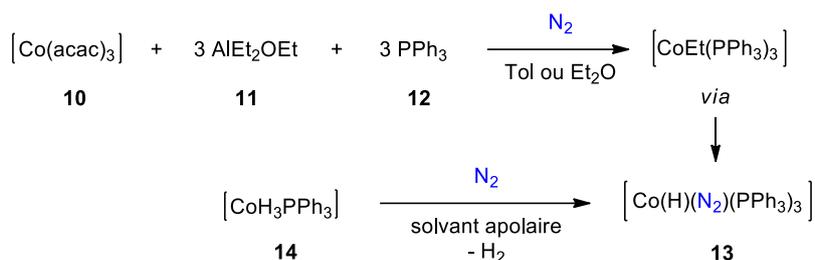


Schéma 4. Synthèse du premier complexe de diazote par fixation directe du N_2 moléculaire.

L'un des pionniers de la chimie de coordination du diazote est Chatt avec ses nombreux travaux sur la fixation du diazote. Il a notamment proposé un cycle catalytique hypothétique modèle pour le mécanisme d'action de la nitrogénase au niveau atomique et basé sur des réactions de composés de molybdène bien définis : c'est le mécanisme distal aussi connu sous le nom de « cycle de Chatt ».⁴¹

Un autre pionnier de cette chimie est Hidai, qui a notamment produit de nombreux composés organoazotés à partir du diazote. En effet, l'équipe de Hidai a réussi à synthétiser des pyrroles et des N-amino-pyrroles de façon catalytique par ajout d'un acétal cyclique sur un complexe de diazote au molybdène ou tungstène et la position β du pyrrole peut être substitué lors de ce processus.⁴² Des pyridines ont également pu être obtenues par l'ajout d'un sel de pyrylium de façon concomitante avec la formation d'ammoniac.⁴³

De nombreuses équipes de recherches se sont attaquées au problème de la fixation de l'azote en conditions homogènes depuis les travaux pionniers conduits dans les années 60-70. L'équipe de Cummins est connue pour avoir réalisé, en 1995, la rupture homolytique de la triple liaison N–N grâce à un complexe de molybdène conduisant à des nitrures de molybdène,⁴⁴ tandis que l'équipe de Fryzuk a découvert le mode de coordination latéral/terminal du diazote dans un complexe de tantale en 1998.⁴⁵ L'équipe de Schrock est la

première à avoir réalisé en 2003 la production de NH_3 à partir de N_2 par catalyse homogène (TOF = $7,6 \text{ h}^{-1}$) en utilisant des complexes de N_2 bien définis.⁴⁶ Au fil des années, l'équipe de Peters a développé de nombreux systèmes catalytiques pour la réduction du N_2 en NH_3 en apportant un côté biomimétique *via* l'utilisation de complexes de fer (*vide supra* Nitrogénase).^{47,48} En 2019, l'équipe de Nishibayashi, inspirée par les travaux pionniers de Schrock, met au point ce qui est à ce jour le système catalytique le plus efficace pour la réduction du diazote en utilisant un complexe de molybdène bien défini et de l'iodure de samarium (II) comme agent réducteur (TOF = 7000 h^{-1}).⁴⁹

La fixation de l'azote est ainsi un sujet intensément étudié depuis les années 60 et de nombreuses revues ont été publiées, focalisées sur la fixation de l'azote en général^{21,50-52} ou plus spécifiquement sur l'utilisation de métaux de transitions^{53,54} pour la fixation de l'azote.

Les travaux qui seront présentés dans ce manuscrit de thèse s'inscrivent dans la perspective de synthèse de produits organoazotés à partir du diazote afin d'outrepasser la nécessité de produire de l'ammoniac et donc du procédé Haber-Bosch. Pour cela, nous avons choisis d'utiliser des complexes du groupe 6 (molybdène et tungstène) possédant deux ligands diazote d'haptacité η^1 ou un complexe nitrure de molybdène. Afin de rendre l'azote terminal réactif, nous nous sommes inspirés de la chimie des paires de Lewis Frustrées (PLF), qui sera traitée plus en détails dans les chapitres suivants.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

1. Introduction

Comme mentionné en introduction générale, une grande avancée dans la chimie du diazote est le développement de systèmes catalytiques pour la réduction du diazote en concevant des sources de protons et d'électrons pouvant cohabiter suffisamment longtemps dans un réacteur et dont la cinétique de formation de dihydrogène est défavorable comparée à la synthèse d'ammoniac.^{53,54}

Il est d'une importance cruciale d'avoir une bonne estimation de la basicité de Brønsted ou de Lewis des complexes de diazote terminaux pour la conception de tels systèmes. À l'avènement de la chimie des complexes de diazote, la préparation et la caractérisation d'adduits d'acides de Lewis avec des complexes de diazote ont été envisagées comme sources potentielles d'informations. En effet, cela pourrait permettre de savoir si le ligand diazote est susceptible de réagir avec un électrophile et de savoir comment le centre métallique réagirait à la complexation de l'acide de Lewis en termes de rétro-donation des électrons de ses orbitales *d* vers les orbitales π^* du diazote. Ce mécanisme d'activation du diazote par complexation d'un acide de Lewis s'appelle « l'effet push-pull » : celui-ci provient d'un appauvrissement en électron du ligand diazote dû à la complexation d'un acide de Lewis (effet « pull ») qui provoque une délocalisation (rétro-donation) plus importante des électrons *d* du métal vers les orbitales π^* du ligand diazote (effet « push »).

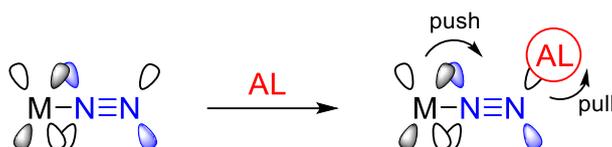


Figure 1. Effet push-pull provoqué par la coordination d'un acide de Lewis (AL) sur le ligand diazote d'un complexe.

De nombreux exemples de complexes hétérodinucléaires de diazote formés par une interaction acide-base de Lewis, par formation d'une liaison dative entre une espèce déficiente en électron et l'azote terminal riche en électron d'un complexe neutre de diazote, ont été décrits. Ici, nous allons nous intéresser aux interactions avec des acides de Lewis du bloc p, cependant il existe aussi des exemples d'effet push-pull avec des électrophiles des blocs s et d.⁵⁵

1.1. Adduits avec des acides de Lewis du type aluminium-alkyles – étude de la basicité du ligand N₂ coordonné

Le groupe de Chatt s'est intéressé à l'étude de l'interaction de certains complexes de diazote terminaux avec des électrophiles du groupe d mais également du groupe p à la fin des années 60 et au début des années 70. Dans un premier article, la réaction du complexe de rhénium *trans*-[ReCl(N₂)(PMe₂Ph)₄] (**1**) avec différents acides de Lewis a été étudiée.⁵⁶ Il est apparu de cette étude que lorsque des électrophiles forts sont utilisés, tels que BCl₃, AlCl₃ ou GaCl₃, un dégagement de diazote est observé. Cependant, deux adduits **2** et **3** ont pu être caractérisés lorsque AlEt₃ et PF₅ ont été utilisés comme acide de Lewis, bien que l'adduit avec PF₅ ne soit pas stable thermiquement (voir schéma 1). Ce dernier montre une activation plus importante du ligand diazote comme en témoigne le fort déplacement bathochromique de la fréquence d'élongation $\nu(\text{N}_2)$ observé en infrarouge ($\Delta\nu(\text{N}_2) = -283 \text{ cm}^{-1}$). Ceci est attribué à une délocalisation des électrons de l'orbitale liante π de la liaison NN vers les orbitales d vacantes de l'atome de phosphore. Au contraire, la formation d'un adduit avec AlEt₃ n'a qu'un faible impact sur la fréquence d'élongation $\nu(\text{N}_2)$ ($\Delta\nu(\text{N}_2) = -33 \text{ cm}^{-1}$) étant donné que l'aluminium n'a pas d'orbitales d énergétiquement accessibles.

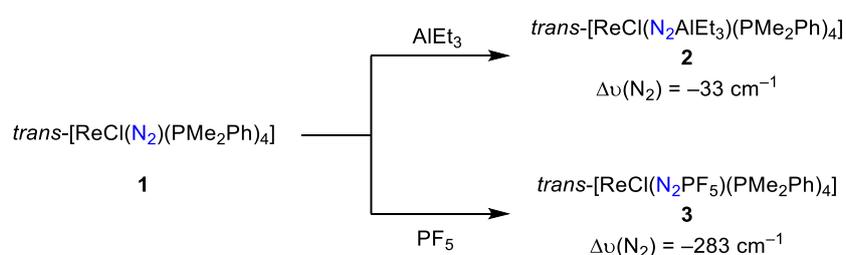


Schéma 1. Adduits du *trans*-[ReCl(N₂)(PMe₂Ph)₄] (**1**) avec des acides de Lewis du bloc p.

Dans un autre article, l'équipe de Chatt a voulu explorer de façon plus extensive l'interaction du triméthylaluminium avec différents complexes isoélectroniques de diazote de Re^I, Mo⁰, W⁰ et Os^{II} possédant des ligand phosphines.^{57,58} Par analogie avec ce qui a été observé dans le cas du complexe **2**, l'affaiblissement de la liaison N≡N observé par spectroscopie IR suggère que le triméthylaluminium est lié à l'azote terminal. Dans le cas des complexes *trans*-[M(N₂)₂(dppe)₂] (dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)ethane, M = Mo ou W, **4** et **5**

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

respectivement) possédant deux ligands diazote, seuls les adduits 1:1 ont été observés même en présence de 30 équivalents de triméthylaluminium (voir schéma 2). En effet, aucune bande ne pouvant être attribuée à un adduit 2:1 n'a été observée en spectroscopie IR. Ces complexes **6-7** ont été caractérisés par une bande attribuée à l'élongation du ligand diazote non-pontant et déplacée vers des plus hauts nombres d'ondes ($\Delta\nu(\text{N}_2) = +78 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{M} = \text{Mo}$), $\Delta\nu(\text{N}_2) = +44 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{M} = \text{W}$)), et une autre bande correspondant au ligand diazote pontant qui est déplacée vers les nombres d'ondes plus faibles ($\Delta\nu(\text{N}_2) = -94 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{M} = \text{Mo}$), $\Delta\nu(\text{N}_2) = -79 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{M} = \text{W}$)). Une échelle de basicité de l'azote terminal des différents complexes étudiés a pu être obtenue par réaction des adduits avec Et_2O conduisant à un équilibre de constante K . Une valeur plus importante de la constante d'équilibre K suggère que l'azote terminal est plus basique, ce qui conduit à l'échelle de basicité relative suivante : $\text{THF} > \textit{trans}\text{-}[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**1**) $> \textit{trans}\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**4**) $> \textit{trans}\text{-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**5**) $> \textit{trans}\text{-}[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}] > \text{Et}_2\text{O} > \textit{mer}\text{-}[\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$.

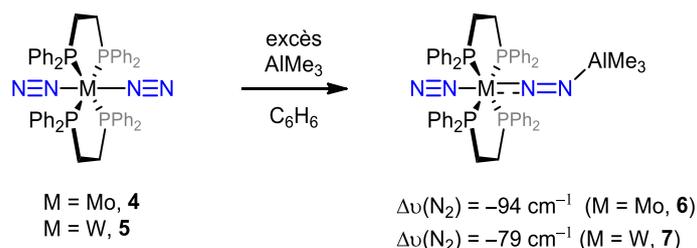


Schéma 2. Adduits de complexes bis-diazote avec AlMe_3 .

Plus récemment, l'équipe de Tuzcek a étudié la réaction du triméthylaluminium avec un complexe de molybdène possédant un ligand tripodal $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (SiP_3) et un ligand dppm (dppm = 1,2-bis(diphénylphosphino)méthane).⁵⁹ Le ligand diazote dans le complexe de molybdène $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**8**) est raisonnablement activé à en juger par son spectre IR ($\nu(\text{N}_2) = 1988 \text{ cm}^{-1}$ dans le benzène), mais cette activation n'est pas suffisante pour le faire réagir avec des acides forts de Brønsted. Ceci les a conduits à tester la basicité de l'azote terminal en faisant la réaction avec un acide de Lewis. L'adduit **9** avec AlMe_3 a ainsi pu être caractérisé par spectroscopie IR en solution ($\Delta\nu(\text{N}_2) = -107 \text{ cm}^{-1}$) montrant une activation relativement importante et supérieure à l'activation des complexes de molybdène **6** et tungstène **7** décrit par le groupe de Chatt. Ainsi, la conception de ce nouveau complexe leur a permis d'augmenter l'activation du diazote montrant ainsi l'importance du choix des ligands.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

1.2. Adduits de complexes de fer possédant un ligand diazote terminal avec de forts électrophiles du groupe p

En 2017, l'équipe de Szymczak a voulu étudier l'effet « push-pull » en s'intéressant aux propriétés spectroscopiques ainsi qu'aux structures électroniques de paires de Lewis formées par la réaction du complexe $[\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{N}_2)]$ (**10** ; depe = 1,2-bis(diéthylphosphino)éthane) avec différents acides de Lewis.⁶⁰ Pour évaluer la généralité de l'activation du diazote induite par la coordination d'acides de Lewis, une grande variété d'électrophiles du bloc s, du bloc d mais surtout du bloc p (différents boranes) d'acidités variables (quantifiées par leur « acceptor number » AN)⁶¹ a été utilisée. Les adduits $[\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{N}_2\text{-BR}_3)]$ **11-15** (R = 2,6-F₂Ph, 2,4,6-F₃Ph, C₆F₅, F, OC₆F₅) ont pu être obtenus avec un rendement quantitatif et caractérisés par spectroscopie RMN et IR. Le spectre RMN ¹⁵N de l'isotopologue [¹⁵N]-**13** (BR₃ = B(C₆F₅)₃) montre un signal très blindé pour l'azote N_β comparé au complexe de départ (N_β : δ = -40,5 ppm pour [¹⁵N]-**10** ; -119,8 ppm for [¹⁵N]-**13**). Cela confirme la polarisation du ligand diazote induite par la coordination de l'acide de Lewis, la densité électronique étant localisée sur l'azote terminal. Intuitivement, nous pourrions penser que la coordination d'un acide de Lewis aurait neutralisé la basicité de l'azote terminal N_β, or il est observé que les charges issues des calculs NBO (Natural Bond Orbital) augmentent de façon linéaire avec l'acidité des boranes (voir tableau 1).

$[(\text{depe})_2\text{Fe}(\text{N}_2\text{BR}_3)]$	AN de l'AL	$\Delta\nu(\text{N}_2)$ (cm ⁻¹)	Charge du N _β (e ⁻)	E _{HOMO} (eV)	Population de π*(N ₂) (e ⁻)
10 (pas de BR ₃)	/	0	-0,215	-3,73	0,169
R = 2,6-C ₆ H ₃ F ₂ , 11	67,42	-101	-0,252	-4,298	0,217
R = 2,4,6-C ₆ H ₂ F ₃ , 12	69,07	-115	-0,264	-4,38	0,218
R = C ₆ F ₅ , 13	79,37	-143	-0,296	-4,597	0,222
R = F, 14	81,37	-146	-0,377	-4,758	0,220
R = OC ₆ F ₅ , 15	89,46	-172	-0,369	-4,867	0,228

Tableau 1. Paramètres clés des adduits $[\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{N}_2\text{-BR}_3)]$ montrant une dépendance linéaire aux AN des boranes.

L'augmentation de la charge négative sur l'azote terminal, et donc de sa nucléophilie/basicité, le rend plus enclin à réagir avec des électrophiles/acides. En effet, la réaction entre l'adduit **13** et l'acide HBAR^F₄ **16** (Ar^F = 3,5-(F₃C)₂C₆H₃) conduit à la protonation sélective de N_β (voir schéma 3).

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

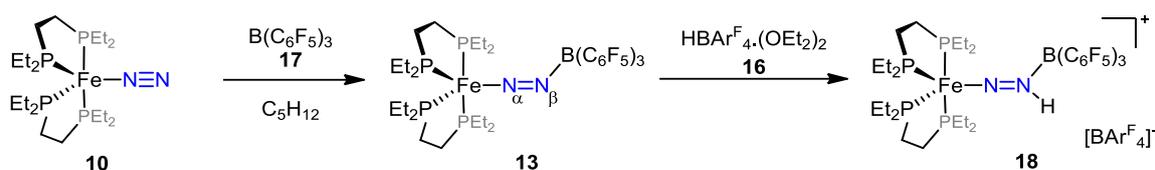


Schéma 3. Formation de l'adduit **13** et sa protonation sélective.

Les spectres IR ont révélé que la liaison du ligand diazote a été considérablement affaiblie à en juger par un déplacement important vers les nombres d'ondes plus faible avec $\Delta\nu(\text{N}_2)$ s'étendant de -101 à -172 cm^{-1} , suivant de façon linéaire l'AN des boranes (voir tableau 1). Une structure obtenue par diffraction des rayons X a été décrite pour l'adduit avec le borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** permettant d'observer une elongation de la liaison N–N de $+0,04 \text{ \AA}$ ainsi qu'un arrangement N–N–B coudé. Des calculs DFT ont été réalisés montrant que le mélange de l'orbitale p vacante du bore et d'une orbitale π^* du diazote est responsable de la liaison dative B–N avec la géométrie coudée observée. D'un point de vue énergétique, la complexation de l'acide de Lewis conduit à une stabilisation de l'HO du complexe en lui conférant un caractère $\pi^*(\text{N}_2)$ plus important, ce qui facilite la rétro-donation d'électrons du centre métallique vers le ligand diazote (voir figure 2). Le degré de stabilisation et la délocalisation des électrons suivent de façon linéaire l'AN des différents ALs (voir tableau 1).

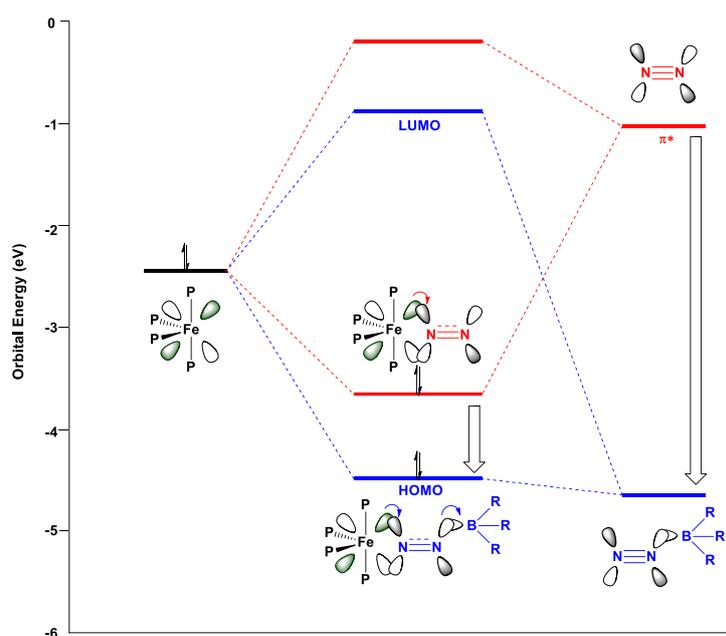


Figure 2. Diagramme orbitalaire montrant l'impact de la coordination d'un acide de Lewis sur la stabilisation des orbitales

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

P ne peut recouvrir les orbitales π^* du N_2 (BV) qui sont trop hautes en énergie. *A contrario*, dans le système PLFMT, ce sont les orbitales d remplies du métal qui rentrent en jeu, ces orbitales étant de géométrie adéquate et de niveaux d'énergies proches aux orbitales π^* du N_2 , le recouvrement est idéal et l'activation du diazote peut ainsi être réalisée par effet « push-pull ». L'exemple de Szymczak précédemment présenté peut être vu comme une PLFMT activant le diazote.

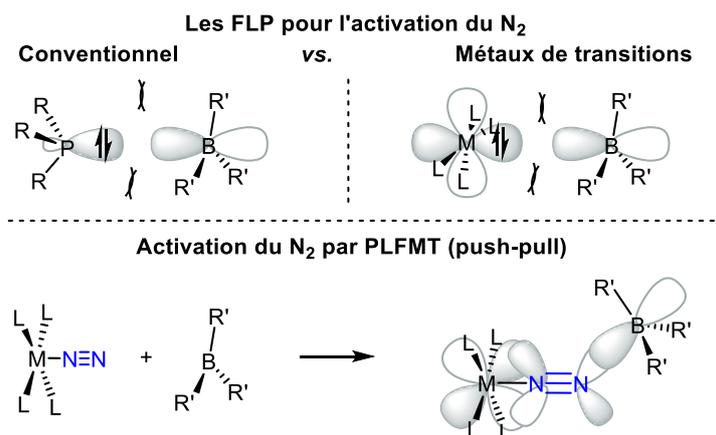


Figure 3. Comparaison d'une PLF conventionnel avec une PLFMT.

De notre côté, nous avons voulu explorer cette chimie des PLFMTs pour l'activation du diazote en explorant l'effet « push-pull » du tris(pentafluorophényl)borane, un électrophile fort, comme acide de Lewis par combinaison avec différents complexes de diazote. Le but est dans un premier temps d'activer le diazote par formation d'un adduit avec le borane afin de pouvoir fonctionnaliser N_2 dans un second temps (voir schéma 5).

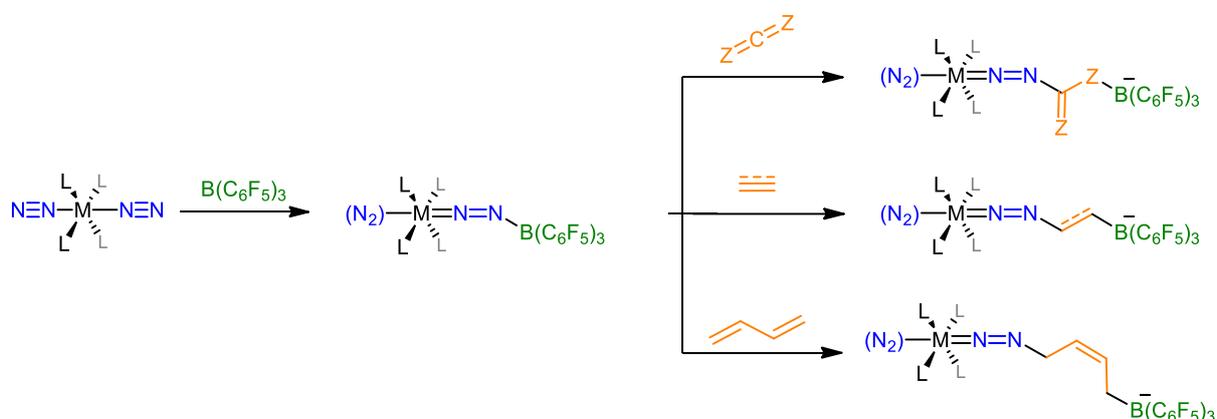


Schéma 5. Objectifs de fonctionnalisations du diazote *via* l'utilisation d'une PLFMT.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Les complexes utilisés ici sont des complexes de diazote du groupe 6 (molybdène et tungstène) du type $[M(N_2)_2(L)_n]$ avec $(L)_n = (Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$ [abrégé dppe], $(Et_2PCH_2CH_2PEt_2)_2$ [abrégé depe] et $(PMe_2Ph)_4$. Le choix d'utiliser des complexes de diazote avec différents ligands phosphines va permettre d'étudier l'impact des effets électroniques, stériques ainsi que celui de la flexibilité de la sphère de coordination sur l'activation du diazote. De même, l'influence de l'ion métallique sera étudiée par le biais de la synthèse des complexes de molybdène et de tungstène. Ces deux métaux de transitions du groupe 6 présentent des propriétés similaires, cependant les électrons de valence du tungstène sont moins écrantés ce qui les rend plus susceptibles d'engendrer une plus forte rétro-donation que dans le cas du molybdène, ce qui peut avoir une influence sur la réactivité des complexes.

Nous avons choisi d'étudier ces complexes puisqu'il existe déjà de nombreux exemples de fonctionnalisation du diazote *via* ces composés (Chatt et Hidai ayant beaucoup participé à développer la chimie de ces complexes), ce qui en fait des produits de départ de choix (voir schéma 6). En effet, ces complexes sont capables de réagir avec des acides de Brønsted (HCl, HBr, HBF_4)^{70,71}, des acides de Lewis (*vide supra*)⁵⁸ et des électrophiles organiques ou organométalliques (chlorures d'acyles, chlorures d'alkyles, chlorures de silicium et germanium, chlorures métalliques)^{72,73}.

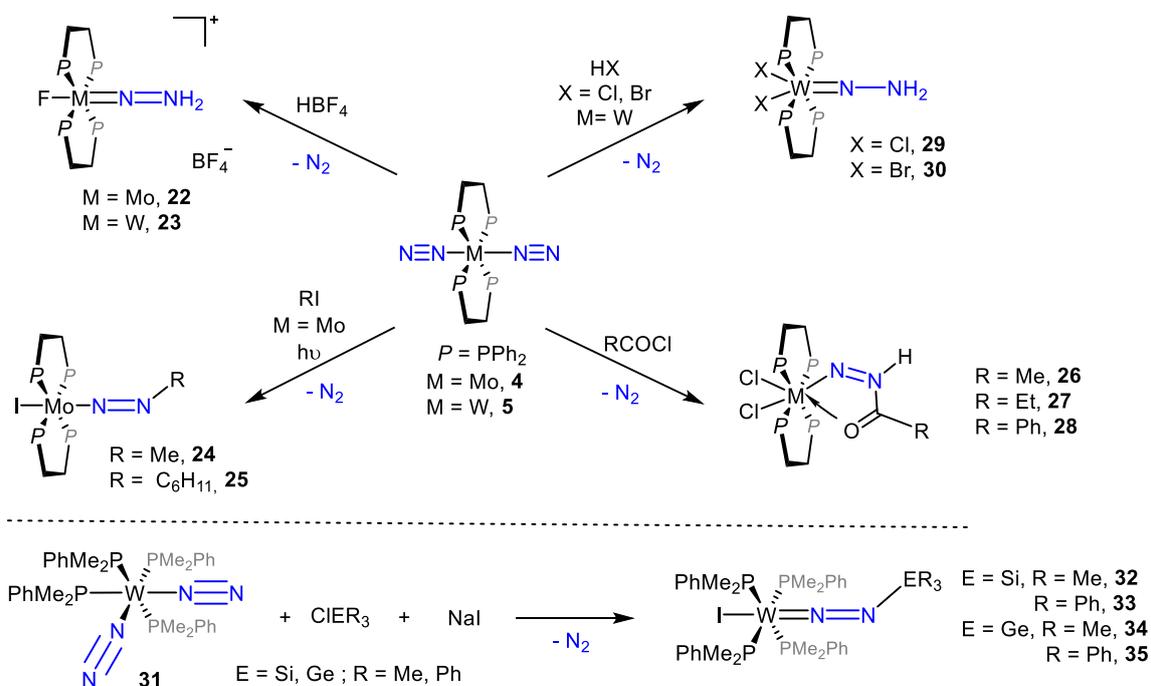


Schéma 6. Exemples de réactivité des complexes étudiés.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Les plateformes $M(dppe)_2$ ($M= Mo, W$) ont également montré des réactivités intéressantes pour l'activation de petites molécules comme l'a prouvé l'équipe de Wass en activant l'éthylène grâce à ces plateformes et l'utilisation du tris(pentafluorophényl)borane, réactivité qui s'apparente à la chimie des PLFMTs (voir schéma 7).⁷⁴ Il est d'abord observé une activation de l'éthylène par réaction avec l'acide de Lewis qui conduit ensuite à la formation d'un complexe carbyne.

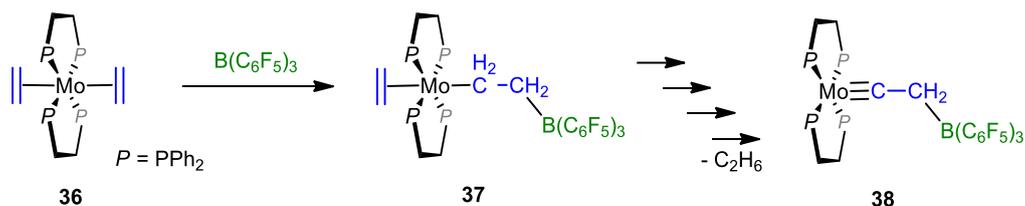


Schéma 7. Activation de l'éthylène *via* l'utilisation de la chimie des PLFMT.

Ainsi, ce sont toutes ces raisons qui nous ont poussé à vouloir tester la combinaison de ces complexes de tungstène et molybdène avec l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ pour l'activation du diazote et sa fonctionnalisation.

2. Synthèses des complexes de diazote et du $B(C_6F_5)_3$

Nous allons d'abord nous intéresser à la synthèse des différents complexes de diazote utilisés au cours de ces travaux de thèse ainsi qu'à la synthèse du borane $B(C_6F_5)_3$ **17**.

2.1. Synthèse des complexes *trans*- $[M(N_2)_2(dppe)_2]$

Dans l'équipe, deux complexes de diazote étaient déjà utilisés pour des travaux précédents. Il s'agit des complexes *trans*- $[M(N_2)_2(dppe)_2]$ où M peut être un atome de molybdène ou de tungstène et le ligand dppe (1,2-bis(diphénylphosphino)ethane) est un ligand phosphoré bidenté. Sur ces complexes, il y a deux ligand N_2 en relation *trans*, les ligands dppe sont situés dans le plan équatorial de la molécule. La symétrie de ces complexes est D_{2h} .

2.1.1. Synthèse du complexe *trans*- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ (**4**)

La synthèse du complexe *trans*- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ (**4**) se fait en une étape en partant du chlorure de molybdène (V) **39** (méthode de George et Noble,²³ voir schéma 8). Le réducteur utilisé pour cette réaction est un amalgame à 1% de sodium ($E^{0'} = -2,71$ V / ESH, ESH = électrode standard à hydrogène) dans le mercure, il permet de réduire le Mo(V) en Mo(0). Ici, l'atmosphère de diazote sert non seulement d'atmosphère protectrice contre l'oxydation et la présence d'humidité mais aussi de réactif présent en excès. Cependant, le diazote est peu soluble dans le solvant donc le THF doit être préalablement dégazé pour être ensuite saturé en N_2 . Une forte agitation est également nécessaire pour assurer un échange optimal entre les deux phases.

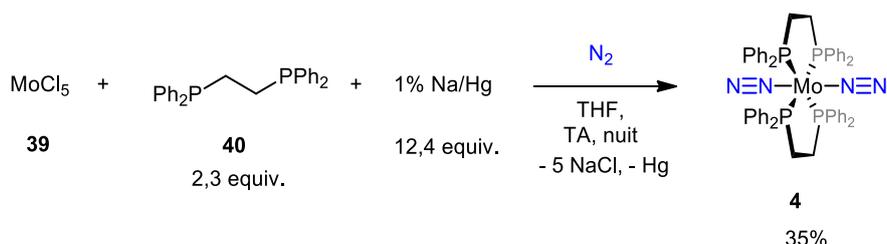


Schéma 8. Synthèse du *trans*- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ (**4**) partant du $MoCl_5$ **39**.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Après avoir filtré et évaporé les solvants, le résidu obtenu est extrait avec du toluène. Cette solution de toluène est ensuite concentrée avant d'y ajouter du méthanol causant la précipitation du solide orange **4**. Le rendement de cette réaction est modéré (35%), ceci pouvant être dû à des impuretés présentes dans les produits de départ, le MoCl_5 n'étant pas sublimé avant la réaction. Ainsi, en s'assurant de la pureté des produits de départ, le rendement de la réaction pourrait se rapprocher de celui obtenu par George et Noble (53%).²³ Cette réaction permet tout de même d'obtenir plusieurs grammes de **4** relativement rapidement et analytiquement pur. En RMN ^1H , nous observons trois signaux : un triplet à δ 2,29 ppm ($J = 8,7$ Hz) correspondant au proton du pont éthylène et deux multiplets à δ 7,26 - 7,19 et 7,05 - 6,96 ppm correspond aux protons aromatiques des groupements phényles. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ne montre qu'un seul signal à δ 65,67 ppm étant donné que les quatre phosphores sont magnétiquement équivalents. La symétrie du complexe **4** étant D_{2h} , il y a une élévation symétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , qui est inactive en spectroscopie IR, et une élévation asymétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , visible en spectroscopie IR à 1970 cm^{-1} .

2.1.2. Synthèse du complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**5**)

La synthèse du *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**5**) se fait en trois étapes partant du chlorure de tungstène (VI) **41** (méthode de Chatt).⁷⁵ Le WCl_6 est d'abord réduit en W(IV) par le zinc ($E^{0'} = -0,762\text{ V / ESH}$) en présence de deux équivalents de PPh_3 **42** conduisant à la formation du complexe $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ (**43**) (voir schéma 9). La poudre orange **43** étant en suspension dans le mélange réactionnel, la solution est filtrée de façon à laisser passer le solide sans récupérer de zinc. Le rendement est assez modéré sur cette étape de réduction (34%, identique au rendement reporté par l'équipe de Chatt). La formation du complexe a été confirmée par analyse élémentaire.

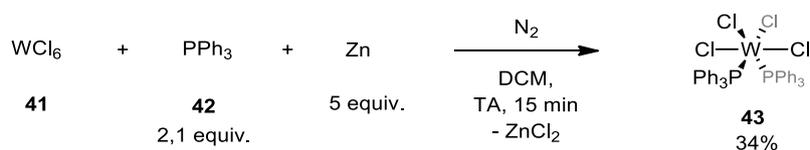


Schéma 9. Synthèse du premier intermédiaire, le complexe $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ (**43**).

Ensuite, lors d'une deuxième étape, le complexe $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ (**43**) est transformé en $[\text{WCl}_4(\text{dppe})]$ (**44**) par échange de ligand : le ligand dppe **40** (bidente) prend la place de deux

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

ligands PPh₃ **42** (voir schéma 10). Cet échange de ligand se fait à reflux du toluène après lequel la poudre jaune **44** peut être obtenue par filtration, celle-ci étant en suspension dans le mélange réactionnel. Le rendement de cette étape est bon (79%) et proche de celui obtenu par l'équipe de Chatt (89%). Le produit a été utilisé comme tel pour l'étape suivante.

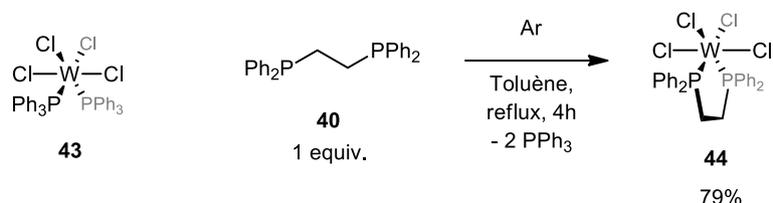


Schéma 10. Synthèse du deuxième intermédiaire, le complexe [WCl₄(dppe)] (**44**).

La dernière étape consiste en la réduction du complexe W(IV) **44** en W(0) pour obtenir le complexe *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**5**) (voir schéma 11). Ici, la réduction est faite avec du magnésium ($E_{1/2} = -2,37 \text{ V / ESH}$). Comme pour la synthèse du complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**4**), le diazote dans cette réaction est aussi un réactif. **5** est obtenu par précipitation à partir d'une solution de mélange réactionnel filtrée et concentrée à laquelle est ajouté du méthanol. Le rendement de cette réduction est modéré (26% contre 60% reporté pour l'équipe de Chatt), cela peut être dû à plusieurs raisons : le magnésium utilisé n'est peut-être pas correctement activé (chauffé à 130 °C sur la nuit) et à la fin de la réaction plusieurs recristallisations sont nécessaires afin d'éliminer l'adduit MgCl₂(THF)₂ qui se forme, ce qui peut réduire le rendement. Le rendement global pour ces trois étapes est de 7%.

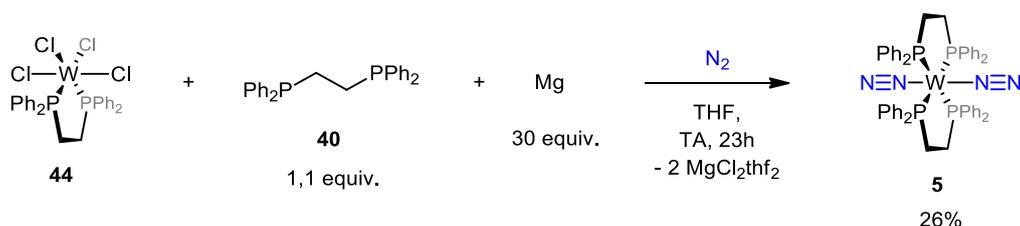


Schéma 11. Synthèse du complexe *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**5**).

Comme pour la synthèse du complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**4**), trois signaux sont observés en RMN ¹H : un triplet à δ 2,26 ppm ($J = 8,4 \text{ Hz}$) correspondant aux protons du pont éthylène et deux multiplets à δ 7,21 - 7,16 et 7,04 - 6,97 ppm correspondant aux protons aromatiques des groupements phényles. De même, la symétrie du complexe de tungstène **5** étant identique

à celui de molybdène **4**, le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ne montre qu'un seul signal à δ 46,02 ppm ($J_{\text{WP}} = 332$ Hz). La symétrie du complexe **5** étant D_{2h} , il y a une élongation symétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , qui est inactive en spectroscopie IR, et une élongation asymétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , visible en spectroscopie IR à 1946 cm^{-1} (plus des satellites dû au couplage avec ^{183}W).

2.2. Synthèse des complexes *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$

Deux autres complexes de diazote ont été synthétisés au cours de ce travaux de thèse, ce sont les complexes *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$. Le ligand depe (1,2-bis(diéthylphosphino)ethane) est bidenté comme le ligand dppe. Les groupements éthyles lui donnent un caractère plus σ donneur que le ligand dppe. La symétrie de ces complexes est D_{2h} .

2.2.1. Synthèse du complexe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**45**)

La synthèse du complexe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**45**) peut se faire selon deux méthodes : une synthèse en trois étapes et une synthèse en une seule étape.

La synthèse en trois étapes du complexe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**45**) commence par la réduction du chlorure de molybdène (V) **39** en $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**) grâce à de l'étain dont le potentiel de réduction est de $E^{0'} = -0,138\text{ V}$ / ESH (méthode de Poli,^{76,77} voir schéma 12). La suspension rouge de $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**) est séparée de la poudre d'étain *via* une canule avant d'être filtrée, lavée avec de l'éther et séchée, ce qui permet d'isoler le complexe avec un rendement de 81% (contre 89% reporté par l'équipe de Poli). Le produit a été utilisé comme tel pour l'étape suivante.

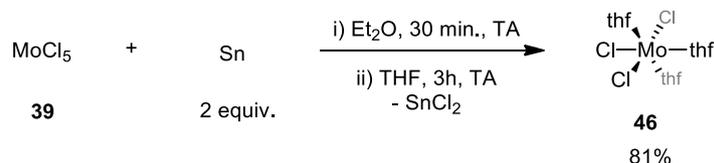


Schéma 12. Synthèse du $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**).

La deuxième étape de cette synthèse est une seconde réduction du complexe $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**) en *trans*- $[\text{MoCl}_2(\text{depe})_2]$ (**48**), Mo(II) (méthode de Filippou,⁷⁸ voir schéma 13). Cette

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

réduction se fait au zinc et une fois la réaction terminée, le mélange est évaporé avant d'extraire le résidu avec du toluène. La solution est ensuite filtrée et les solvants évaporés permettant d'obtenir un solide jaune-orange **48** avec un bon rendement (81% contre 90% reporté par l'équipe de Filippou). La formation du complexe a été confirmée par spectroscopie RMN.

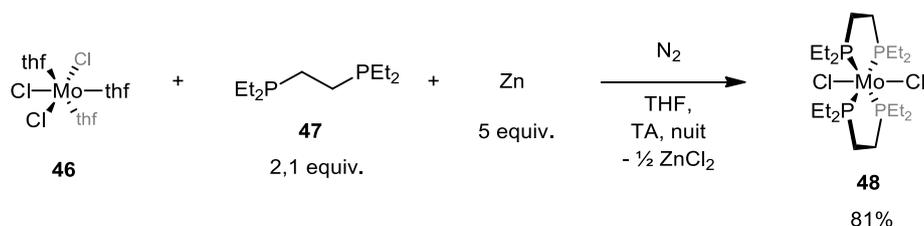


Schéma 13. Synthèse du complexe *trans*-[MoCl₂(depe)₂] (**48**).

Enfin, la dernière étape est une réduction à la poudre de sodium sous N₂ du complexe *trans*-[MoCl₂(depe)₂] (**48**) pour obtenir le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**) (réduction de Mo(II) en Mo(0), méthode de Filippou,⁷⁸ voir schéma 14). Dans la procédure décrite dans la littérature, 4 équivalents de sodium étaient utilisés. Cependant, ces conditions ne nous ont permis que d'obtenir une réduction incomplète du complexe *trans*-[MoCl₂(depe)₂] (**48**) en complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**). Le passage à l'utilisation de 8 équivalents de réducteur a permis d'atteindre une conversion totale avec un rendement isolé variable (37–65% vs. 98% reporté par l'équipe de Filippou). Cette différence au niveau du rendement peut s'expliquer par la qualité de la poudre de sodium commerciale utilisée et/ou des difficultés inhérentes à sa manipulation. La poudre de sodium étant suspendue dans l'huile minérale, son pourcentage en masse peut ne pas être homogène et l'étape nécessaire de lavage peut avoir provoqué la passivation partielle des grains de sodium. Les étapes de précipitation/recristallisation peuvent également être une source de perte du complexe. Le composé **45** est obtenu par précipitation à -80 °C à partir d'une solution de toluène concentrée à laquelle est ajouté du pentane.

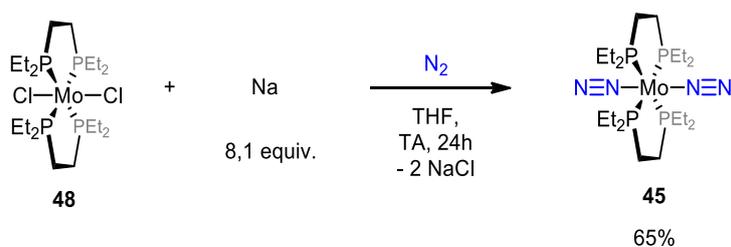


Schéma 14. Synthèse du complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**).

Le rendement global de cette synthèse en trois étapes est de 43%.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Une synthèse du complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**) en une étape a également été réalisée (méthode de George et Noble).²³ Cette synthèse est identique à celle du complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**4**) avec un rendement supérieur cependant (60% vs. 49% reporté par George et Noble, voir schéma 15).

Cette synthèse en une seule étape est devenue la façon de synthétiser le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**) dans notre équipe.

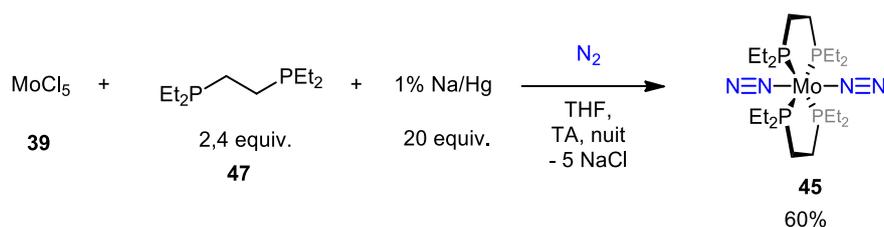


Schéma 15. Synthèse en une étape du complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**).

En RMN ¹H, nous observons trois signaux pour le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**) : un quintuplet à δ 1,09 ppm (*J* = 7,2 Hz), un triplet à δ 1,36 ppm (*J* = 7,3 Hz) et un multiplet à δ 1,91 - 1,75 ppm ; et comme avant un seul signal est observé en RMN ³¹P{¹H} à δ 55,97 ppm. La symétrie du complexe **45** étant D_{2h}, il y a une élongation symétrique de la liaison N≡N des ligands N₂, qui est inactive en spectroscopie IR, et une élongation asymétrique de la liaison N≡N des ligands N₂, visible en spectroscopie IR à 1925 cm⁻¹.

2.2.2. Synthèse du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**)

La synthèse du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) peut se faire selon deux méthodes : une synthèse en quatre étapes et une synthèse en une seule étape.

La première étape de la synthèse en quatre étapes du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) se fait à partir du chlorure de tungstène (IV) **50** qui va réagir avec trois équivalents de PMe₃ **51**, ce qui conduit à un complexe hepta-coordiné de tungstène, [WCl₄(PMe₃)₃] (**52**) (méthode de Sharp,⁷⁹ voir schéma 16). Après filtration du mélange réactionnel et concentration de la solution rouge foncé, des cristaux du composé sont obtenus avec un bon rendement (75% vs. 73% reporté par l'équipe de Sharp). La formation du complexe **52** a été confirmée par spectroscopie RMN (présence du complexe [WCl₄(PMe₃)₂] en impureté à raison de 15%).

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

La dernière étape est la réduction du complexe *trans*-[WCl₂(depe)₂] (**54**) sous N₂ en présence de poudre de sodium conduisant à la formation du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) (méthode de Filippou,⁷⁸ voir schéma 19). Après évaporation des solvants, le solide résiduel est extrait au toluène avant d'être filtré. Le filtrat est ensuite concentré avant d'ajouter du pentane afin de récupérer des cristaux rouges après refroidissement à -24 °C. Le rendement de cette étape est modéré (21–41% vs. 72% reporté par l'équipe de Filippou) et présente un manque de reproductibilité comme pour le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**). La même poudre de sodium a été utilisée et de plus, plusieurs recristallisations ont été nécessaires pour obtenir le produit pur, ce qui a un effet sur le rendement. L'impureté n'a pas été identifiée.

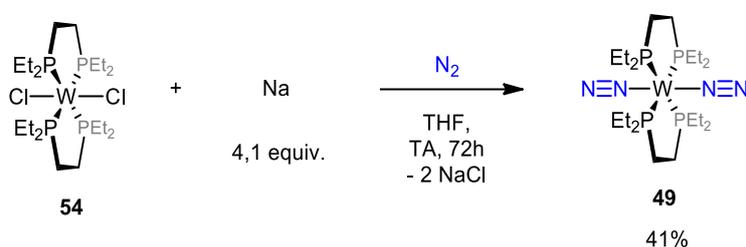


Schéma 19. Dernière étape de la synthèse du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**).

Le rendement global de cette synthèse est assez faible (14%) en plus d'être chronophage puisqu'elle requiert quatre étapes.

Nous nous sommes donc tournés vers une synthèse du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) à partir du chlorure de tungstène (VI) **41** que nous réduisons au magnésium (méthode modifiée de George et Noble,²³ voir schéma 20). Cette synthèse est semblable à la synthèse des complexes de molybdène décrite plus haut, seul le réducteur change (utilisation du Mg à la place du Na). Le rendement de cette synthèse est modéré (30%) mais cela reste plus du double du rendement de la synthèse en quatre étapes, en un temps plus restreint.

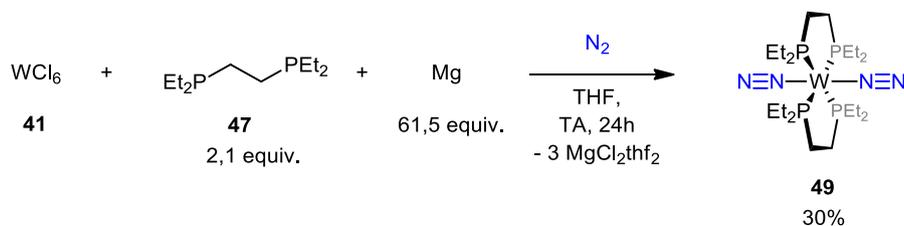


Schéma 20. Synthèse en une étape du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**).

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Cette synthèse en une seule étape est devenue la façon de synthétiser le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) dans notre équipe.

En RMN ¹H{³¹P}, nous observons trois signaux pour le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) : un triplet à δ 1,09 ppm (*J* = 7,6 Hz), un singulet à δ 1,33 ppm et un quadruplet de doublets à δ 1,95 ppm (*J* = 7,7 ; 4,6 Hz) ; similairement aux complexes précédents un seul signal est observé en RMN ³¹P{¹H} à δ 36,29 ppm (*J*_{WP} = 312 Hz). La symétrie du complexe **49** étant D_{2h}, il y a une élongation symétrique de la liaison N≡N des ligands N₂, qui est inactive en spectroscopie IR, et une élongation asymétrique de la liaison N≡N des ligands N₂, visible en spectroscopie IR à 1891 cm⁻¹.

La synthèse du complexe *trans*-[W(¹⁵N₂)₂(depe)₂] [¹⁵N]-**49** a également été réalisée (voir schéma 21). La réaction est conduite dans un réacteur de type Fisher-Porter afin de pouvoir appliquer une légère surpression de ¹⁵N₂. Le WCl₆ **41** et le magnésium ont été introduit dans le Fischer-Porter avant de faire le vide dans le montage. Le ligand depe **47** dissout dans le THF a ensuite été canulé sous argon dans le Fischer-Porter et le milieu refroidi à l'azote liquide afin de congeler immédiatement le THF afin de dégazer le montage. Une fois le mélange réactionnel revenu à TA, une pression de 1,2 bar de ¹⁵N₂ est appliquée. Après 24 h de réaction, le mélange réactionnel est traité sous argon de la même façon que pour le *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**). Le complexe *trans*-[W(¹⁵N₂)₂(depe)₂] [¹⁵N]-**49** a ainsi été obtenu avec un rendement de 32% similaire au rendement pour la synthèse de **49**.

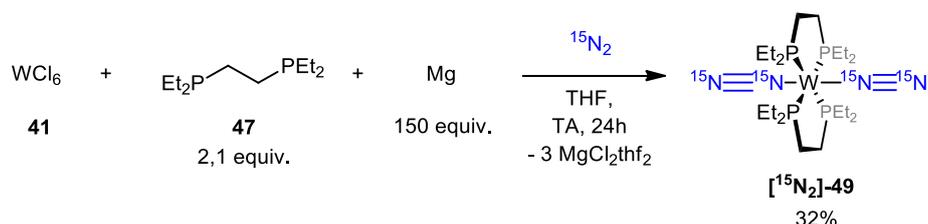


Schéma 21. Synthèse en une étape du complexe *trans*-[W(¹⁵N₂)₂(depe)₂] [¹⁵N]-**49**.

Les spectres RMN ¹H et ³¹P sont identiques à ceux de l'isotopologue ¹⁴N et la RMN ¹⁵N montre deux signaux : un doublet à -51,9 ppm (*J*_{NN} = 5,1 Hz) correspondant à l'azote terminal et un multiplet à -62,3 - -63,7 ppm (*J*_{WN} = 48 Hz) correspondant à l'azote lié au tungstène. L'analyse

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

du spectre IR du complexe [^{15}N]-**49** a permis de trouver la bande correspondant à l'élongation asymétrique de la liaison $^{15}\text{N}\equiv^{15}\text{N}$ des ligands $^{15}\text{N}_2$ à 1830 cm^{-1} .

2.3. Synthèse des complexes $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$

Deux autres complexes ont été synthétisés dans l'équipe : ce sont les complexes $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ où M est soit un atome de molybdène soit un atome de tungstène. Le ligand PMe_2Ph est monodente, contrairement aux complexes précédents, ce qui a pour effet d'avoir des complexes avec une sphère de coordination plus flexible. Ainsi, en ajoutant ces complexes aux autres, nous pourrions voir l'impact des effets électroniques, stériques ainsi que l'impact de la flexibilité de la sphère de coordination sur l'activation du diazote.

2.3.1. Synthèse du complexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**55**)

La synthèse du complexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**55**) est réalisée par réduction du $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**) à l'aide d'un amalgame à 1% de sodium dans le mercure (méthode de Pickett,⁸¹ voir schéma 22). La synthèse se fait à l'abri de la lumière pour éviter la dégradation des produits formés. Le mélange réactionnel, une fois la réaction finie, est filtré avant de concentrer la solution et d'ajouter du pentane pour causer la précipitation d'une poudre jaune récupérée par filtration. Cette première récolte est obtenue avec un ratio *cis/trans* de 95/5. Une seconde récolte est obtenue par précipitation à froid du filtrat et résultant en un mélange *cis/trans* de 83/17. Le rendement total est de 49% (contre 58% reporté par l'équipe de Pickett).

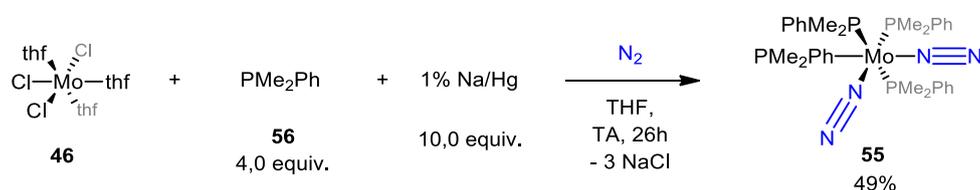


Schéma 22. Synthèse du complexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**55**).

En RMN ^1H , six signaux pour le complexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**55**) sont observés : quatre signaux vers δ 7,3 - 7,0 ppm (un multiplet, un triplet avec $J = 7,7\text{ Hz}$, un triplet de doublets

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

avec $J = 7,5$ et $1,4$ Hz et un doublet de doublets de quadruplets avec $J = 8,2, 4,1$ et $2,2$ Hz) correspondant aux protons aromatiques des groupements phényles et deux signaux à δ 1,41 - 1,35 (m) et 1,31 (t, $J = 2,1$ Hz) ppm correspondant aux protons des groupements méthyles. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, deux signaux sont visibles : un multiplet à δ 8,86 - 8,09 ppm correspondant à l'isomère *cis* et un singulet à δ 7,21 ppm correspondant à l'isomère *trans*. La symétrie du complexe **55-cis** étant C_{2v} , il y a une élongation symétrique et une élongation asymétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , toutes deux visibles en spectroscopie IR à 2020 et 1937 cm^{-1} . Le complexe **55-trans** (en minorité) est de symétrie D_{4h} et donc, il y a une élongation symétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , qui est inactive en spectroscopie IR, et une élongation asymétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , qui doit être visible en spectroscopie IR cependant seules les deux bandes précédemment décrites sont observées indiquant soit que cette bande n'est pas assez intense pour être visible du fait de la faible quantité du complexe **55-trans** dans le mélange soit qu'elle se retrouve sous l'une des deux bandes observées.

2.3.2. Synthèse du complexe *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**31**)

La synthèse du complexe *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**31**) est réalisée à partir de la réduction directe du chlorure de tungstène (VI) **41** par du magnésium activé (méthode de Burrow,⁸² voir schéma 23). Le mélange réactionnel, une fois la réaction finie, est filtré avant d'évaporer les solvants. Le résidu solide est ensuite extrait au toluène et une fois la solution concentrée, de l'éthanol est ajouté donnant, après plusieurs jours à -30 °C, une poudre cristalline jaune avec un bon rendement (59% vs. 43% reporté par l'équipe de Burrow). Ici, le magnésium a été activé par chauffage au décapeur thermique sous vide avant d'être mis au bain à ultrason pendant 10 minutes dans le THF.

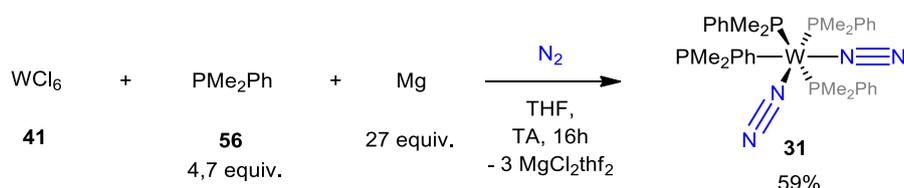


Schéma 23. Synthèse du complexe *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**31**).

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

En RMN ^1H , six signaux pour le complexe *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**31**) sont observés : quatre signaux vers δ 7,3 - 7,0 ppm (un multiplet et trois triplets) correspondant aux protons aromatiques des groupements phényles et deux signaux à δ 1,51 (d) et 1,39 (t) ppm correspondant aux protons des groupements méthyles. En RMN ^{31}P , deux triplets (couplage entre les phosphores) à δ -18,1 et -18,9 ppm sont visibles car ici les phosphores ne sont pas tous équivalents. En effet, les phosphores en *trans* par rapport à un ligand N_2 ne sont pas équivalents aux phosphores étant en *cis* par rapport aux deux ligands N_2 . Sur le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, le couplage des phosphores avec le tungstène est observable pour les deux signaux ($J_{\text{WP}} = 316$ et 314 Hz respectivement). La symétrie du complexe **31** étant C_{2v} , il y a une élongation symétrique et une élongation asymétrique de la liaison $\text{N}\equiv\text{N}$ des ligands N_2 , toutes deux visibles en spectroscopie IR à 1931 et 1996 cm^{-1} .

2.4. Comparaison des différents complexes synthétisés

Les caractéristiques des différents complexes sont résumées dans le tableau 2. En comparant, les complexes de molybdène avec ceux au tungstène, nous observons au niveau du déplacement chimique des phosphores que dans les complexes de tungstène les phosphores sont plus blindés que dans les complexes de molybdène. Cela signifie que les électrons des complexes de tungstène participent plus à la rétro-donation : les électrons de valence étant plus écrantés dans le tungstène et souffrant moins de la charge nucléaire, ils sont plus facilement délocalisables. Ceci est vérifié par les bandes observées en IR pour l'élongation des liaisons $\text{N}-\text{N}$ qui sont plus basses en énergie pour le tungstène, ce qui signifie que le diazote est plus activé du fait d'une plus forte rétro-donation. Le choix du ligand est aussi important car nous remarquons également qu'en passant du ligand dppe au ligand depe, les phosphores sont plus blindés et le diazote plus activé. Ceci s'explique par le fait que le ligand depe est plus donneur d'électron et donc enrichit le centre métallique en électron, lui-même capable de rétro-céder de la densité électronique aux ligands π -accepteurs.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Complexe	Déplacement chimique en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , ppm)	IR $\nu(\text{N}_2)$ (cm^{-1})	RX d_{NN} (Å)
<i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (dppe) ₂] (4)	65,7	1970	1,104(5)
<i>trans</i> -[W(N ₂) ₂ (dppe) ₂] (5)	46,0	1950	1,123(6)
<i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (depe) ₂] (45)	56,0	1925	1,117(9)
<i>trans</i> -[W(N ₂) ₂ (depe) ₂] (49)	36,3	1891	1,1233(17)
[Mo(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄] (55)	8,9 - 8,1 (m) 7,21 (s)	2020 1937	/
<i>cis</i> -[W(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₄] (31)	-18,1 (t, $J_{\text{PP}} = 6$ Hz, $J_{\text{WP}} = 316$ Hz, 2P)	1996	1,119(4)
	-18,9 (t, $J_{\text{PP}} = 6$ Hz, $J_{\text{WP}} = 314$ Hz, 2P)	1931	1,126(4)

Tableau 2. Tableau récapitulatif des différents complexes de départ synthétisés avec leurs données caractéristiques respectives.

2.5. Synthèse du B(C₆F₅)₃ **17**

Le tris(pentafluorophényl)borane a été synthétisé et caractérisé pour la première fois en 1964 par Massey et Parks.⁸³ Bien qu'il ait été identifié comme un fort acide de Lewis, les applications de ce borane durant les 25 années qui ont suivi sa synthèse furent rares. C'est dans les années 90 qu'il est redécouvert par Ewen (1993)⁸⁴ et Marks (1991)⁸⁵ comme co-catalyseur de polymérisation d'oléfines de type « Ziegler-Natta ». De nos jours, il est devenu un produit commercial et a trouvé de nombreuses applications^{86,87} notamment dans la chimie des paires de Lewis Frustrées.⁶²⁻⁶⁴

Deux méthodes ont été utilisées pour préparer B(C₆F₅)₃ **17**.

La première méthode utilisée est la méthode de Massey et Parks (voir schéma 24).⁸³ La synthèse se fait à partir du bromopentafluorobenzène **57** qui réagit avec le *n*-BuLi pour générer

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

in-situ le lithiopentafluorobenzène, LiC_6F_5 , **58** qui est très instable au-dessus de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (risque d'explosion). Ensuite, le composé **58** réagit avec le trichlorure de bore **59** additionné rapidement pour former le tris(pentafluorophényl)borane **17**. Une sublimation fractionnée sous vide est nécessaire afin de retirer les impuretés présentes dans le résidu obtenu par filtration du mélange réactionnel à $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Le rendement de cette réaction est modéré (41% vs. 30-50% reporté par l'équipe de Massey et Parks).

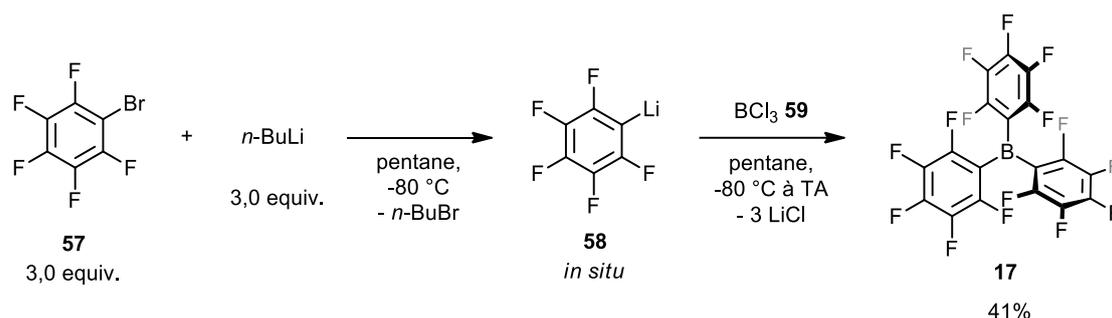


Schéma 24. Synthèse du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** via formation *in-situ* de LiC_6F_5 **58**.

Cette méthode, bien qu'efficace, est relativement risquée du fait de la formation *in-situ* de LiC_6F_5 , c'est pour cela que nous avons ensuite cherché une autre façon efficace et moins dangereuse pour préparer plusieurs grammes de ce composé.

La deuxième méthode de synthèse du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** est la méthode de Mitsui (voir schéma 25).⁸⁸ Pour cette synthèse, le BrC_6F_5 **57** est mis à réagir avec du magnésium afin de générer *in-situ* le réactif de Grignard BrMgC_6F_5 **60** correspondant dans l'éther. Ce dernier va réagir avec l'étherate du trifluorure de bore **61** à $95\text{ }^\circ\text{C}$ permettant la formation de l'étherate du tris(pentafluorophényl)borane **62**. Une sublimation est nécessaire pour obtenir la forme libre du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** avec un rendement de 48%.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

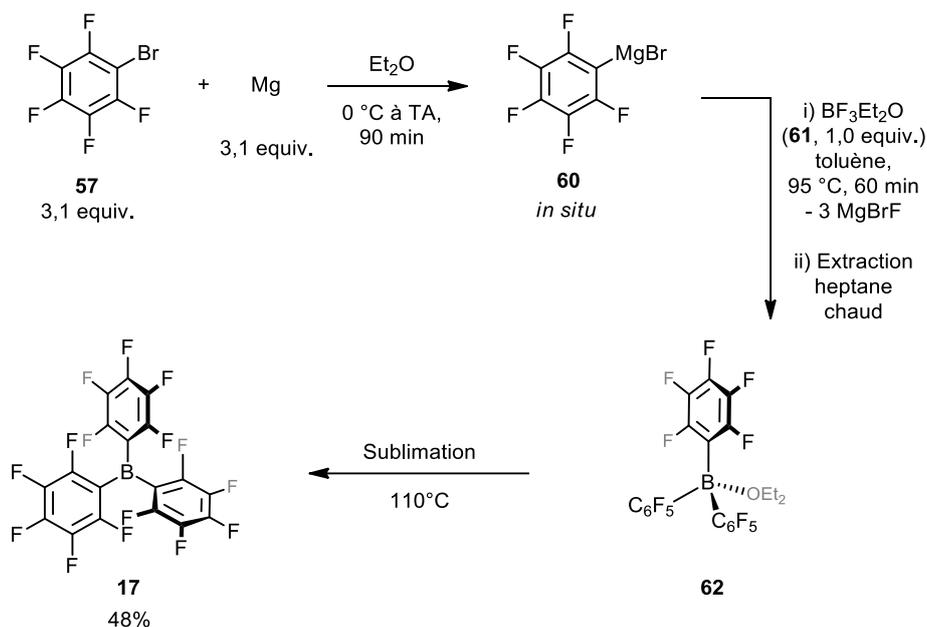


Schéma 25. Synthèse du $B(C_6F_5)_3$ **17** via formation *in-situ* de $BrMgC_6F_5$ **60**.

En RMN ^{11}B , un signal large à δ 63,0 ppm est observé. En RMN ^{19}F , trois signaux sont observés correspondant aux fluors en position *ortho* (δ -128,8 ppm, d, $J = 21,9$ Hz), *para* (δ -141,6 ppm, s) et *mé*ta (δ -159,9 ppm, qd, $J = 23,6 ; 12,4$ Hz).

3. Réactivité des adduits des complexes $[M(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ avec des molécules organiques

3.1. Résultats préliminaires

3.1.1. Synthèse des adduits des complexes $trans-[M(N_2)_2(dppe)_2]$ avec $B(C_6F_5)_3$

Préalablement au début des travaux de cette thèse, la réactivité décrite ci-dessous des complexes $trans-[M(N_2)_2(dppe)_2]$ a été examinée avec le tris(pentafluorophényl)borane **17** sous atmosphère d'argon.⁸⁹

Le complexe $trans-[W(N_2)_2(dppe)_2]$ (**5**) est mis à réagir avec un équivalent du borane **17** à TA dans le benzène- d_6 (voir schéma 26). La solution passe instantanément de l'orange au vert foncé et un dégagement gazeux est observé. L'analyse des spectres RMN a montré la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **63**. Sur le spectre RMN 1H , des sets de signaux de méthylène et de protons aromatiques inéquivalents sont observés, indiquant une perte de symétrie dans le complexe **63**. La RMN ^{31}P montre un signal déblindé par rapport au complexe de départ (δ 69,2 ppm pour **63** contre δ 46,1 ppm pour **5**). Un signal à δ -10,1 ppm est observé en RMN ^{11}B et le signal correspondant aux fluors en position *para* est blindé sur le spectre RMN ^{19}F , ce qui suggère la formation d'un adduit entre un ligand N_2 et le borane **17**.

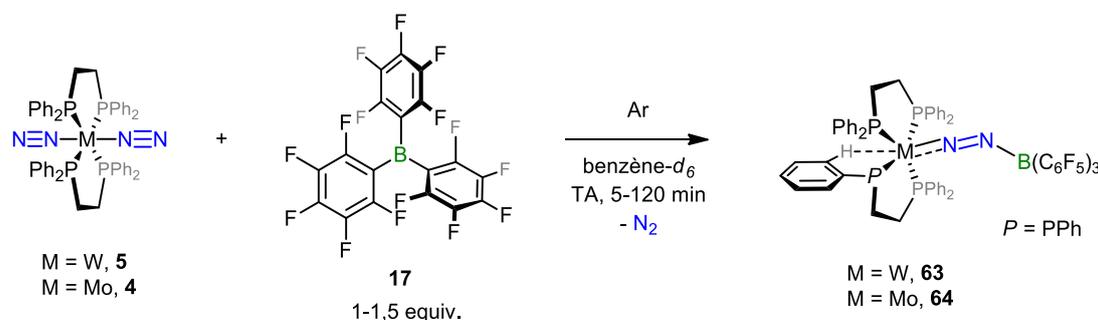


Schéma 26. Réaction entre les complexes $trans-[M(N_2)_2(dppe)_2]$ et $B(C_6F_5)_3$ **17**.

La même expérience a été réalisée à partir du complexe $trans-[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ (**4**) conduisant à un nouveau complexe diamagnétique **64** similaire d'après les spectres RMN (voir schéma 26). L'analyse du spectre IR des complexes **63** et **64** a permis de trouver la bande correspondant à l'élongation de la liaison $N\equiv N$ des ligands N_2 à 1717 et 1744 cm^{-1} respectivement correspondant à des $\Delta\nu(N_2)$ de 236 et 226 cm^{-1} , ce qui indique une plus forte activation du ligand diazote par comparaison avec l'adduit préparé par l'équipe de Szymczak

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

avec le complexe de fer $[\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{N}_2)]$ (**10**) ($\Delta\nu(\text{N}_2) = 129 \text{ cm}^{-1}$). Ceci s'explique par le fait que les complexes de tungstène et de molybdène sont plus électropositifs (potentiel d'oxydoréduction plus élevé, $E_{1/2} = -0,13 \text{ eV vs. ESH}$) que le complexe de fer utilisé par l'équipe de Szymczak ($E_{1/2} = -1,94 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) et donc sont enclins à faire une meilleure rétro-donation vers le ligand N_2 en présence du même acide de Lewis, ce qui conduit à une plus forte activation.

Des structures par diffraction des rayons X ont pu être obtenues pour les complexes **63** et **64** permettant de confirmer la formation d'adduits. La longueur de la liaison B–N (**63** : 1,570(6) Å, **64** : 1,567(7) Å) suggère la formation d'une liaison dative. La longueur de la liaison W–N est plus courte (1,841(4) Å pour **63** et **64** contre 2,01(12) pour **4**) et la longueur de la liaison N–N est plus longue (**63** : 1,212(6) Å, **64** : 1,212(6) Å contre 1,096 pour le N_2 libre et 1,10(2) pour **4**). Ceci est dû à un effet push-pull venant d'une forte rétro-donation du tungstène vers N_2 et de l'effet électroattracteur du borane. Il a été observé que le deuxième ligand diazote est libéré pour laisser la place à une interaction agostique entre le centre métallique et un proton en position *ortho* d'un des groupements phényles présents sur les ligands phosphines : la distance M–H est relativement courte (2,5 Å pour **63** et 2,4 Å pour **64**) et cette interaction entraîne une déformation de la géométrie pyramidale à base carrée idéale. Cette interaction explique également l'observation de 8 protons *ortho* aromatiques blindés sur la RMN ^1H , chacun des 8 protons s'échangeant rapidement dans la position apicale vacante à l'échelle de temps de la RMN. Le tungstène dans le complexe **63** et le molybdène dans le complexe **64** sont à l'état d'oxydation 0 avec 16 électrons de valence.

3.1.2. Réactivité des adduits $[\text{M}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ avec des électrophiles

Une fois les adduits formés, notre équipe a examiné la réactivité de ces complexes avec deux réactifs sous atmosphère d'argon : le bis(pentafluorophényl)borane **65** et le triéthylsilane **66**.⁸⁹ Le but était de voir si les adduits **63** et **64** pouvaient réagir comme des paires de Lewis frustrées permettant de fonctionnaliser un diazote coordonné.

La réactivité du complexe $[\text{W}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**63**) a d'abord été examinée sur le borane **65** par ajout du $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **65** à une solution du complexe **63** généré *in-situ* dans le benzène- d_6 (voir schéma 27). En moins de 3h, le complexe **63** est converti en un nouveau complexe diamagnétique **67** d'après l'analyse des spectres RMN. De la même façon, la réaction entre le complexe $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**64**) et le borane **65** a été réalisée, conduisant à un

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

nouveau composé diamagnétique **68**. Dans les deux cas, un signal fin et blindé à environ $\delta -25$ ppm est observé en RMN ^{11}B indiquant la formation d'un bore tétra-coordiné, cependant aucun autre signal de bore n'a été détecté. Un signal d'hydrure large a été observé vers $\delta 4-5$ ppm en RMN ^1H correspondant à l'anion hydridoborate. Comme décrit précédemment, 8 protons aromatiques sont blindés suggérant une interaction agostique.

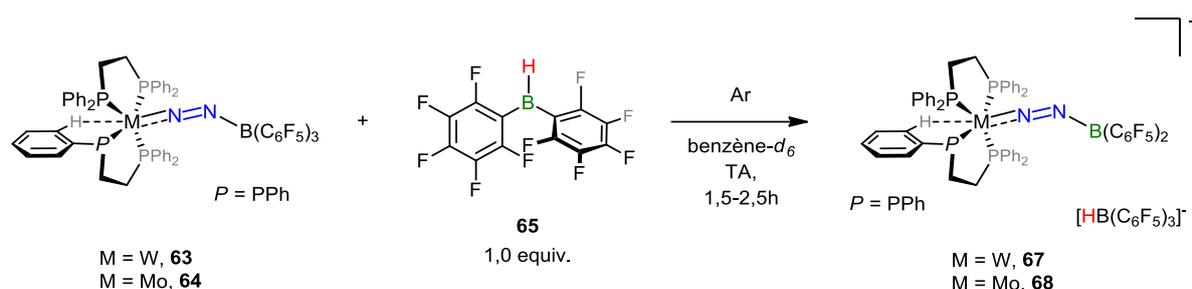


Schéma 27. Réaction entre les adduits $[\text{M}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ et $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **65**.

Des cristaux ont pu être obtenus pour les complexes **67** et **68** permettant de confirmer la boration du ligand diazote et la formation de l'anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. Cependant, les données pour le complexe **68** étant de faible qualité seules les données pour le complexe **67** peuvent être discutées. La longueur de la liaison B–N (1,378(6) Å) suggère la formation d'une liaison covalente. La longueur de la liaison W–N est plus courte (1,755(3) Å pour **67** contre 1,841(4) Å pour l'adduit **63**) et la longueur de la liaison N–N est plus longue (**67** : 1,274(5) Å contre 1,212(6) Å pour **63**) indiquant une forte participation de la forme de résonance $\text{M}^+\equiv\text{N}^+-\text{N}=\text{B}^-$, forme de résonance également proposée par Hidai pour le complexe *trans*- $\text{W}(\text{NCS})(\text{N}=\text{NBHCMe}_2\text{CHMe}_2)$ (**69**) (B–N = 1,374(9) Å, W–N = 1,804(4) Å et N–N = 1,262(7) Å) et le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{OTf})(\text{N}=\text{NB}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{dppe})_2)]$ (**70**) (B–N = 1,398(9) Å, W–N = 1,777(5) Å et N–N = 1,235(6) Å).⁹⁰ Ceci est dû à un effet push-pull venant d'une forte rétro-donation du tungstène vers N_2 et de l'effet électroattracteur du borane. Une interaction agostique entre le centre métallique et un proton *ortho* d'un des groupements phényles présents sur les ligands phosphines a bien été observée : la distance $\text{M}\cdots\text{H}$ est relativement courte (2,4 Å). Le tungstène dans le complexe **67** est à l'état d'oxydation +II avec 16 électrons de valence.

La réaction des adduits **63** et **64** avec HSiEt_3 **66** a également été explorée et conduit à la formation des nouveaux complexes diamagnétiques **71** et **72** (voir schéma 28). Ici aussi la formation de l'anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ est observée sur les spectres RMN ^{11}B et ^1H et confirmée

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

grâce à l'analyse des structures obtenues par diffraction de rayons X sur monocristaux. L'analyse des structures a aussi montré la silylation du ligand diazote.

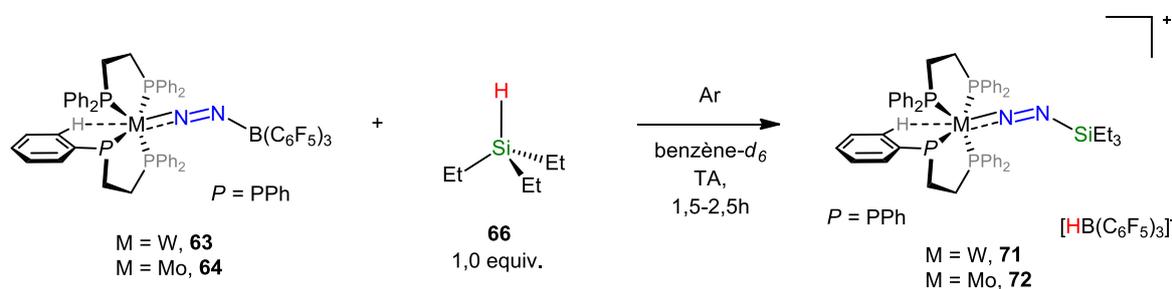


Schéma 28. Réaction entre les adduits $[M(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ et $HSiEt_3$ **66**.

Ces réactions ont montré que les adduits $[M(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ réagissent comme des PLFs en solution, permettant la rupture de la liaison H–B ou H–Si engendrant la fonctionnalisation du ligand N_2 coordonné.

3.1.3. Essai sous atmosphère de diazote

Les expériences précédentes ont été faites sous atmosphère d'argon et l'un des travaux réalisés au cours de cette thèse a été de répéter ces expériences sous atmosphère de diazote afin d'étudier l'influence de l'atmosphère sur l'activation du diazote.

Lorsque les expériences ont été faites sur le complexe *trans*- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ (**4**), nous avons remarqué que l'atmosphère n'avait aucune influence puisque les mêmes produits sont formés sous Ar et sous N_2 d'après les spectres RMN (>95% en RMN).

Cependant, lorsque les expériences ont été faites sur le complexe *trans*- $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ (**5**), des différences ont pu être révélées. En effet, quand **5** est mis à réagir avec le borane $B(C_6F_5)_3$ **17** à TA sous N_2 la solution est orange avec des reflets verts (et non verte foncée comme sous argon) et deux signaux sont observés en RMN ^{31}P : le signal du complexe $[W(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**63**) (δ 69,0 ppm) et un autre signal d'un nouveau complexe **73** non observé auparavant (δ 65,5 ppm). Après 10 minutes, les proportions **63**:**73** sont de 1:1 évoluant jusqu'à 1:2 après une nuit à TA. Des signaux pouvant correspondre en RMN ^{19}F au nouveau complexe **73** sont observés (augmentant également en intensité au cours du temps), ces signaux sont larges ce qui suggère qu'un équilibre doit avoir lieu. Nous avons donc postulé

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

que nous formons un adduit entre un ligand diazote et le borane mais que dans ce cas le second ligand diazote n'est pas libéré (voir schéma 29).

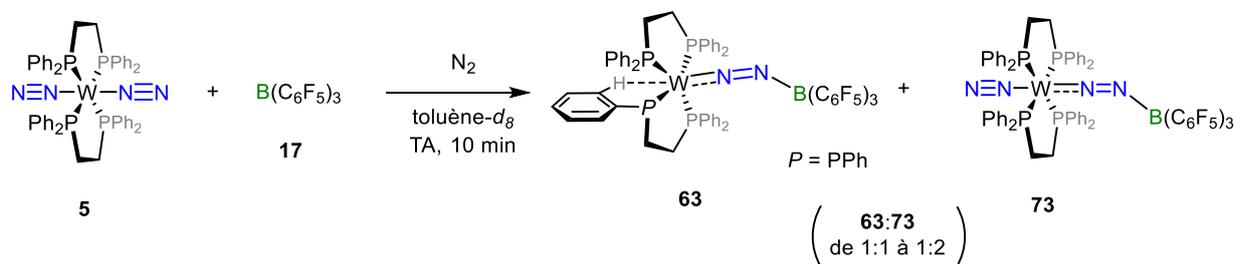


Schéma 29. Réaction entre le complexe $trans-[W(N_2)_2(dppe)_2]$ (**5**) et $B(C_6F_5)_3$ (**17**) sous atmosphère de N_2 .

Une expérience supplémentaire a été faite afin de vérifier l'influence de l'atmosphère et la réversibilité de cette réaction : l'expérience sous N_2 a été réalisée puis le mélange réactionnel a été gelé puis mis sous vide afin de retirer l'atmosphère de diazote et la remplacer par de l'argon. Une fois revenue à TA et après agitation, la solution devient verte foncée et l'analyse des spectres RMN a révélé que seul le complexe $[W(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**63**) est présent (>93% en RMN). Ensuite, un second cycle de dégazage a été effectué pour introduire une atmosphère de N_2 : la solution retrouve alors sa couleur orange avec des reflets verts et l'analyse des spectres RMN montre un mélange similaire entre les complexes **63** et **73** confortant notre proposition pour le complexe **73**. Cependant, aucun cristal de ce complexe n'a pu être obtenu afin de confirmer notre hypothèse quant à sa structure, seul le complexe de départ **5** ayant été récupéré.

La réactivité du mélange entre le complexe $trans-[W(N_2)_2(dppe)_2]$ (**5**) et $B(C_6F_5)_3$ (**17**) sous N_2 avec les électrophiles $HB(C_6F_5)_2$ (**65**) et $HSiEt_3$ (**66**) a également été explorée (voir schéma 30). D'après les spectres RMN, avec le borane **65G**, le même complexe **67** que celui obtenu sous argon est formé (>90% en RMN). Au contraire, lors de la réaction avec le silane **66**, un nouveau complexe **74** est observé (>90% RMN) ne montrant pas de signal pouvant correspondre à une interaction agostique. Les spectres RMN 1H , ^{11}B et ^{19}F suggèrent la formation de l'anion $[HB(C_6F_5)_3]^-$ comme sous atmosphère d'argon, ce qui suggère la rupture homolytique de la liaison H-Si. Nous avons donc postulé que le produit de silylation sans libération du second ligand diazote en position *trans* a été formé. Ici non plus, aucun cristal n'a pu être obtenu, le complexe **74** précipitant sous forme d'une huile.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

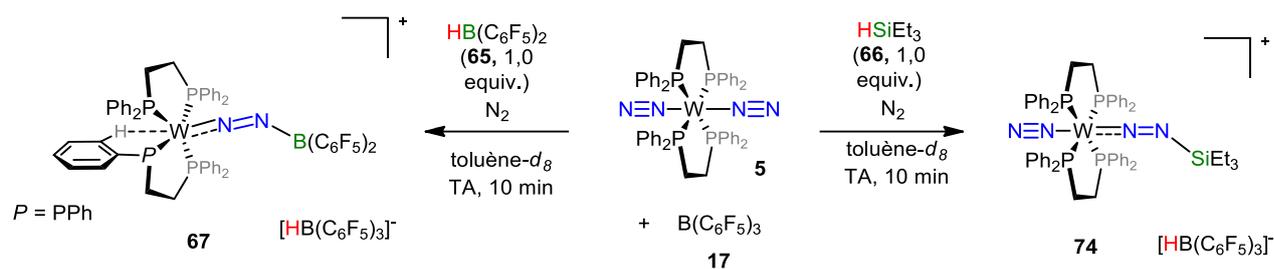


Schéma 30. Réactivité du mélange *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**5**) / B(C₆F₅)₃ **17** sous N₂ avec les électrophiles HB(C₆F₅)₂ **65** et HSiEt₃ **66**.

3.2. Réactivité des adduits [M(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] avec des molécules organiques

Les résultats obtenus préalablement aux travaux de cette thèse étant prometteur (*vide supra*), nous avons voulu tester nos adduits [M(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] avec des molécules organiques dans le but de créer une liaison azote-carbone. Pour cela, nous avons choisi des molécules organiques possédant un carbone relativement électrophile (hétérocumulènes, alcynes, alcènes, accepteurs de Michael) et dont l'électrophilie se verra exacerbée par complexation avec le borane, pour qu'il puisse réagir avec l'azote terminal nucléophile du complexe.

Nous avons réalisé la réaction entre le complexe [W(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] (**63**) et le diisopropylcarbodiimide (DIC) **75** à TA dans le benzène-*d*₆. La solution passe immédiatement du vert foncé à l'orange et l'analyse des spectres RMN révèle que le complexe *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**5**) a été reformé de façon concomitante avec la formation de l'adduit **76** (voir schéma 31). L'adduit **76** a été formé également par un mélange équimolaire de DIC **75** et de borane **17**, les spectres RMN étant en accord avec ceux de la littérature.⁹¹

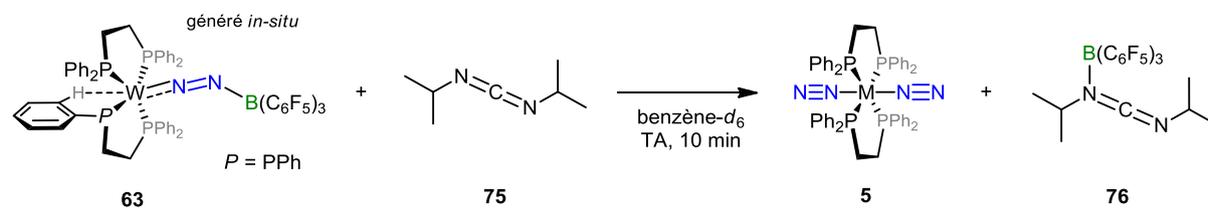


Schéma 31. Réaction entre le complexe [W(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] (**63**) et le DIC **75** à TA dans le benzène-*d*₆.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Aucune réaction n'ayant été observée entre l'adduit **76** et le complexe **5** à TA et l'équipe Stephan ayant montré qu'un réarrangement de l'adduit **76** survient à 85 °C (voir schéma 32),⁹¹ nous avons augmenté la température de réaction. A 80 °C, de nouveaux signaux apparaissent en RMN ³¹P : un pic à δ 33,0 ppm non identifié et un petit pic à δ -12,9 ppm correspondant au ligand dppe libre. En RMN ¹⁹F, aucun signe du composé **77** n'apparaît (seuls trois signaux majoritaires sont observés). Une poudre a été obtenue par précipitation, cependant l'analyse des spectres RMN et IR ne nous a pas permis d'identifier le composé correspondant du fait d'impuretés présentes de façon importante.

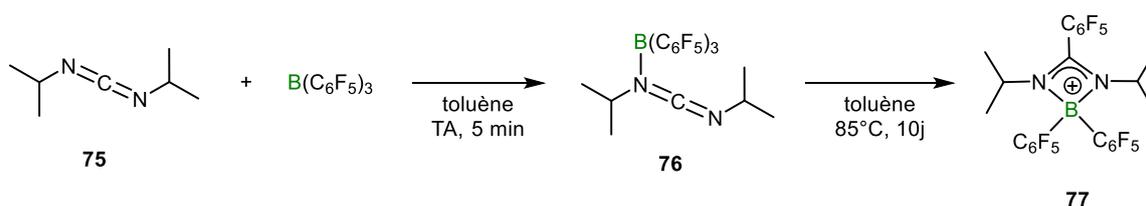


Schéma 32. Formation et réarrangement de l'adduit **76** à 85 °C.⁹¹

La même expérience a été réalisée à partir du complexe $[Mo(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**64**) conduisant également à la formation de l'adduit **76** et du complexe *trans*- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ (**4**). Après avoir augmenté la température, de nombreux signaux apparaissent sur les spectres RMN avec la présence de ligand dppe libre. Les expériences avec le DIC n'ont donc pas été concluantes.

Lorsque nous avons réalisé la réaction entre le complexe $[W(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**63**) et le norbornène **78**, nous avons observé que la solution devenait visqueuse et que le signal correspondant aux protons de la double liaison du norbornène **78** avait disparu sur le spectre RMN ¹H, indiquant que le norbornène a probablement polymérisé. Ce résultat diffère de la réaction entre le complexe $[Mo(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**64**) et le norbornène **78** réalisée préalablement aux travaux de cette thèse et conduisant à la formation du complexe **79** où les deux ligands diazotes sont libérés et un des groupements phényles des ligands dppe se coordonne au molybdène (haptacité η^6 , voir schéma 33). Le rendement pour ce composé est faible (<20%) et la polymérisation du norbornène est majoritairement observée. Nous nous sommes aperçu que ce composé peut également être obtenu avec un meilleur rendement (~50%) par réaction du complexe $[Mo(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**64**) avec le oct-1-ène **80**.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

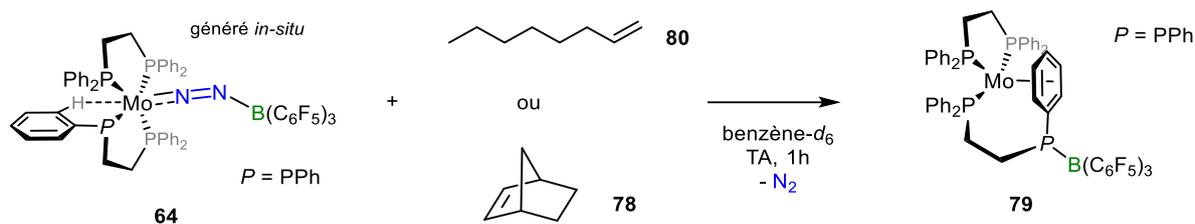


Schéma 33. Réaction du complexe $[\text{Mo}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**64**) avec le norbornène **78** ou le oct-1-ène **80** conduisant au même complexe **79**.

D'autres molécules organiques ont été testées conduisant à des résultats non concluants : ces réactions ne sont pas sélectives puisque de nombreux signaux ont été observés en RMN ^{31}P et ^{19}F et aucun produit n'a pu être isolé et caractérisé.

Les molécules organiques concernés sont :

- le 2,6-diméthylphénylisocyanate **81** qui forme d'abord un adduit avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** observé par un décalage du signal des groupements méthyles en RMN ^1H , puis après un jour à TA de nombreux signaux sont observés en RMN ^{31}P et ^{19}F ,
- le 3-méthyl-3-pentèn-2-one **82** formant en premier lieu un adduit avec le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17**, suivi après 1 h à 80 °C, par la libération du ligand dppe accompagné par deux autres signaux observés en RMN ^{31}P et de nombreux signaux en RMN ^{19}F ,
- l'éthynedicarboxylate de diméthyle (DMAD) **83** qui réagit instantanément pour conduire à la formation de nombreux complexes non identifiés,
- le phénylacétylène **84** qui après 5 h à 50 °C conduit à la formation de nombreux produits non identifiés et le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**5**),
- la but-2-yne **85** qui conduit à la dégradation du complexe par dissociation du ligand dppe, de plus lorsque **85** est mis à réagir avec uniquement le borane **17** la solution devient jaune et de nombreux signaux apparaissent en RMN ^1H et ^{19}F (dégradation),
- le pent-2-ène **76** qui réagit instantanément pour conduire à la formation de nombreux composés non identifiés après 10 minutes à TA.

Ainsi, les adduits $[\text{M}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ne nous ont pas permis de fonctionnaliser le ligand diazote avec des molécules organiques, ce qui pourrait être dû à une activation trop faible du N_2 au sein de la PLFMT mais aussi aux réactions parasites entre les molécules organiques et le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17**.

4. Réaction du $B(C_6F_5)_3$ avec les autres complexes de diazote synthétisés

4.1. Adduits des complexes $trans-[M(N_2)_2(depe)_2]$ avec un équivalent de $B(C_6F_5)_3$

A la suite des travaux déjà publiés dans l'équipe sur la formation d'adduits entre les complexes $trans-[M(N_2)_2(dppe)_2]$ ($M = Mo, W$) et l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ **17**,⁸⁹ et voyant que nos essais de fonctionnalisation des adduits formés avec des molécules organiques n'ont pas donné les résultats escomptés, nous avons voulu tester la réactivité des complexes $trans-[M(N_2)_2(depe)_2]$ ($M = Mo, W$) avec $B(C_6F_5)_3$ **17**. Le but est d'abord d'étudier l'effet du ligand et d'espérer que les adduits formés réagissent avec les molécules organiques. En effet, le ligand *depe* étant plus donneur d'électron, le centre métallique sera plus riche en électron ce qui va induire une plus forte rétro-donation vers le diazote. Cela aura pour effet d'augmenter la polarisation du ligand N_2 et donc permettra à l'azote terminal de réagir plus facilement avec des électrophiles.

Ainsi, nous avons réalisé la réaction entre le complexe $trans-[Mo(N_2)_2(depe)_2]$ (**45**) et l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ **17** en ajoutant le borane **17** à une solution du complexe **45** dans le toluène- d_8 . Un changement immédiat de couleur de l'orange à l'orange-rouge foncé est observé et les spectres RMN révèlent la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **87** (voir schéma 34, 53% de rendement isolé). En RMN ^{31}P , nous observons un signal majoritaire à δ 53,0 ppm (léger déplacement vers les champs forts, δ 56,0 ppm). En RMN 1H , nous observons plusieurs signaux dans la zone des alkyles (chevauchement de signaux larges) et nous remarquons que les groupements éthyliques ne sont pas équivalents. Ici, il ne semble pas y avoir d'interaction agostique entre le centre métallique et un groupement éthyle. Cela suggère que le deuxième ligand N_2 en *trans* du ligand N_2 pontant ne s'est pas dissocié du métal contrairement aux adduits formés avec les complexes $trans-[M(N_2)_2(dppe)_2]$ ($M = Mo, W$), ce qui est cohérent avec l'absence de dégagement gazeux lors de la réaction.

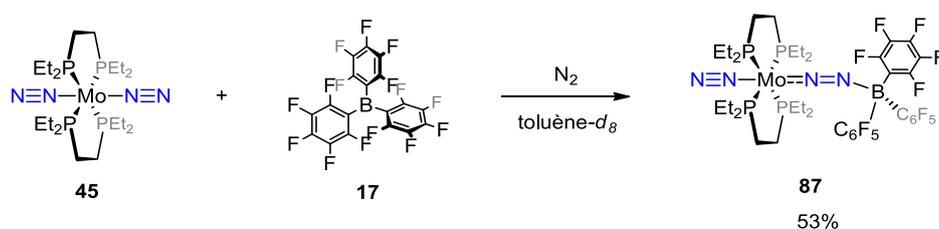


Schéma 34. Réaction entre le complexe $trans-[Mo(N_2)_2(depe)_2]$ (**45**) et $B(C_6F_5)_3$ **17**.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Les RMN ^{11}B et ^{19}F sont en accord avec la formation d'un adduit du bore sur le diazote : un signal fin et avec un déplacement chimique négatif ($\delta -10,5$ ppm) pour le bore est observé suggérant la formation d'un bore tétra-coordiné et un blindage du signal des fluors en position *para* est également observé.

La même expérience a été réalisée avec le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**49**), la solution passant de l'orange au marron-orange. L'analyse des spectres RMN a également révélé la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **88** (voir schéma 35). Ici nous observons six signaux dans la zone des alkyles (les protons sur les différents groupements n'étant pas équivalents) et l'absence d'interaction agostique. En RMN ^{31}P , nous observons un signal majoritaire à $\delta 34,7$ ppm (léger déplacement vers les champs forts, **49** : $\delta 36,3$ ppm). De même que pour l'adduit **87**, les spectres RMN ^{11}B et ^{19}F sont en accord avec la formation d'un adduit du bore sur le diazote : un signal fin avec un déplacement chimique négatif ($\delta -11,1$ ppm) pour le bore est observé suggérant la formation d'un bore tétra-coordiné accompagné d'un blindage du signal du fluor en position *para*.

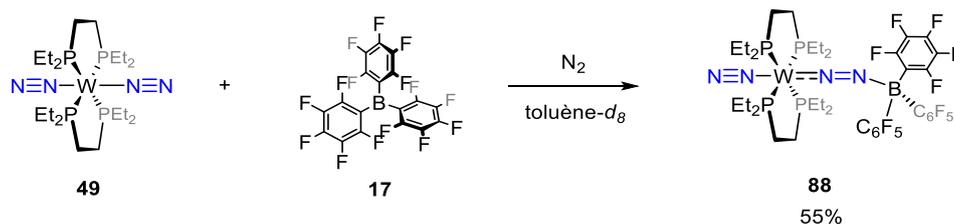


Schéma 35. Réaction entre le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**49**) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17**.

L'analyse des spectres IR des complexes **87** et **88** a confirmé la présence d'un ligand N_2 en *trans* du boryldiazénido. En effet, deux bandes correspondant à l'élongation de la liaison NN sont observables pour les complexes **87** et **88** : une bande à 1789 et 1767 cm^{-1} respectivement correspondant à la liaison N–N pontant et une bande à 2120 et 2076 cm^{-1} respectivement correspondant à la liaison N–N « libre » (voir figure 4). La partie « N_2 pontant » des complexes **87** et **88** est assez similaire à la partie N_2 pontant des complexes **63** et **64** en termes d'élongation de la liaison N–N. Si nous nous intéressons à la partie « N_2 libre », nous observons un déplacement hypsochrome par rapport aux complexes de départ ($\Delta\nu(\text{N}_2) = +195\text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu(\text{N}_2) = +185\text{ cm}^{-1}$), conduisant à un large écart entre les deux bandes d'absorption.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

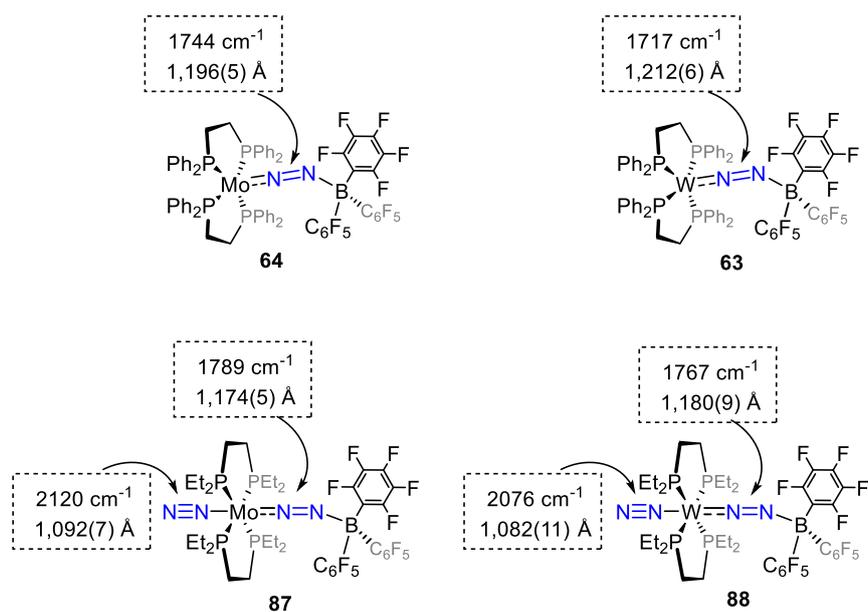


Figure 4. Comparaison de l'activation du diazote par des complexes du Groupe 6.

Les deux complexes **87** et **88** ont pu être analysés par diffraction des rayons X sur monocristaux (voir figure 5). La longueur de la liaison B–N (**87** : 1,561(6), **88** : 1,549(11)) est en accord avec la formation d'un adduit (les longueurs B–N étant de l'ordre de grandeur des longueurs B–N pour des bore tétra-coordinés (moyenne des longueurs B–N dans des composés avec un bore tétra-coordiné = 1,624 Å (SD = 0,0422 Å) calculées à partir de 1161 structures de la base de données CSD)). Les différences au niveau des longueurs de la liaison N–N au sein d'un même complexe montre que le ligand diazote coordonné au bore est plus activé alors que le ligand diazote « libre » est moins activé. Si nous comparons les longueurs de liaisons N–N des parties « N₂ pontant » des adduits [M(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] avec celles des adduits *trans*-[M(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃], nous remarquons que pour ces derniers les distances sont un peu plus courtes (voir figure 5) donc le diazote est un peu moins activé. Ceci peut s'expliquer par un effet push-pull moins important car la rétro-donation est partagée entre les deux ligands N₂, le centre métallique étant plus riche en électron, le diazote est position *trans* n'est pas libéré.

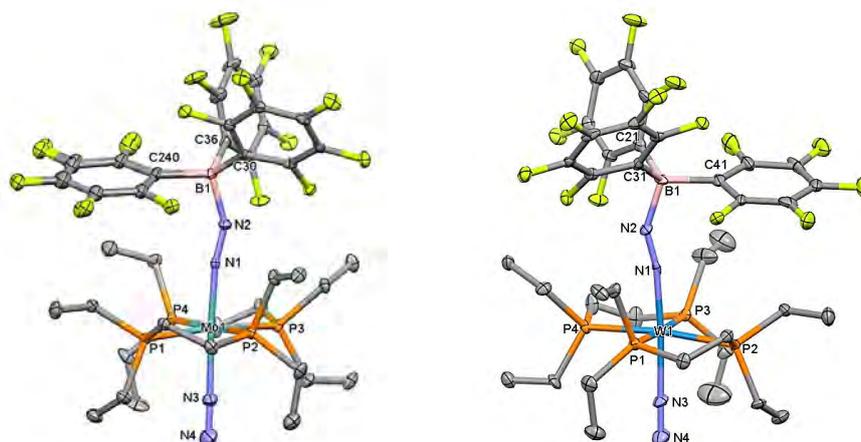


Figure 5. Structures moléculaires de **87** (gauche) et **88** (droite). Les hydrogènes sont omis par souci de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : **87** : Mo1-N1 1,894(4), N1-N2 1,174(5), N3-N4 1,092(7), N2-B1 1,561(6) ; Mo1-N1-N2 169,9(3), N1-N2-B1 150,9(4), Mo1-N3-N4 177,9(5), N2-B1-C30 107,8(4), N2-B1-C240 106,4(3), N2-B1-C36 109,8(4). **88** : W1-N1 1,908(7), N1-N2 1,180(9), N3-N4 1,082(11), N2-B1 1,549(11) ; W1-N1-N2 168,9(5), N1-N2-B1 148,3(7), W1-N3-N4 177,9(8), N2-B1-C21 109,8(7), N2-B1-C31 108,1(6), N2-B1-C41 106,9(7).

4.2. Adduits des complexes $trans$ -[M(N₂)₂(depe)₂] avec deux équivalents de B(C₆F₅)₃

Nous avons vu précédemment que les adduits formés entre les complexes $trans$ -[M(N₂)₂(depe)₂] et l'acide de Lewis B(C₆F₅)₃ **17** conservent les deux ligands N₂. C'est pour cela que nous avons voulu voir si la formation d'un double adduit était possible. Pour cela, nous avons réalisé la réaction entre le complexe $trans$ -[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) et deux équivalents de B(C₆F₅)₃ **17** à TA dans le toluène-*d*₈ (voir schéma 36). La solution est instantanément devenue violette alors qu'elle était marron-orange avec un seul équivalent de borane. Sur le spectre RMN ¹H, seulement trois signaux correspondant aux groupements CH₂CH₃, CH₂CH₃ et (CH₂)₂ sont observés suggérant que les protons sur ces groupements sont équivalents contrairement à ceux présents dans le complexe $trans$ -[W(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] (**88**) (voir figure 6a). Ceci indique que le double adduit **89** a possiblement été formé. Le signal observé sur la RMN ³¹P{¹H} n'est que faiblement déplacé par rapport au signal pour le complexe **88** (**89** : δ 34,8 ppm contre **88** : δ 34,7 ppm). Le changement le plus significatif se trouve sur le spectre de la RMN ¹⁹F puisque des signaux larges sont observés suggérant la formation d'une molécule fluxionnelle ou alors qu'un équilibre a lieu (voir figure 6b).

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

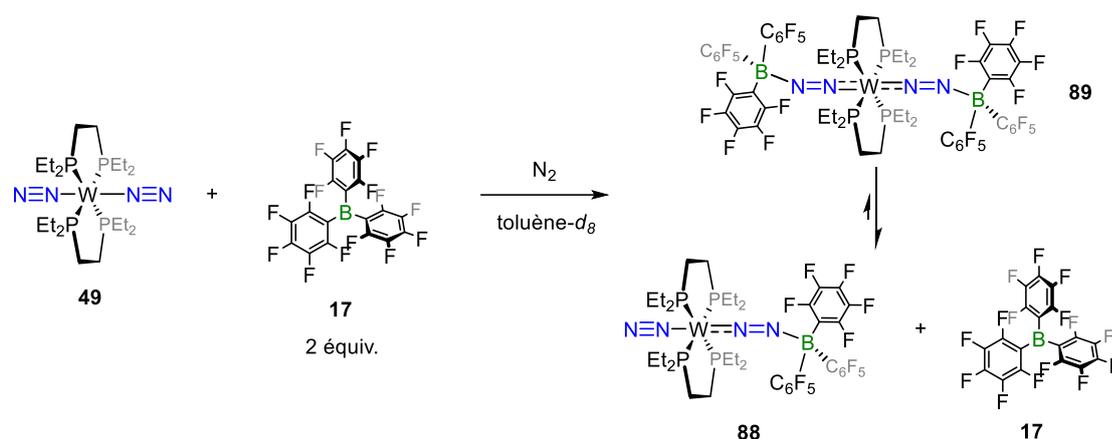


Schéma 36. Réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) et deux équivalents de B(C₆F₅)₃ **17**.

Nous avons donc réalisé des expériences de RMN avec variation de température pour voir si nous sommes en présence d'un équilibre. Sur les spectres RMN ¹H, un dédoublement de certains signaux est observé (visible sur la figure 6a à -60 °C) lorsque la température est abaissée, ce qui semble correspondre à la formation du complexe *trans*-[W(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] (**88**). Nous avons pu observer qu'en abaissant la température, les signaux correspondant au borane **17** libre apparaissent de façon concomitante aux signaux correspondant à l'adduit simple **88** en RMN ¹⁹F. De plus, si nous regardons d'un peu plus près le spectre RMN ¹⁹F à -60 °C, de petits épaulements sur les signaux des fluors en positions *para* et *mé*ta de l'adduit *trans*-[W(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] (**88**) peuvent être observés (voir figure 6c). Ces épaulements peuvent correspondre aux signaux des fluors en position *para* et *mé*ta du complexe **89** et donc être le signe qu'un équilibre entre l'adduit simple **88**, le borane **17** et le double adduit **89** a bien lieu. Une expérience IR sur le mélange entre le complexe **49** et deux équivalents du borane **17** dans le chlorobenzène a été réalisée cependant, nous n'avons pas pu observer de bande pouvant correspondre à l'élongation des liaisons N₂ du complexe **89** puisque seules les deux bandes correspondant à l'élongation des liaisons N₂ du complexe **88** ont été observées. Des essais de cristallisations ont été réalisés et ont conduit soit à l'obtention de cristaux du complexe *trans*-[W(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] (**88**) soit à la cristallisation du borane libre **17** lorsque que 10 équivalents de ce dernier sont utilisés.

La même expérience a été réalisée sur le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**) conduisant à des spectres RMN similaires, bien que moins propre, ce qui nous nous laisse à penser que le même équilibre a lieu dans ce cas.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

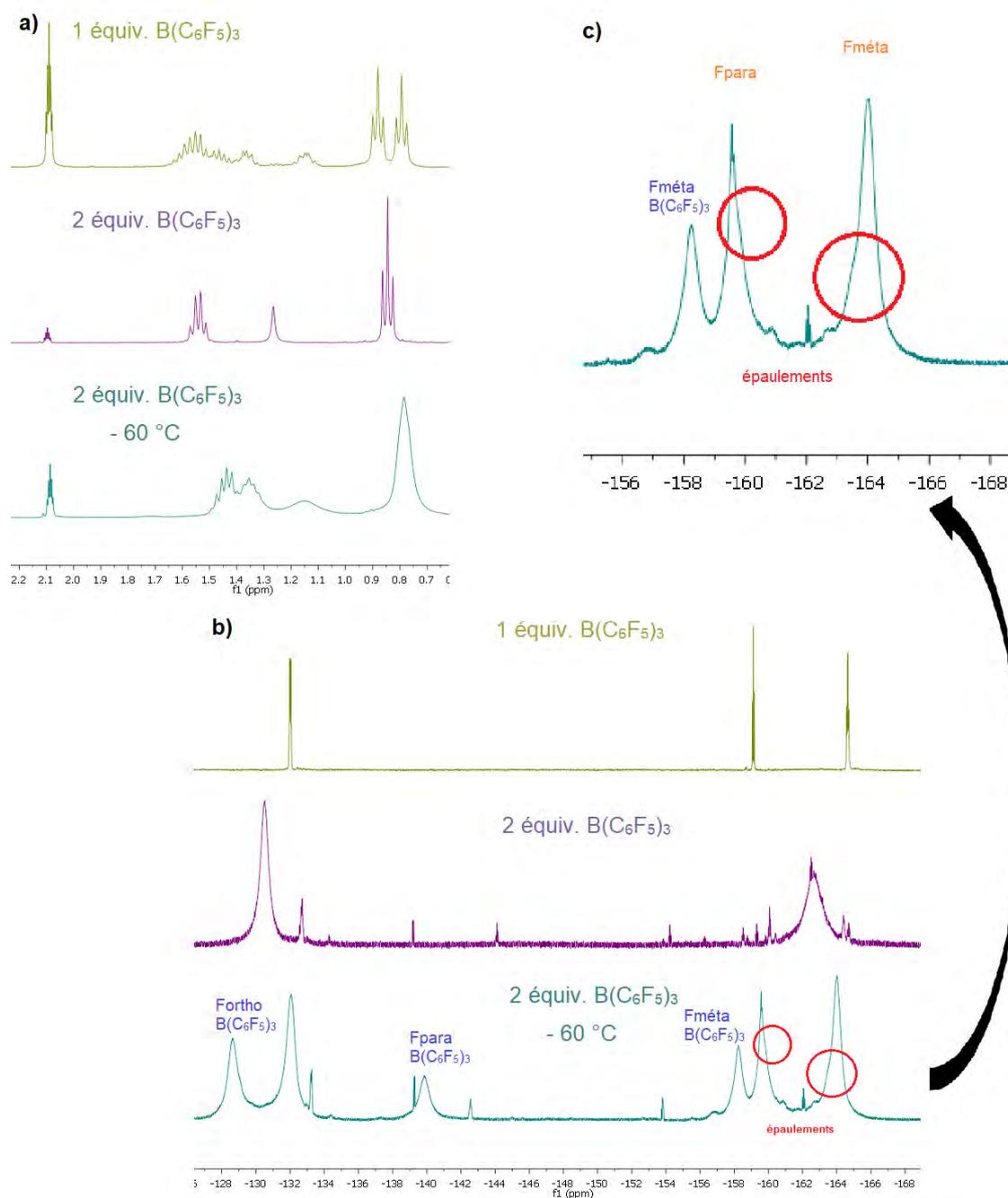


Figure 6. a) Spectres RMN ^1H dans le toluène- d_8 (400 MHz) b) Spectres RMN ^{19}F dans le toluène- d_8 (377 MHz) c) Zoom du spectre RMN ^{19}F à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ dans le toluène- d_8 doré : *trans*- $[\text{W}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**88**) à TA, violet : *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**49**) avec 2 équivalents de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** à TA, turquoise : *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**49**) avec 2 équivalents de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** à $-60\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3. Dissociation du ligand N₂ en position *trans* dans les complexes *trans*-[M(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃]

Le ligand diazote ponté dans les complexes *trans*-[M(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] est moins activé du fait d'une moins forte rétro-donation du centre métallique vers le N₂ « pontant » puisque le deuxième ligand diazote en position *trans* n'est pas libéré (*vide supra*). Nous avons donc voulu dissocier le deuxième ligand diazote en position *trans* afin d'augmenter la rétro-donation sur le « N₂ pontant » afin d'avoir une meilleure polarisation de la liaison N–N, ce qui pourrait permettre d'avoir des réactivités intéressantes avec des électrophiles.

Pour cela, nous avons formé *in-situ* le complexe *trans*-[W(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] (**88**) dans le benzène-*d*₆ avant de mettre le mélange réactionnel à chauffer à 50 °C (voir schéma 37).

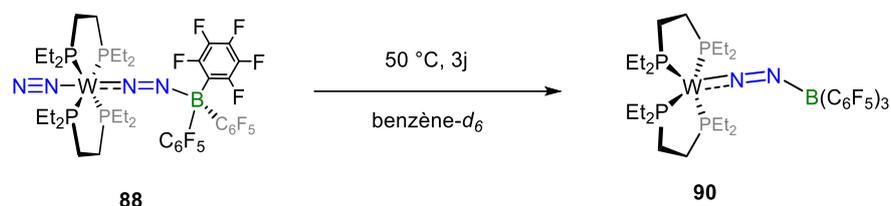


Schéma 37. Abstraction du deuxième ligand diazote en position *trans* sur le complexe *trans*-[W(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] (**88**).

En RMN ¹H, six signaux dans la zone des alkyles (les protons sur les différents groupements n'étant pas équivalents) sont observés comme pour l'adduit **88**. Les spectres RMN ¹¹B et ¹⁹F sont en accord avec la formation d'un adduit du bore sur le diazote : un signal fin avec un déplacement chimique négatif (δ –6,6 ppm) pour le bore est observé suggérant la formation d'un bore tétra-coordiné et un blindage du signal fluor en position *para* est observé. En RMN ³¹P, en plus du complexe **88** en faible quantité (10% RMN), un « doublet » à δ 40,8 ppm (*J*_{PP} = 56,6 Hz, *J*_{WP} = 297 Hz) (ou peut être deux singulets de même intensité à δ 41,0 et 40,6 ppm) est observé. Ce signal est difficilement interprétable d'un point de vue structural, cependant, tout porte à croire que l'adduit [W(depe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] (**90**) a été formé. Des cristaux ont pu être obtenus de cette solution, mais leur qualité n'était pas suffisante pour une résolution de structure par diffraction de rayons X. Une expérience IR en solution (de 2400 à 1600 cm⁻¹) a été réalisée montrant uniquement la bande correspondant à l'élongation des liaisons N₂ dans le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**). Si le produit attendu est bien formé, il se peut que la

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

bande correspondant à l'élongation de la liaison N₂ soit inférieur à 1600 cm⁻¹ puisque la liaison devrait être fortement activée.

Les mêmes expériences ont été réalisées sur le complexe *trans*-[Mo(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] (**87**) conduisant à un produit majoritaire **91** possédant un fragment boré tétra-coordiné comme précédemment (RMN ¹¹B : δ -8,4 ppm, et blindage du signal de fluors en position *para*). Cependant, plus d'impuretés sont observés sur les spectres ¹H, ¹¹B et ³¹P. En RMN ³¹P, nous remarquons majoritairement un singulet à δ 62,5 ppm. Nous n'avons pas réussi à isoler ce complexe non plus.

4.4. Essai de formation d'adduit entre les complexes [M(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] et le B(C₆F₅)₃

La formation d'adduit avec les complexes *trans*-[M(N₂)₂(dppe)₂] et les complexes *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂] ayant été réalisée avec succès, nous avons voulu tester la réactivité du B(C₆F₅)₃ **17** sur les complexes [M(N₂)₂(PMe₂Ph)₄].

Pour cela, nous avons réalisé la réaction entre le complexe [Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**55**) et B(C₆F₅)₃ **17** à TA dans le benzène-*d*₆. L'analyse des spectres RMN nous a révélé qu'une des phosphines est dissociée pour former un adduit **92** avec B(C₆F₅)₃ : un signal large est observé en RMN ³¹P à δ -2,9 ppm, un signal à δ -12,2 ppm est observé en RMN ¹¹B suggérant la formation d'un bore tétra-coordiné et trois signaux sont visibles en RMN ¹⁹F. Outre cette espèce identifiée, le complexe de départ **55** est également observé mélangé à plusieurs autres composés non identifiés. En augmentant le temps de réaction, les signaux observés en RMN n'ont pas évolué ce qui nous a poussé à augmenter la température de réaction. Après 40 h à 50 °C, tout le produit de départ a été converti en un complexe majoritaire **93** (voir schéma 38). En RMN ³¹P, trois signaux sont observés : le signal de l'adduit **92** (minoritaire), plus deux autres signaux ayant un rapport d'intégration de 4:2, ce qui correspondrait à un complexe contenant 6 phosphines non toutes équivalentes. En RMN ¹⁹F, en plus de l'adduit **92**, trois autres signaux correspondant à un autre composé fluoré sont observés. En RMN ¹H, des signaux correspondant à un groupement phényl en coordination η⁶ sur le centre métallique sont observés à 4,02 (singulet large, 2H_{para}), 3,70 (singulet large, 4H_{ortho}) et 3,03 ppm (triplet, 4H_{méta}).

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

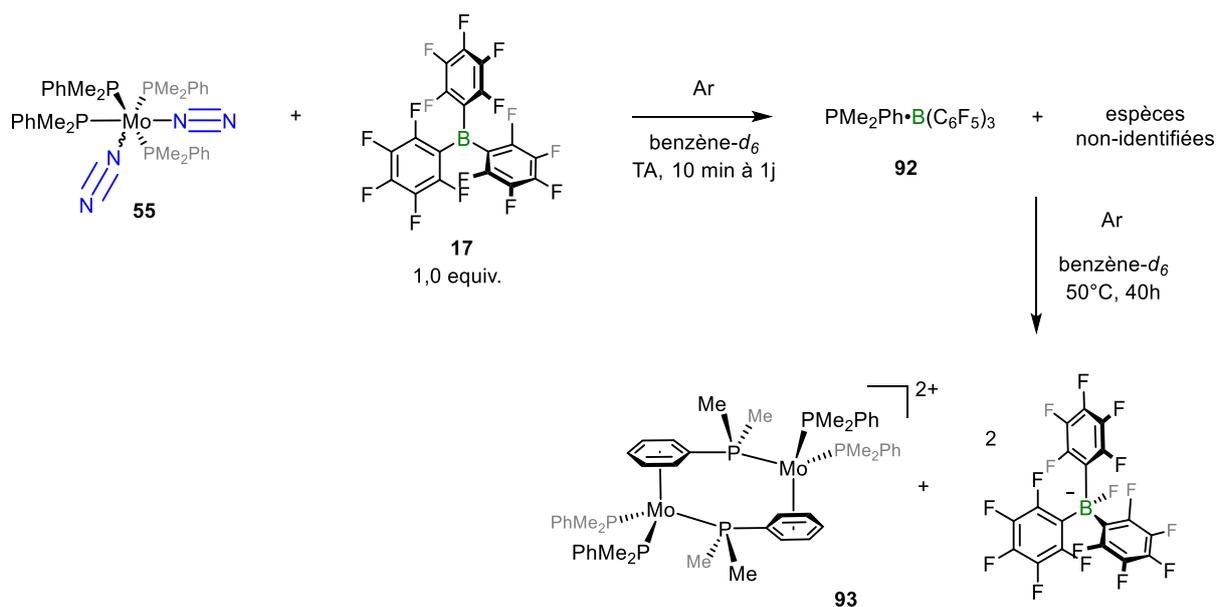


Schéma 38. Réaction entre le complexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**55**) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** à TA dans le benzène- d_6 puis à 50°C pendant 40 h.

Des cristaux (en faible quantité, rendement non calculé) ont été obtenus à partir du mélange réactionnel et ont été analysés par diffraction des rayons X nous permettant d'avoir accès à la structure du composé majoritairement observé en RMN (voir figure 8). Nous remarquons qu'un complexe de molybdène dimérique avec six ligands phosphines est formé. Les ligands diazotes ont été perdus et chaque molybdène présente une interaction η^6 avec l'un des groupements phényles des ligands phosphines. La partie cationique du complexe dimérique **93** est chargé $2+$ et les deux contre-anions sont des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (le fluor lié à l'atome de bore n'est pas observé en RMN ^{19}F). Ainsi, la réaction entre le complexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**55**) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** conduit à un produit de dégradation où les ligands diazotes sont dissociés. Ceci montre la facilité avec laquelle $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ peut dissocier une monophosphine. Un dimère comparable avait déjà été synthétisé sous sa forme neutre par l'équipe de Morris à partir de la réaction entre le monomère $[\text{Mo}(\eta^6\text{-PhPMe}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**94**) et le complexe de rhénium $[\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2]$ (**95**).⁹²

La réaction entre le complexe *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**31**) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **17** a également été réalisée et l'analyse des spectres RMN nous a permis de conclure qu'une réactivité similaire a lieu.

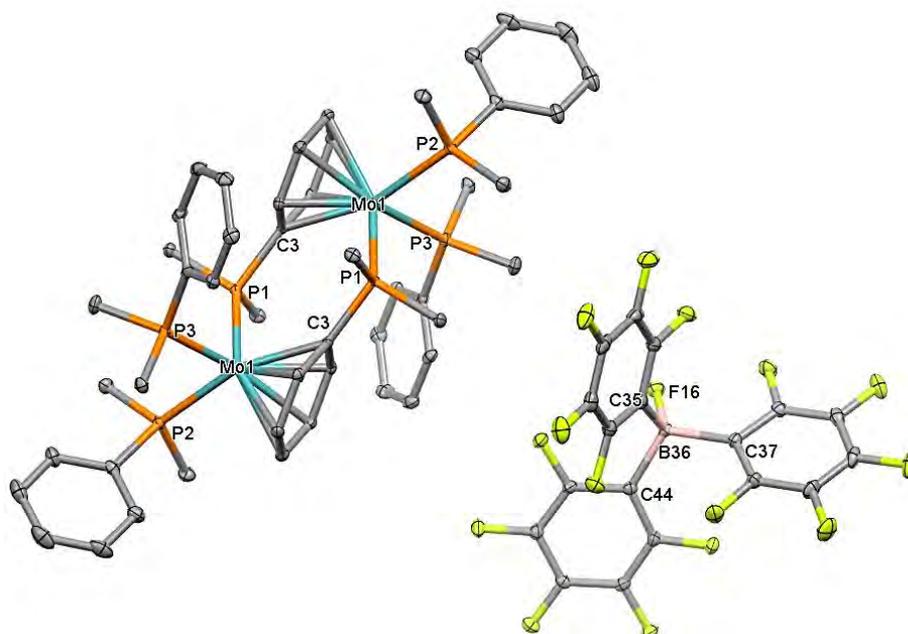


Figure 8. Structure moléculaire de **93**. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : Mo1-P1 2,5030(6), Mo1-P2 2,4958(7), Mo1-P3 2,5181(6), Mo1-C3 2,305(2), Mo1-C6 2,285(2) ; P1-Mo1-P2 92,09(2), P2-Mo1-P3 90,92(2), P3-Mo1-P1 101,80(2), C6-Mo1-C3 77,64(8).

5. Réactivité des adduits *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂B(C₆F₅)₃] avec des molécules organiques

De la même façon qu'avec les adduits [M(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] (M = Mo, W, *vide supra*), nous avons voulu tester la réactivité des adduits *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂B(C₆F₅)₃] (M = Mo, W), en tant que plateforme de type PLF, avec des molécules organiques.

Pour cela, nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂B(C₆F₅)₃] (**87**) généré *in-situ* et HB(C₆F₅)₂ **65** à TA dans le toluène-*d*₈. Nous avons pu observer la formation de l'anion [HB(C₆F₅)₃]⁻ sur les spectres RMN ¹H, ¹¹B et ¹⁹F, cependant en RMN ³¹P, plusieurs signaux sont observés, dont certains sont larges, signifiant que plus d'une seule espèce a été formée, contrairement aux expériences avec le ligand dppe. Un temps de réaction plus long n'a pas permis d'obtenir une espèce majoritaire et de même, un traitement par lavage au pentane n'a pas permis d'isoler un produit unique. La même expérience a été réalisée à partir du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂B(C₆F₅)₃] (**88**) conduisant également à la formation de l'anion [HB(C₆F₅)₃]⁻. Le spectre RMN ³¹P est plus propre avec un signal large majoritaire, cependant nous n'avons pas réussi à purifier en isolant le produit afin de le caractériser. Malgré nos nombreux essais de cristallisation, nous avons toujours obtenu une huile.

Nous avons également réalisé la réaction entre les complexes *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂B(C₆F₅)₃] (M = Mo, W) et HSiEt₃ **66** à TA dans le toluène-*d*₈. L'analyse des spectres RMN ¹H, ¹¹B et ¹⁹F a révélé la formation de l'anion [HB(C₆F₅)₃]⁻, cependant de nombreux signaux sont observés en RMN ³¹P dans le cas du molybdène ainsi que du tungstène, suggérant que la réaction n'est, une fois de plus, pas sélective. De plus, des tentatives d'isolation par lavage avec du pentane, trituration de l'huile et séchage sous vide ont menées à la formation de composés ne présentant plus les mêmes signaux qu'avant en RMN. Ainsi, les produits formés semblent se dégrader ce qui rend leur isolation encore plus difficile.

Lorsque nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂B(C₆F₅)₃] (**87**) généré *in-situ* et le DIC **75** à TA dans le toluène-*d*₈, nous avons observé comme auparavant la formation de l'adduit **76** entre le DIC et le B(C₆F₅)₃. En augmentant la température de réaction, nous avons pu observer de nombreux signaux sur les différents spectres RMN suggérant une fois de plus que la réaction n'est pas sélective.

Le changement des ligands phosphines dppe par des ligands depe a eu une influence sur la formation des adduits avec le $B(C_6F_5)_3$ **17** qui possèdent toujours les deux ligands diazote. Le fait de ne pas avoir perdu un ligand diazote est sans doute à l'origine de ces problèmes de réactivités et sélectivités :

- Cela rend le « N_2 pontant » moins activé que dans le cas des complexes avec le ligand dppe (*vide supra*) et donc moins susceptible de réagir proprement (les complexes **63** et **64** ne nous ayant déjà pas permis d'obtenir de résultats).
- Le ligand diazote « libre » peut être à l'origine de réactivité parasite.

C'est pour cela que nous avons essayé de synthétiser les adduits $[M(depe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ ($M = Mo, W$) par abstraction du ligand diazote non-pontant. Cependant, n'ayant pas confirmé la formation de ces adduits ni réussi à les isoler nous n'avons pas pu tester leur réactivité vis-à-vis des molécules organiques. Il serait donc intéressant d'obtenir ces complexes, mais l'utilisation d'un acide de Lewis plus fort pourrait nous permettre d'obtenir des complexes sans le diazote en position *trans* du diazote pontant.

6. Réaction des adduits $B(C_6F_5)_3$ -complexes de diazote avec le dihydrogène

6.1. Résultat préliminaire

Avant le début de ces travaux de thèse, notre équipe a voulu voir si les adduits $[M(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ pouvaient bien réagir comme des paires de Lewis frustrées et ainsi permettre la rupture du dihydrogène comme l'équipe de Stephan qui l'a réalisé à partir d'une PLF phosphine/borane en 2006.⁶⁵

Pour cela, nous avons mis une solution du complexe $[Mo(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**64**) en présence d'une atmosphère de H_2 (2 bar) à TA dans le benzène- d_6 et le mélange est rapidement passé du vert foncé au jaune-orange (une poudre jaune précipite). L'analyse des spectres RMN a révélé la formation du complexe tétrahydrure $[MoH_4(dppe)_2]$ (**96**) (voir schéma 39). En effet, en RMN 1H un signal d'hydrure intégrant pour 4 et couplant avec 4 phosphores est observé à $\delta -4,30$ ppm (quintuplet, $J_{HP} = 26$ Hz).⁹³ De plus, des signaux correspondant au borane libre **17** sont observés en RMN ^{11}B et ^{19}F .

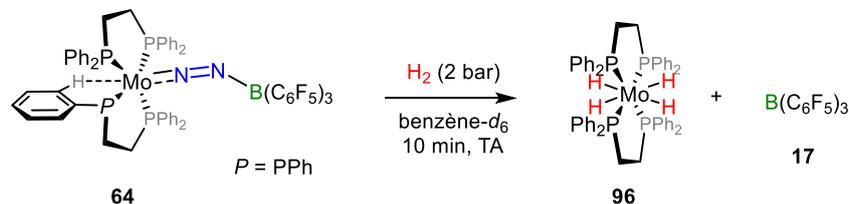


Schéma 39. Réaction de l'adduit $[Mo(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**64**) avec le dihydrogène.

Ainsi, la liaison H–H est bien rompue seulement cela ne vient pas d'une réactivité de type paire de Lewis Frustrées avec le $B(C_6F_5)_3$ **17** puisque lorsque le complexe *trans*- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ (**4**) est mis à réagir avec le dihydrogène le même complexe $[MoH_4(dppe)_2]$ (**96**) est obtenu.⁹⁴

6.2. Extension de la réactivité du dihydrogène aux autres adduits

Durant ma thèse, nous avons voulu vérifier la généralité de la réactivité du dihydrogène avec les complexes **63**, **87** et **88** pour voir si une activation de type PLF était possible.

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

Nous avons donc réalisé la réaction entre les adduits $[W(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**63**) et $[M(depe)_2(N_2)_2B(C_6F_5)_3]$ ($M = Mo$ ou W) et le dihydrogène à TA dans le benzène- d_6 . Dans tous les cas, la solution devient jaune-orange après quelques minutes d'agitation et la formation de nouveaux complexes diamagnétiques **97-99** est observée d'après les spectres RMN (voir schéma 40). Les spectres RMN ^{31}P sont similaires révélant trois signaux (intégration 1:2:1) montrant que les quatre phosphines ne sont plus une à une équivalentes. Sur les spectres RMN 1H des complexes **97-99**, la présence, dans chacun des cas, d'un signal d'hydrure présentant un couplage avec des atomes de phosphores (**97** : δ 0,37 ppm, **98** : δ -2,40 ppm et **99** : δ -1,74 ppm) est observée. Sur les spectres ^{11}B et ^{19}F , les signaux observés indiquent que la liaison dative entre le borane et le ligand diazote est toujours présente : le signal de fluor en position *para* est blindé et le signal du bore est négatif (**97** : δ -10,3 ppm, **98** : δ -9,60 ppm et **99** : δ -9,75 ppm).

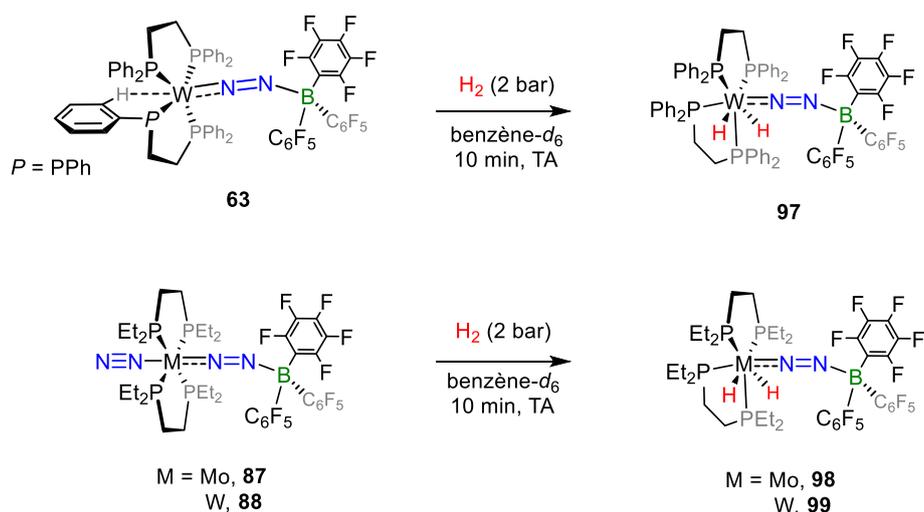


Schéma 40. Réaction des adduits $[W(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**63**) (en haut) et $[M(depe)_2(N_2)_2B(C_6F_5)_3]$ (en bas) avec le dihydrogène à TA dans le benzène- d_6 .

L'analyse de cristaux du complexe **99** par diffraction des rayons X sur monocristaux a confirmé la structure de celui-ci (voir figure 9). La longueur de la liaison B-N (1,562(3) Å) est en accord avec une nature dative. Le second ligand diazote est dissocié au cours de la réaction. Ce site apical est maintenant occupé par un ligand phosphine, ce qui a pour conséquence de rompre la symétrie du complexe et rend les phosphines inéquivalentes. Avec un ligand phosphine en moins dans le plan équatorial, les deux hydrures ont la place pour se coordiner au tungstène en raison de leur faible taille. Ainsi, ce complexe présente un centre métallique hepta-coordiné à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence.

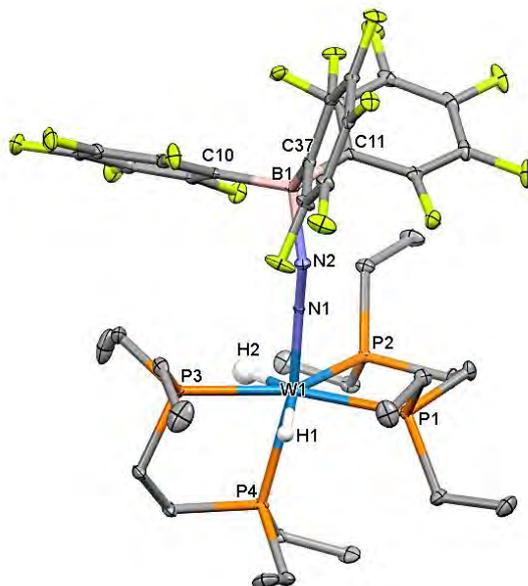


Figure 9. Structure moléculaire de **99**. Les hydrogènes sont omis par souci de clarté sauf ceux liés à l'atome de tungstène. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1-N1 1,8826(17), N1-N2 1,193(2), N2-B1 1,562(3) W1-H1 1,71(3), W1-H2 1,70(3) ; W1-N1-N2 167,21(15), N1-N2-B1 139,13(18), N1-W1-P4 165,07(5), N1-W1-H1 93,6(8), N1-W1-H2 102,1(11), N2-B1-C10 106,95(16), N2-B1-C11 108,09(16), N2-B1-C37 106,57(16).

Aucun cristal n'a été obtenu pour les complexes **97** et **98**, cependant, les spectres RMN étant similaires peu de doutes subsistent quant à leur structure. Ainsi, il semblerait que les adduits $[W(dppe)_2(N_2)B(C_6F_5)_3]$ (**63**) et $[M(depe)_2(N_2)_2B(C_6F_5)_3]$ fassent une addition oxydante du dihydrogène et donc n'agissent pas comme des PLFs. Cependant, il est important de souligner que ces complexes permettent d'activer H_2 sans perdre le diazote, ce qui est peu reporté dans la littérature.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que six complexes de diazote ont été synthétisés : *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**4**), *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**5**), *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**), *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**), [Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**55**) et *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**31**). Le choix des trois ligands phosphines différents nous a ainsi permis de moduler les effets stériques, électroniques et la flexibilité au sein des complexes.

A partir de ces complexes, quatre adduits avec le borane B(C₆F₅)₃ **17** ont pu être synthétisés, seule la réaction avec les complexes [M(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] n'ayant pas abouti aux produits escomptés. Ces adduits peuvent être vu comme des PLFMT. Dans le cas des complexes *trans*-[M(N₂)₂(dppe)₂], les adduits formés ont perdu un ligand diazote laissant le site apical libre pour faire une interaction agostique avec un proton d'un groupement phényl d'un ligand dppe. Dans le cas des complexes *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂], les deux ligands diazote sont toujours présents, l'un des deux formant un adduit avec B(C₆F₅)₃ (**17**). Nous avons alors vu que le diazote pontant dans ces adduits est moins activé que dans les adduits [M(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] du fait d'une rétro-donation partagée entre les deux ligands N₂. Le second ligand diazote n'étant pas libéré, nous avons examiné la possibilité de former un double adduit entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**) et B(C₆F₅)₃ **17** dont nous avons uniquement des preuves de sa formation par RMN car aucun cristal n'a pu être obtenu à ce jour.

La boration et la silylation d'un ligand N₂ non réduit a été rendue possible par une réactivité de type chimie des paires de Lewis frustrées avec les complexes [M(N₂)B(C₆F₅)₃(dppe)₂] (M = Mo ou W) par rupture de la liaison H–B ou H–Si.⁸⁹ Cependant, l'hydrure venant de l'hydroborane ou l'hydrosilane se retrouve piégé dans l'anion inerte [HB(C₆F₅)₃]⁻. Dans le but d'utiliser cette approche pour réaliser un cycle synthétique pour la synthèse de produits organoazotés,⁹⁵ l'absence de transfert d'hydrure est regrettable, [HB(C₆F₅)₃]⁻ étant ici un mauvais agent de transfert d'hydrure. En effet, la possibilité de re-fixer du diazote sur les complexes du groupe 6 possédant des ligands phosphines par photolyse des hydrures correspondants⁹⁶ est une voie attrayante pour fermer le cycle synthétique.⁹⁵ La boration ou la silylation n'ont pu être obtenues à partir des adduits [M(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃]. Nous n'avons pas à ce jour réussi à isoler les adduits [M(depe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] par abstraction du ligand N₂, mais les spectres RMN semblent indiquer que nous l'avons formé. Il serait intéressant en perspective d'essayer d'isoler ces adduits afin de tester leur réactivité envers HB(C₆F₅)₂ et HSiEt₃ mais aussi sur des molécules organiques afin d'atteindre notre objectif de former une liaison N–C. En effet, les

Chapitre I : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec le tris(pentafluorophényl)borane

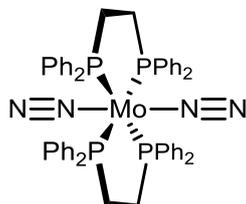
essais de réactivité des adduits $[M(N_2)B(C_6F_5)_3(dppe)_2]$ avec des molécules organiques ne sont pas avérés concluant du fait peut-être d'un azote terminal trop peu nucléophile. Or, si l'isolation des adduits $[M(N_2)B(C_6F_5)_3(depe)_2]$ est possible, le ligand depe étant plus donneur d'électrons, le ligand diazote devrait être plus polarisé rendant sa réactivité envers des molécules organiques plus aisée.

Nous avons également vu dans ce chapitre qu'avec les adduits $[W(N_2)B(C_6F_5)_3(dppe)_2]$ et $[M(depe)_2(N_2)_2B(C_6F_5)_3]$, une addition oxydante du dihydrogène sur les centres métalliques est observée, par rupture homolytique de la liaison H–H, ce qui aboutit en la formation de complexes heptacoordinés. L'originalité et l'intérêt de ces complexes sont la possibilité de pouvoir combiner la réactivité de complexes du type $[M-N_2-B(C_6F_5)_3]$, permettant l'activation du diazote, avec la réactivité de complexes du type $[M-H]$. L'utilisation d'un diborane pourrait nous permettre d'aboutir à un transfert d'hydrure sur le diazote, ce qui serait intéressant d'un point de vue fonctionnalisation du N_2 . De plus, on pourrait envisager une métallation de ces complexes heptacoordinés avec différents alcènes ou encore de faire réagir les adduits $[W(N_2)B(C_6F_5)_3(dppe)_2]$ et $[M(depe)_2(N_2)_2B(C_6F_5)_3]$ avec des halogénures d'alkyles à la place du dihydrogène afin de voir si il est possible d'étendre la réactivité d'addition oxydante.

Partie expérimentale - Chapitre I

1. Synthèses et caractérisation

1.1. Synthèse de *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**4**)



4

MW : 948,82 g.mol⁻¹

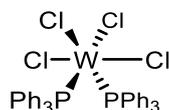
Ce complexe a été préparé selon la méthode de George et Noble.²³

Dans un schlenk de 250 mL sous atmosphère d'azote, MoCl₅ (**39**, 1,58 g, 5,78 mmol, 1,00 équiv.) est introduit par petites portions à une solution de dppe (**40**, 5,56 g, 13,95 mmol, 2,30 équiv.) dans le THF (160 mL). La suspension marron résultante est ensuite transférée par canule sur 274 g d'amalgame Na/Hg à 1% [préparé par dissolution de 2,74 g de Na (0,11 mol, 12,38 équiv) dans 271 g de Hg]. Le mélange est laissé sous forte agitation pendant une nuit. Après décantation de l'amalgame, le surnageant est filtré deux fois sous atmosphère de diazote sur un fritté contenant de la laine de verre et de la célite. Le filtrat obtenu est ensuite évaporé sous vide. Le résidu solide est solubilisé dans 60 mL de toluène et filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la laine de verre et de la célite. Le filtrat récupéré est ensuite concentré jusqu'à ce que le produit commence à précipiter. L'addition de méthanol permet de compléter la précipitation du *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**4**). Le solide orange ayant précipité est filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote avant d'être lavé deux fois avec du Et₂O et d'être séché sous vide une nuit (**4**, 1,92 g, 2,02 mmol, 35%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7,26 - 7,19 (br m, 24H), 7,05 - 6,96 (m, 16H), 2,29 (t, *J* = 8,7 Hz, 8H).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 65,7.

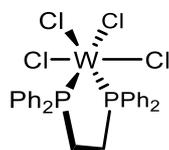
IR (ATR) ν/cm^{-1} = 3055, 2999, 2949, 2913, 1970, 1584, 1569, 1482, 1430, 1306, 1266, 1186, 1154, 1088, 1072, 1026, 863, 810, 746, 737, 690.

1.2. Synthèse de $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ (**43**)**43****MW : 850,22 g.mol⁻¹**

Ce complexe a été préparé selon la méthode de Chatt.⁷⁵

Dans un schlenk de 250 mL sous atmosphère de diazote, WCl_6 (**41**, 12,5 g, 0,031 mol, 1,00 équiv.) et des granules de zinc sec (10 g) sont introduits auxquels sont ajoutés 100 mL de dichlorométhane. Après quelques minutes d'agitation sous atmosphère de N_2 , on ajoute lentement PPh_3 (**42**, 17 g, 0,065 mol, 2,09 équiv.). Après 15 minutes, la formation d'une poudre orange est observée qui est filtrée sur un fritté sous atmosphère de diazote en veillant à ne pas récupérer de zinc. Une fois la poudre séchée sous vide, celle-ci est ensuite rincée avec 15 mL de dichlorométhane et de nouveau mise à séchée sous vide permettant d'obtenir $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ (**43**, 9,05 g, 0,011 mol, 34%).

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{W}$: C, 50,86 ; H, 3,56. Obt. : C, 51,21 ; H, 3,64.

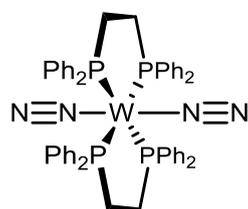
1.3. Synthèse de $[\text{WCl}_4(\text{dppe})]$ (**44**)**44****MW : 724,07 g.mol⁻¹**

Ce complexe a été préparé selon la méthode de Chatt.⁷⁵

Sous atmosphère d'argon, $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ (**43**, 3,95 g, 4,65 mmol, 1,00 équiv.) et le ligand 1,2-bis(diphénylphosphino)ethane, dppe, (**40**, 1,86 g, 4,65 mmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un schlenk de 100 mL. Le toluène (50 mL, préalablement dégazé) est ensuite ajouté *via* canule

dans le schlenk équipé d'un barreau aimanté. Le mélange réactionnel est agité et chauffé à reflux pendant 4 h sous atmosphère d'argon durant lesquelles la solution passe de l'orange au marron. Le chauffage est ensuite arrêté pour permettre la filtration sur un fritté sous atmosphère de diazote *via* canule. Le solide jaune-marron récupéré sur le filtre est lavé deux fois avec 20 mL de toluène dégazé puis deux fois 20 mL de diéthyléther avant d'être séché sous vide 3 h. Le solide jaune (**44**, 2,67 g, 3,67 mmol, 79%) est récupéré en boîte à gants pour être directement utilisé pour l'étape suivante.

1.4. Synthèse de *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**5**)



5

MW : 1036,70 g.mol⁻¹

Ce complexe a été préparé selon la méthode de Chatt.⁷⁵

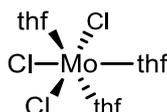
Sous atmosphère de diazote, [WCl₄(dppe)] (**44**, 2,67 g, 3,67 mmol, 1,00 équiv.), du ligand dppe (**40**, 1,65 g, 4,14 mmol, 1,1 équiv.) et du magnésium activé (2,70 g 111,00 mmol, 30,0 équiv.) sont introduits dans un schlenk de 250 mL. Le THF dégazé (70 mL) est ajouté *via* canule. Afin d'initier la réaction, le schlenk est chauffé à l'aide d'un sèche-cheveux. Après quelques minutes, la solution passe de jaune-marron à orange très foncée. Une fois le mélange revenu à TA, on laisse sous agitation sous atmosphère de diazote pendant 23 h. La solution est ensuite filtrée *via* canule vers un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la laine de verre et de la célite, puis le fritté est rincé avec du THF. Le filtrat est concentré jusqu'à n'avoir plus qu'environ 30 mL de THF avant d'ajouter environ 10 mL de MeOH. Le mélange est ensuite laissé au réfrigérateur pour la nuit. Le solide orange ayant précipité est filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote avant d'être lavé deux fois avec 5 mL de MeOH et d'être séché sous vide pendant 6 h. Afin d'éliminer les traces de THF, le solide est dissout dans du chlorobenzène, et du pentane est ensuite ajouté pour faire précipiter le produit désiré analytiquement pur (**5**, 0,998 g, 0,95 mmol, 26%).

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 7,21 - 7,16 (m, 18H), 7,04 - 6,97 (m, 22H), 2,26 (t, $J = 8,4$ Hz, 8H).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6) δ 46,02 ($J_{\text{WP}} = 332$ Hz).

IR (ATR) $\nu/\text{cm}^{-1} = 3054, 3034, 1925, 1584, 1477, 1433, 1091, 1026, 868, 794, 738, 693, 676.$

1.5. Synthèse de $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**)



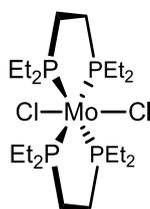
46

MW : 418.64 g.mol⁻¹

Ce complexe a été préparé selon la méthode de Poli.^{76,77}

Une suspension rouge de MoCl_5 (**39**, 4,2 g, 15,01 mmol, 1,00 équiv.) et d'étain (3,56 g, 30,01 mmol, 2,00 équiv.) est mise sous agitation pendant 30 minutes à TA avant de retirer la solution *via* canule. 40 mL de THF ont ensuite été ajouté au mélange de solide marron foncé. Après 4 h à TA, la suspension rouge est séparée de la poudre d'étain par filtration *via* canule avant d'être filtrée et lavée avec du Et_2O (2 x 10 mL) pour récupérer une fine poudre rouge orangé de $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**, 5,08 g, 12,1 mmol, 81%).

1.6. Synthèse de *trans*- $[\text{MoCl}_2(\text{depe})_2]$ (**48**)



48

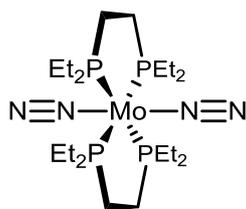
MW : 579,36 g.mol⁻¹

Ce complexe a été préparé selon la méthode de Filippou.⁷⁸

Sous atmosphère d'argon, $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**46**, 628 mg, 1,5 mmol, 1 équiv.) et les granules de zinc (490 mg, 7,5 mmol, 5 équiv.) sont introduits dans un schlenk de 100 mL. Le ligand **depe** (**47**, 0,74 mL, 3,15 mmol, 2,1 équiv.) est introduit dans un flacon et dissout dans 15 mL de THF avant d'être transféré dans le schlenk contenant les solides. Le flacon est rincé avec 15 mL de THF ajouté à la solution dans le schlenk. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à TA avant d'être filtré *via* une canule filtrante. Le filtrat orange-rouge foncé est évaporé. Le solide sec obtenu est extrait avec du toluène avant de filtrer *via* canule. Le filtrat est ensuite évaporé afin d'obtenir un solide jaune-orange (**48**, 703 mg, 1,21 mmol, 81%).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CDCl_3) δ 46,22.

1.7. Synthèse de *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**45**)



45

MW : 564,48 g.mol⁻¹

Méthode A : (méthode de Filippou)⁷⁸ : $[\text{MoCl}_2(\text{depe})_2]$ (**48**, 0,98 g, 1,69 mmol, 1 équiv.) est introduit dans un premier schlenk et le sodium, en suspension dans l'huile minérale (0,793 mg, 13,8 mmol, 8,1 équiv.) dans un autre schlenk. Les schlenks sont mis sous atmosphère de diazote, et du THF est ajouté dans les schlenks (20 mL pour Na et 60 mL pour **48**). La solution de **48** est canulée dans le schlenk de sodium à -50 °C, la coloration de la solution passe du jaune-orange au rouge-orange puis au marron après retour à TA. Après 24 h sous agitation sous N_2 , la solution orange est filtrée sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la célite et de la laine de verre. Le filtrat orange obtenu est évaporé avant d'extraire le solide orange foncé avec 30 mL de toluène et de filtrer la solution. La solution orange foncé est ensuite concentrée jusqu'à précipitation de solide orange avant d'ajouter du pentane et de stocker le schlenk à -80 °C pour faire précipiter. Le solide orange obtenu après filtration est séché sous vide (**45**, 615 mg, 1,09 mmol, 65%).

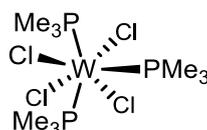
Méthode B (méthode de George et Noble)²³ : Dans un schlenk de 250 mL sous atmosphère d'azote, MoCl₅ (**39**, 0,410 g, 1,5 mmol, 1,00 équiv.) est introduit par petites portions à une solution de depe (**47**, 0,744 g, 3,6 mmol, 2,40 équiv.) dans le THF (50 mL). La suspension marron résultante est ensuite transférée par canule sur 69 g d'amalgame Na/Hg à 1% [préparé par dissolution de 0,689 g de Na (30 mmol, 20 équiv) dans 68,32 g de Hg]. Le mélange est laissé sous forte agitation pendant une nuit. Après décantation de l'amalgame, le surnageant est filtré deux fois sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la laine de verre et de la célite. Le filtrat obtenu est ensuite évaporé sous vide. Le résidu solide est extrait avec 3 x 10 ml de toluène et filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la laine de verre et de la célite. Le filtrat récupéré est ensuite concentré jusqu'à ce que le produit commence à précipiter. L'addition de méthanol (60 mL) permet de compléter la précipitation du *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂]. Le solide orange ayant précipité est filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote avant d'être lavé deux fois avec du Et₂O et d'être séché sous vide une nuit (**45**, 0,5013 g, 0,888 mmol, 59%).

RMN ¹H (400 MHz, C₇D₈) δ 1,91 - 1,75 (m, 16H), 1,36 (t, *J* = 7,3 Hz, 8H), 1,09 (p, *J* = 7,2 Hz, 24H).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₇D₈) δ 55,97.

IR (ATR) ν/cm^{-1} = 2967, 2923, 2898, 2872, 1914, 1453, 1414, 13678, 1246, 12366, 1036, 1028, 981, 866, 805, 746, 732, 718.

1.8. Synthèse de [WCl₄(PMe₃)₃] (**52**)



52

MW : 553,88 g.mol⁻¹

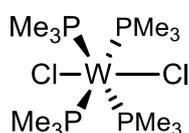
Ce complexe a été préparé selon la méthode de Sharp.⁷⁹

Sous N₂, WCl₄ (**50**, 4,88 g, 15 mmol, 1 équiv.) est introduit dans un schlenk auquel sont ajoutés 20 mL de DCM. Le ligand PMe₃ (**51**, 5,0 mL, 49,2 mmol, 3,28 équiv.) est introduit dans un autre schlenk sous N₂ et dilué dans 20 mL de DCM avant d'être canulé dans l'autre schlenk à 0 °C. 20 mL de DCM sont ajoutés au schlenk pour rincer les parois du schlenk puis canulés

vers le schlenk contenant le mélange. Après être revenu à TA et laissé sous agitation sous N₂ une nuit, le mélange rouge foncé est ensuite filtré *via* canule filtrante. Le filtrat rouge obtenu est concentré à 6 mL causant la formation de cristaux rouges, récupérés après filtration avec une canule filtrante et séchés sous vide (6,27 g, 11,3 mmol, 75%). Le solide est un mélange de **52** et de [WCl₄(PMe₃)₂] (~15%).

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ -8,49 (s, 9H, **52**), -25,99 (s, [WCl₄(PMe₃)₂])

1.9. Synthèse de *trans*-[WCl₂(PMe₃)₄] (**53**)



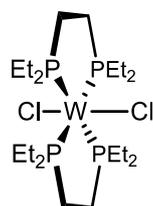
53

MW : 559,06 g.mol⁻¹

Ce complexe a été préparé selon une méthode modifiée de la méthode d'Atagi.⁸⁰

[WCl₄(PMe₃)₃] (**52**, 6,25 g, 11,3 mmol, 1 équiv.), le magnésium (0,382 g, 15,7 mmol, 1,4 équiv.) et le ligand PMe₃ (**51**, 1,5 mL, 14,6 mmol, 1,29 équiv.) sont introduits dans un schlenk sous atmosphère de diazote auxquels sont ajoutés 125 mL de THF. La solution est laissée sous agitation à TA sous N₂ jusqu'à ce que la solution passe du rouge au vert olive. Le mélange est alors évaporé et le solide vert-orange obtenu est extrait avec 80 mL de toluène. Le surnageant est filtré sur fritté sous atmosphère de diazote contenant de la célite et de la laine de verre. Le filtrat est évaporé avant de dissoudre le solide obtenu dans 60 mL de THF. La solution est ensuite concentrée à 30 mL avant d'être mise dans un bain à 0 °C, ce qui fait précipiter un solide orange que l'on filtre *via* canule. Le solide est séché sous vide tandis que le filtrat est réduit à 10-15 mL de THF avant de filtrer la solution pour obtenir une deuxième récolte de solide orange après séchage sous vide. Les solides sont rassemblés et lavés avec 20 mL de Et₂O puis séchés sous vide (**53**, 3,57 g, 6,38 mmol, 57%).

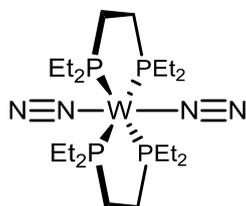
RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 3,90 (s, 12H).

1.10. Synthèse de *trans*-[WCl₂(depe)₂] (**54**)**54****MW : 667,24 g.mol⁻¹**

Ce complexe a été préparé selon la méthode de Filippou.⁷⁸

[W(Cl₂(PMe₃)₄)] (**53**, 3,37 g, 6,0 mmol, 1 équiv.) et le ligand depe (**47**, 2,95 mL, 12,7 mmol, 2,1 équiv.) sont introduits dans un schlenk sous atmosphère d'argon, auxquels sont ajoutés 60 mL de toluène. Le mélange est mis à reflux sous flux d'argon pendant une nuit : la solution passe de marron-orange à marron-jaune. Ensuite, le double du volume est ajouté en pentane afin de faire précipiter une poudre orange à 0 °C. Après filtration, le solide est séché sous vide tandis que le filtrat est concentré avant d'être stocké au réfrigérateur une nuit. Des cristaux orange sont formés et ont été séchés après filtration et combinés avec la poudre obtenue avant cristallisation (**54**, 3,32 g, 4,98 mmol, 83%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 18,54 (s, 8H), 13,82 (s, 24H), -1,44 (s, 8H), -3,97 (s, 8H).

1.11. Synthèse de *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**)**49****MW : 652,36 g.mol⁻¹**

Méthode A (méthode de Filippou)⁷⁸ : *trans*-[WCl₂(depe)₂] (**54**, 1,85 g, 2,77 mmol, 1 équiv.) est introduit dans un premier schlenk et le sodium en suspension dans de l'huile (0,653 mg, 11,4 mmol, 4,1 équiv.) est introduit dans un autre schlenk. Les schlenks sont mis sous atmosphère de diazote, et du THF (préalablement dégazé puis saturé en N₂) est ajouté dans les schlenks (40 mL pour Na et 50 mL pour **54**). La solution de **54** est canulée dans le schlenk de sodium à -30 °C, la solution est rouge-orange. Le mélange est mis sous agitation et du N₂ est bullé dans la solution *via* une aiguille pendant 2 h, le mélange est jaune-orange en revenant à TA puis devient plus orange. Le mélange est laissé sous agitation et sous N₂ pendant 20 h après lesquelles sont rajoutés 40 mL de THF saturé en diazote avant de refaire buller du N₂ pendant 3 h. Le mélange est de nouveau laissé sous agitation sous N₂ pendant 40 h. La solution est évaporée sous vide avant d'ajouter 10 mL de pentane et d'évaporer à nouveau sous vide. Le résidu est extrait avec du toluène (3 x 30 mL) avant d'être filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la célite et de la laine de verre. Le filtrat orange-rouge foncé est concentré jusqu'à l'apparition de solide orange puis 10 mL de pentane sont ajoutés avant de refroidir le milieu à -24 °C. Après trois jours, le solide est filtré et le filtrat concentré sous vide avant d'être stocké à -24 °C permettant d'obtenir une deuxième portion de solide orange. Les solides sont combinés et dissout dans un minimum de toluène avant de filtrer et de refroidir la solution à -30 °C. Après une nuit, des cristaux rouges sont obtenus (**49**, 736 mg, 1,13 mmol, 41%).

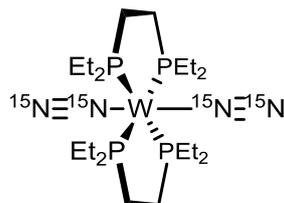
Méthode B (méthode modifiée de la méthode de George et Noble)²³ : Sous N₂, des copeaux de Mg (3,0 g, 123 mmol, 61,5 équiv.) sont introduits dans un schlenk avant d'être mis sous vide et séché au décapeur thermique. 100 mL de THF sont ensuite ajoutés et la suspension est placée dans un bain à ultrason pendant 10 minutes. Le ligand depe (**47**, 1,04 mL, 4,4 mmol, 2,1 équiv.) et le complexe fraîchement sublimé WCl₆ (**41**, 0,80 g, 2,0 mmol, 1,0 équiv.) sont ajoutés produisant une suspension marron foncé. Le mélange est mis sous agitation et sous N₂ pendant 24 h après lesquelles la solution est mise à décanter avant d'être filtrée sur un fritté, sous atmosphère de diazote contenant de la célite et de la laine de verre, qui est rincé avec 20 mL de toluène. Le filtrat est évaporé sous vide et le résidu rouge-marron foncé est ensuite extrait avec 50 mL de toluène, filtré sur un schlenk avec de la célite et de la laine de verre et rincé avec 20 mL de toluène. Le filtrat est concentré jusqu'à l'apparition d'un solide cristallin puis est recouvert de 100 mL de méthanol dégazé. Après quelques jours à -30 °C, des cristaux rouges précipitent (**49**, 435 mg, 0,67 mmol, 30%).

RMN ¹H{³¹P} (400 MHz, C₆D₆) δ 1,95 (qd, *J* = 7,7, 4,6 Hz, 16H), 1,33 (s, 8H), 1,09 (t, *J* = 7,6 Hz, 24H).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6) δ 36,29 ($J_{\text{WP}} = 312$ Hz).

IR (ATR) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2924, 2898, 2871, 1886, 1452, 1413, 1367, 1247, 1236, 1037, 1029, 1023, 975, 867, 804, 746, 732, 719, 683.$

1.12. Synthèse de *trans*- $[\text{W}(^{15}\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ ($[^{15}\text{N}]\text{-49}$)



$[^{15}\text{N}]\text{-49}$

MW : 656,33 g.mol⁻¹

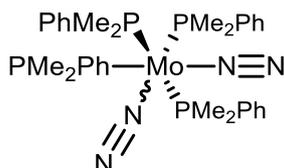
Ce complexe a été préparé selon une méthode modifiée de la méthode de George et Noble).²³

Sous atmosphère d'argon, des copeaux de Mg (7,3 g, 300 mmol, 150 équiv.) sont introduits dans un réacteur de type Fischer-Porter ainsi que du WCl_6 fraîchement sublimé (**41**, 0,80 g, 2,0 mmol, 1,0 équiv.). Sous atmosphère d'argon, le ligand depe (**47**, 1,0 mL, 4,3 mmol, 2,1 équiv.) est introduit dans un schlenk et est dissout dans 100 mL de THF. Une fois le réacteur de Fischer-Porter connecté à la rampe, celui-ci est mis sous vide pendant 20 minutes avant de remettre le montage sous atmosphère d'argon. Le réacteur est ensuite plongé dans l'azote liquide avant d'introduire la solution de depe **47** dans le réacteur. Une fois la solution complètement congelée, le montage est remis sous vide pendant 10 minutes. Après un retour à TA, une fois le THF de nouveau liquide, une pression de 1,2 bar de $^{15}\text{N}_2$ est appliquée provoquant un rapide changement de couleur vers du jaune opaque. Après 2h, la solution devient orange. Après 24 h sous forte agitation, la solution est filtrée sur un fritté sous atmosphère d'argon contenant de la célite et de la laine de verre. Le filtrat est mis évaporer sous vide et le résidu marron-orange foncé est ensuite extrait avec 50 mL de toluène, filtré sur un fritté sous atmosphère d'argon contenant de la célite et de la laine de verre et rincé avec 20 mL de toluène. Le filtrat est concentré jusqu'à l'apparition d'un solide cristallin puis est recouvert de 100 mL de méthanol dégazé. Après un jour à -30 °C, des cristaux rouges précipitent ($[^{15}\text{N}]\text{-49}$, 425 mg, 0,648 mmol, 32%).

RMN ^{15}N (41 MHz, C_6D_6) δ -51,92 (d, $J = 5,1$ Hz), -62,29 - -63,72 (m, $J_{\text{WN}} = 48$ Hz).

IR (ATR) $\nu/\text{cm}^{-1} = 3717, 2966, 2949, 2924, 2898, 2871, 2809, 1830, 1452, 1413, 1368, 1247, 1235, 1107, 1070, 1037, 1028, 1020, 982, 974, 867, 804, 746, 732, 719, 683, 657.$

1.13. Synthèse de $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**55**) (*cis/trans*, 88/12)



55

MW : 704,58 g.mol⁻¹

Ce complexe a été préparé d'après la méthode de Pickett *et al.*⁸¹

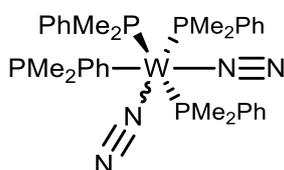
Chaque étape de la synthèse doit être protégée de la lumière.

Sous atmosphère de diazote, $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$ (**46**, 1,9 g, 4,57 mmol, 1,00 équiv.) et le ligand PMe_2Ph (**56**, 2,6 mL, 18,3 mmol, 4,00 équiv.) sont introduits dans un schlenk de 100 mL auxquels sont ajoutés 40 mL de THF. La solution est alors canulée sur 126 g d'amalgame Na/Hg à 1% [préparé par dissolution de 1,26 g de Na (46 mmol, 10 équiv) dans 124,7 g de Hg]. Après 26 h d'agitation à TA, la solution sombre avec un précipité blanc est filtrée sur célite. Le filtrat est ensuite concentré sous vide jusqu'à un volume d'environ 10 mL avant d'ajouter 150 mL de pentane. Un précipité jaune est formé et récupéré par filtration sur un fritté sous atmosphère de diazote avant d'être séché sous vide conduisant à un mélange *cis/trans* 95/5 (**55**, 500 mg, 0,88 mmol). Le filtrat est placé à -24 °C pendant 2 jours causant la formation de cristaux orange mélangés avec une poudre marron récupérés par filtration. Le mélange poudre/cristaux est solubilisé dans 30 mL de toluène, filtré sur célite avant d'être évaporé sous vide. L'huile obtenue est ensuite triturée dans du pentane afin de récupérer une poudre jaune foncée contenant **55** en proportion *cis/trans* 83/17 (**55**, 780 mg, 1,38 mmol). Le rendement global est de 49%.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 7,29 (ddq, $J = 8,2, 4,1, 2,2$ Hz, 8H), 7,19 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,16 - 7,10 (m, 4H), 7,04 (td, $J = 7,5, 1,4$ Hz, 4H), 1,41 - 1,35 (m, 12H), 1,31 (t, $J = 2,1$ Hz, 12H).

RMN ^{31}P (162 MHz, C_6D_6) δ 8,86 - 8,09 (m), 7,21.

IR (ATR) $\nu/\text{cm}^{-1} = 3049, 2978, 2969, 2959, 2910, 2016, 1931, 1475, 1431, 1290, 1270, 1099, 1072, 930, 921, 885, 854, 834, 820, 755, 741, 695, 662.$

1.14. Synthèse de *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**31**)**31****MW : 792,47 g.mol⁻¹**

Cis-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] a été préparé d'après la méthode de T.E. Burrow *et al.*⁸²

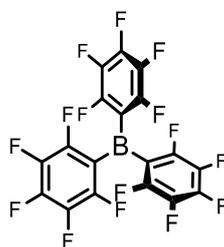
Sous atmosphère de diazote, des copeaux de Mg (2,0 g, 82 mmol, 27 équiv.) sont introduits dans un schlenk de 100 mL avant d'être mis sous vide et séchés au décapeur thermique. 30 mL de THF sont ensuite ajoutés et la suspension est placée dans un bain à ultrason pendant 10 minutes avant d'être refroidit à 0 °C. PMe₂Ph (**56**, 2,06 mL, 14,5 mmol, 4,7 équiv.) est ensuite ajouté ainsi que WCl₆ (**41**, 1,43 g, 3,06 mmol, 1,00 équiv.), le mélange devient alors une suspension jaune. Après un retour à TA, le mélange est mis sous agitation sous atmosphère de N₂ pendant 16 h. Après décantation, le mélange est filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la célite et de la laine de verre. Après avoir rincé le filtre avec 20 mL de toluène, le filtrat est évaporé sous vide. Le résidu rouge-marron est ensuite dissout dans 50 mL de toluène puis filtré sur un schlenk contenant de la célite et de la laine de verre que l'on rince avec 20 mL de toluène. Le volume du filtrat rouge foncé est réduit sous vide à une solution visqueuse avant d'ajouter de l'éthanol (60 mL) par-dessus. Après plusieurs jours à -30 °C, une poudre jaune microcristalline est récupérée par filtration (**31**, 1,426 g, 1,80 mmol, 59%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7,31 - 7,24 (m, 8H), 7,21 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 7,14 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 7,03 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H), 1,51 (d, *J*_{HP} = 5,1 Hz, 12H), 1,39 (t, *J*_{HP} = 2,6 Hz, 12H).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ -18,1 (t, *J*_{PP} = 6 Hz, *J*_{WP} = 316 Hz, 2P), -18,9 (t, *J*_{PP} = 6 Hz, *J*_{WP} = 314 Hz, 2P).

IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 3048, 2980, 2959, 2912, 1988, 1907, 1487, 1478, 1431, 1290, 1270, 1091, 1072, 930, 921, 885, 853, 821, 757, 741, 695, 663.

Anal. Élem. calc. pour C₃₂H₄₄N₄P₄W : C, 48,50 ; H, 5,60 ; N, 7,07. Obt. : C, 48,60 ; H, 5,72 ; N, 6,89.

1.15. Synthèse de $B(C_6F_5)_3$ **17****17****MW : 511,98 g.mol⁻¹**

Méthode A : (méthode de Massey et Parks)⁸³ : Sous atmosphère d'argon, BrC_6F_5 (**57**, 6,26 mL, 50 mmol, 3,00 équiv.) est introduit dans un schlenk de 500 mL auquel sont ajoutés 250 mL de pentane *via* canule. Le mélange est refroidi à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ avant d'ajouter au goutte à goutte le *n*-BuLi (30,9 mL, titré à 1,62 M dans l'hexane, 50 mmol, 3,00 équiv.). La température de la solution ne doit en aucun cas dépasser $-30\text{ }^\circ\text{C}$ car le LiC_6F_5 formé est extrêmement explosif. Une fois l'addition terminée, le mélange est laissé à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h avant d'ajouter rapidement BCl_3 (**59**, 16,7 mL, 1 M dans l'hexane, 16,7 mmol, 1,00 équiv.). Le mélange est encore laissé à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1h30 avant de le laisser revenir à TA doucement. La solution est ensuite filtrée sur un fritté sous atmosphère d'argon avant de concentrer le filtrat jusqu'à précipitation d'un solide blanc. Le mélange est alors refroidi à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ avant d'être filtré *via* canule filtrante pour obtenir un solide blanc que l'on sèche sous vide plusieurs heures. Celui-ci ensuite purifié par sublimation fractionnée sous vide : une première sublimation à $85\text{ }^\circ\text{C}$ est effectuée afin d'éliminer les impuretés présentes puis une seconde sublimation à $120\text{ }^\circ\text{C}$ permettant de récupérer le produit analytiquement pur (**31**, 3,474 g, 68,5 mmol, 41%).

Méthode B : (méthode de Mitsui)⁸⁸ : Du magnésium (0,751 g, 31 mmol, 3,1 équiv.) est introduit dans un schlenk de 100 mL auquel sont ajoutés 30 mL d' Et_2O . Quelques grains de I_2 sont ajoutés afin d'activer le Mg. BrC_6F_5 (**57**, 3,9 mL, 31 mmol, 3,1 équiv.), est dilué dans 5 mL de Et_2O dans un autre schlenk. Une fois le magnésium activé (coloration orange disparue), la solution de BrC_6F_5 est ajoutée à 1-2 gouttes par seconde avec une seringue à TA. Une fois le mélange devenu gris/vert, la solution est mise à $0\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à la fin de l'ajout au goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, le mélange est laissé à TA pendant 90 min afin d'obtenir *in-situ* le réactif de Grignard désiré **60**.

Dans un schlenk de 250 mL, $BF_3.Et_2O$ (**61**, 1,3 mL, 48% BF_3 , 10 mmol, 1 équiv.) est dilué dans 35 mL de toluène. Le grignard préalablement synthétisé est canulé dans le schlenk contenant

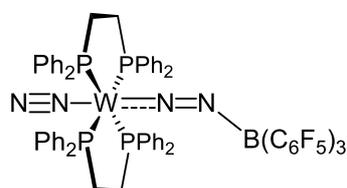
le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ après avoir marqué le niveau du toluène. Les solvants sont évaporés jusqu'au niveau marqué avant de mettre un réfrigérant et de chauffer le mélange pendant 1 h. Les solvants sont ensuite évaporés pour donner un résidu marron clair.

Une fois la croûte solide de résidu cassée, celui-ci est extrait avec de l'hexane en chauffant à $70\text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation pendant 30 minutes avant de laisser décanter 2 h. Dans un autre schlenk, 1 mL d' Et_2O sont ajoutés avant de canuler le surnageant orange dessus. 15 mL d'hexane sont ajoutés sur le résidu pour extraire à nouveau avant de recanuler. Le mélange est ensuite mis au réfrigérateur une nuit avant de filtrer *via* canule afin d'obtenir un solide que l'on sèche sous vide. Enfin, le solide est sublimé à $110\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide permettant d'obtenir le produit propre (**31**, 2,49 g, 4,8 mmol, 48%).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ 63,0.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ $-128,8$ ppm (d, $J = 21,9$ Hz, $2F_{\text{ortho}}$), $-141,6$ ppm (s, $1F_{\text{para}}$), $-159,9$ ppm (qd, $J = 23,6, 12,4$ Hz, $2F_{\text{méta}}$).

1.16. Synthèse du complexe **73**



73

MW : 1548,68 g.mol $^{-1}$

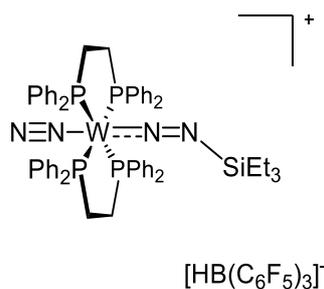
Trans- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**5**, 20,7 mg, 20 μmol , 1,00 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**17**, 10,2 mg, 20 μmol , 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,8 mL de toluène- d_8 sous atmosphère de N_2 . La solution devient instantanément orange-marron. Un mélange entre le complexe **63** et le complexe **73** est observé avec un ratio 1:1 après 10 minutes et 2:1 après une nuit à TA. Un essai de cristallisation a été réalisé par ajout d'une couche d'hexane sur la solution de toluène- d_8 et un refroidissement à $-35\text{ }^\circ\text{C}$ conduisant à de petits cristaux sombres correspondant au complexe **63**, le complexe **73** n'a donc pas pu être isolé.

RMN ^1H (400 MHz, C_7D_8) δ 6,98 (br s, 10H), 6,93 (br s, 30H), 2,51 (br s, 8H), les signaux sont larges dû à un équilibre entre les espèces **63** et **73**.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_7D_8) δ -129,62 (br s, 2 F_{ortho}), -149,71 (br s, 1 F_{para}), -161,94 (br s, 2 $\text{F}_{\text{méta}}$), les signaux sont larges dû à un équilibre entre les espèces **63** et **73**.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_7D_8) δ 69,04 ($J_{\text{WP}} = 324$ Hz, **63**), 65,47 ($J_{\text{WP}} = 291$ Hz).

1.17. Synthèse du complexe **74**



74

MW : 1664,96 g.mol⁻¹

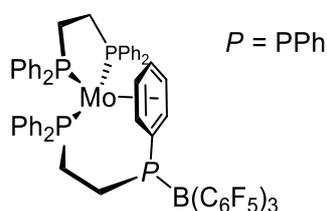
Trans-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**5**, 31,2 mg, 30 μmol , 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**17**, 15,5 mg, 30 μmol , 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,6 mL de toluène-*d*₈ sous atmosphère de N₂. La solution devient instantanément orange-marron. Après 1 h d'agitation, le HSiEt₃ (**66**, 4,8 μL , 30 μmol , 1,00 équiv.) est ajouté à la solution conduisant à un mélange orange-marron avec un précipité huileux. Un essai de cristallisation a été réalisé par solubilisation de l'huile dans du PhF et ajout d'une couche d'hexane par-dessus conduisant à l'obtention d'une huile, le produit n'a donc pas pu être isolé.

RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (400 MHz, C_7D_8) δ 7,38 (d, $J = 7,4$ Hz, 8H), 7,16 - 7,10 (m, 4H), 7,06 (t, $J = 7,5$ Hz, 7H), 7,01 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 6,87 (t, $J = 7,6$ Hz, 7H), 6,52 - 6,36 (m, 12H), 4,79 (d, $J = 70,7$ Hz, 1H), 2,37 - 2,28 (m, 4H), 2,08 (s, 11H), 0,72 (t, $J = 8,0$ Hz, 8H), 0,29 - 0,20 (m, 7H).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_7D_8) δ -25,06.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_7D_8) δ -132,15 (d, $J = 21,2$ Hz, 2 F_{ortho}), -164,54 (t, $J = 20,4$ Hz, 1 F_{para}), -167,03 (td, $J = 24,2, 6,8$ Hz, 2 $\text{F}_{\text{méta}}$).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_7D_8) δ 45,16.

1.18. Synthèse du complexe **79****79****MW : 1419,81 g.mol⁻¹**

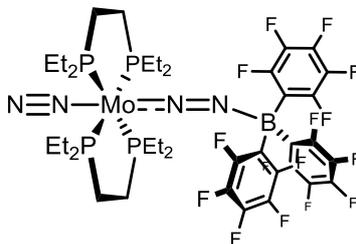
Trans-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**4**, 37,8 mg, 39,8 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**17**, 20,6 mg, 40,2 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,5 mL de benzène-*d*₆ sous atmosphère de N₂. La solution devient instantanément vert foncée. L'oct-1-ène (**80**, 4,4 mg, 39,2 mol, 1,00 équiv.) est introduit dans un flacon et solubilisé dans 0,2 mL de benzène-*d*₆ avant de l'ajouter au mélange vert. Au bout d'une heure, la solution est devenue orange et par ajout de pentane, une poudre orange précipite (**79**, 30,5 mg, 21,5 μmol, 54 %).

RMN ¹H{³¹P} (400 MHz, C₆D₆) δ 7,67 – 7,59 (m, 1H), 7,53 – 7,45 (m, 1H), 7,23 – 7,17 (m, 1H), 7,11 – 6,72 (m, 30H), 6,59 – 6,51 (m, 1H), 5,68 – 5,51 (m, 1H), 4,76 (s, 1H), 4,55 (s, 1H), 4,21 (s, 1H), 3,76 (s, 1H), 3,12 (s, 1H), 2,22 (d, *J* = 11,9 Hz, 2H), 1,87 – 1,72 (m, 1H), 1,60 (d, *J* = 4,7 Hz, 1H), les autres signaux des protons CH₂ des ponts méthylènes sont sans doute sous les signaux de l'oct-1-ène présent même après l'isolation de la poudre.

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ –8,61.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ –124,83 (br s, 2F_{ortho}), –157,32 (t, *J* = 21,3 Hz, 1F_{para}), –164,08 (t, *J* = 22,7 Hz, 2F_{méa}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 77,06, 70,74, 38,98, 18,31.

1.19. Synthèse de $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**87**)**87****MW : 1076,46 g.mol⁻¹**

Trans- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**45**, 33,8 mg, 60 μmol , 1,00 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**17**, 30,8 mg, 60 μmol , 1,00 équiv.) sont introduits dans un tube de cristallisation et solubilisés dans 0,6 mL de toluène. Après avoir agité pendant 10 minutes, du pentane est ajouté (4-5 mL) et la solution est mise à -35°C pendant 3 jours après lesquels de gros cristaux sont formés (**87**, 34 mg, 31,6 μmol , 53%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

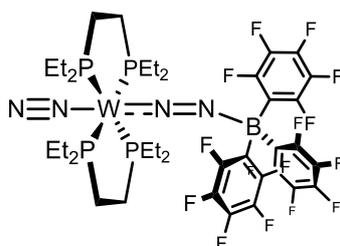
RMN ¹H (400 MHz, C_6D_6) δ 1,46 (m, 18H), 1,17 (m, 6H), 1,03 - 0,83 (m, 13H), 0,83 - 0,69 (m, 11H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C_6D_6) δ -10,05.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C_6D_6) δ -131,93 (d, $J = 21,6$ Hz, 2 F_{ortho}), -158,74 (t, $J = 20,4$ Hz, 1 F_{para}), -164,40 (t, $J = 18,2$ Hz, 2 $F_{\text{méta}}$).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C_6D_6) δ 53,03.

IR (ATR) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2966, 2939, 2910, 2881, 2120, 1789, 1642, 1512, 1461, 1379, 1279, 1081, 1028, 973, 866, 802, 748, 735, 675, 666, 603.$

1.20. Synthèse de $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**88**)**88****MW : 1164,34 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**, 26 mg, 40 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**17**, 20,5 mg, 40 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 1,5 mL de toluène. Après avoir agité pendant 10 minutes, la solution orange-marron est filtrée. Le filtrat est mis dans un tube de cristallisation et du pentane est ajouté (4-5 mL) délicatement sur le dessus afin de faire deux couches de solvant. La solution est ensuite mise à -35 °C pendant un jour après laquelle des cristaux violets sont formés (**88**, 25,8 mg, 22 μmol, 55%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

RMN ¹H (400 MHz, C₇D₈) δ 1,67 - 1,50 (m, 12H), 1,50 - 1,42 (m, 6H), 1,41 - 1,25 (m, 4H), 1,23 - 1,09 (m, 4H), 0,84 (dp, *J* = 34,4, 7,2 Hz, 24H).

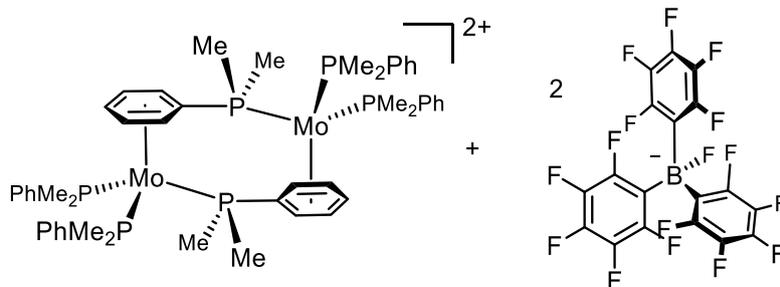
RMN ¹¹B (128 MHz, C₇D₈) δ -11,13.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₇D₈) δ -131,98 (d, *J* = 23,1 Hz), -159,30 (t, *J* = 20,7 Hz), -164,74 (t, *J* = 19,5 Hz).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₇D₈) δ 34,72.

IR (ATR) ν/cm^{-1} = 2973, 2940, 2908, 2875, 2076, 1767, 1641, 1512, 1461, 1378, 1279, 1081, 1028, 973, 868, 802, 749, 693, 675, 612.

1.21. Synthèse du complexe **93**



93

MW : 1581,85 g.mol⁻¹

[Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**55**, 10,0 mg, 14,2 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**17**, 8,0 mg, 15,6 μmol, 1,10 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,5 mL de benzène-*d*₆. La solution rouge foncé est ensuite chauffée à 50 °C pendant 40 h. La solution est ensuite transférée dans un flacon et les solvants sont évaporés conduisant à une huile rouge. Après trituration avec du pentane, une poudre rouge est obtenue que l'on solubilise dans du toluène

avant d'ajouter une couche de pentane et de stocker la solution à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus mais ayant peu de cristaux aucun rendement n'a été calculé.

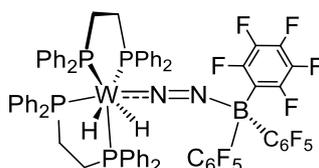
RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 7,20 - 7,11 (m, 20H, PhMe_2PMo), 6,91 - 6,85 (m, 6H, $[\text{PMe}_2\text{Ph}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 6,77 - 6,72 (m, 4H, $[\text{PMe}_2\text{Ph}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 4,02 (s, 2H, $\eta^6\text{-Ph}_{\text{para}}$), 3,73 - 3,67 (m, 4H, $\eta^6\text{-Ph}_{\text{ortho}}$), 3,03 (t, $J = 5,4$ Hz, 4H, $\eta^6\text{-Ph}_{\text{méta}}$), 1,26 (q, $J = 4,2, 3,3$ Hz, 48H, PhMe_2PMo), 0,97 (d, $J = 10,8$ Hz, 12H, $[\text{PMe}_2\text{Ph}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 0,70 (d, $J = 10,9$ Hz, 12H, $\eta^6\text{-PhMe}_2\text{PMo}$).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ -12,16.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ -127,25 (d, $J = 23,2$ Hz, 2F_{ortho}), -128,12 (d, $J = 21,9$ Hz, 2F_{ortho}), -155,60 (t, $J = 20,8$ Hz, 1F_{para}), -157,62 (t, $J = 20,9$ Hz, 1F_{para}), -163,14 (td, $J = 23,7, 23,1, 7,7$ Hz, $2\text{F}_{\text{méta}}$), -163,76 - -164,35 (m, $2\text{F}_{\text{méta}}$).

RMN ^{31}P (162 MHz, C_6D_6) δ 12,55 (s, 4P), 1,48 (br s, 2P), -2,79 (br s, 2P, $[\text{PMe}_2\text{Ph}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$).

1.22. Synthèse du complexe **97**



97

MW : 1522,68 g.mol⁻¹

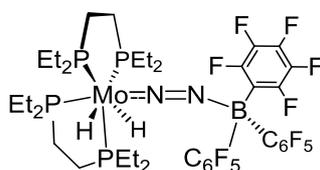
Trans- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**5**, 31,0 mg, 30 μmol , 1,00 équiv.) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**17**, 15,5 mg, 30 μmol , 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,5 mL de benzène- d_6 . La solution orange-marron est ensuite mise sous 2 bar de H_2 et la solution devient rapidement orange. Le nouveau complexe **97** n'a pas été isolé (rendement RMN >90%).

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 8,10 - 7,83 (m, 4H), 7,83 - 7,46 (m, 10H), 7,46 - 7,22 (m, 4H), 7,05 - 6,76 (m, 10H), 6,76 - 6,22 (m, 12H), 2,59 (s, 1H), 2,47 - 2,36 (m, 3H), 2,19 - 1,82 (m, 4H), 0,60 - 0,17 (m, 2H).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ -9,27.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ -131,16 (dd, $J = 25,8, 8,1$ Hz, 2F_{ortho}), -160,14 (t, $J = 21,4$ Hz, 1F_{para}), -164,37 (t, $J = 19,4$ Hz, $2\text{F}_{\text{méta}}$).

RMN ^{31}P (162 MHz, C_6D_6) δ 54,40 (br s, 1P), 50,66 (br s, 2P), 28,18 (br s, 1P).

1.23. Synthèse du complexe **98****98****MW : 1050,46 g.mol⁻¹**

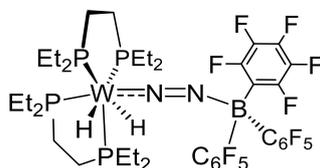
Trans-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**45**, 16,9 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**17**, 15,4 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,5 mL de benzène-*d*₆. La solution bordeaux est ensuite mise sous 2 bar de H₂ et la solution devient rapidement jaune-orange. Le nouveau complexe **98** n'a pas été isolé (rendement RMN >95%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 1,80 - 1,67 (m, 4H), 1,62 - 1,39 (m, 2H), 1,39 - 1,31 (m, 2H), 1,31 - 1,09 (m, 6H), 1,07 - 0,87 (m, 18H), 0,87 - 0,68 (m, 10H), 0,55 - 0,37 (m, 6H), -2,23 - -2,60 (m, 2H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ -9,60.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -131,79 (dd, *J* = 24,1, 7,9 Hz, 2F_{ortho}), -159,82 (t, *J* = 20,8 Hz, 1F_{para}), -164,83 - -165,39 (m, 2F_{mé}ta).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 73,53 (d, *J* = 21,2 Hz, 1P), 70,00 (t, *J* = 24,0 Hz, 2P), 35,93 (t, *J* = 22,4 Hz, 1P).

1.24. Synthèse du complexe **99****99****MW : 1138,34 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**49**, 19,6 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**17**, 15,5 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,5 mL de benzène-*d*₆. La

solution orange-marron est ensuite mise sous 2 bar de H₂ et la solution devient rapidement orange. Après 10 minutes, du pentane est ajouté à la solution, la rendant trouble, et de petits cristaux sont rapidement formés. Après un jour à TA, des cristaux récupérés par filtration et séchés sous vide (**99**, 16 mg, 14 μmol, 47%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 1,88 - 1,73 (m, 3H), 1,73 - 1,53 (m, 1H), 1,53 - 1,44 (m, 1H), 1,44 - 1,35 (m, 1H), 1,31 - 1,11 (m, 5H), 1,09 - 0,86 (m, 18H), 0,86 - 0,78 (m, 1H), 0,78 - 0,65 (m, 9H), 0,42 (dt, *J* = 14,4, 7,5 Hz, 9H), -1,38 - -2,07 (m, 2H).

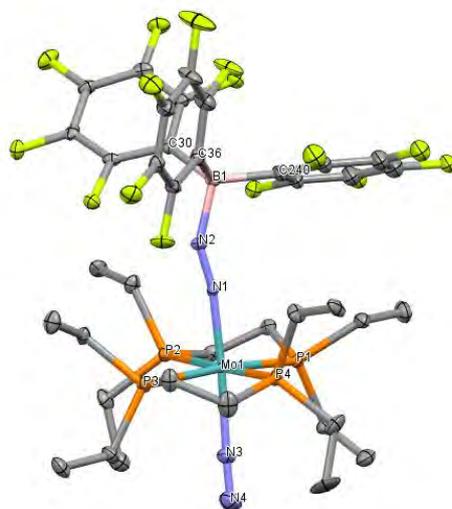
RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ -9,98.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -131,28 (dd, *J* = 24,6, 7,4 Hz, 2F_{ortho}), -160,49 (t, *J* = 20,8 Hz, 1F_{para}), -165,28 (t, *J* = 19,5 Hz, 2F_{méta}).

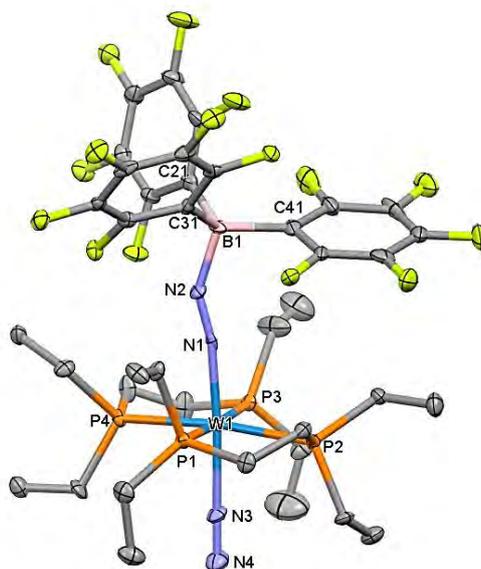
RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 49,85 (br s, 1P), 49,75 (br s, 2P), 18,16 - 12,44 (m, 1P).

2. Données cristallographiques

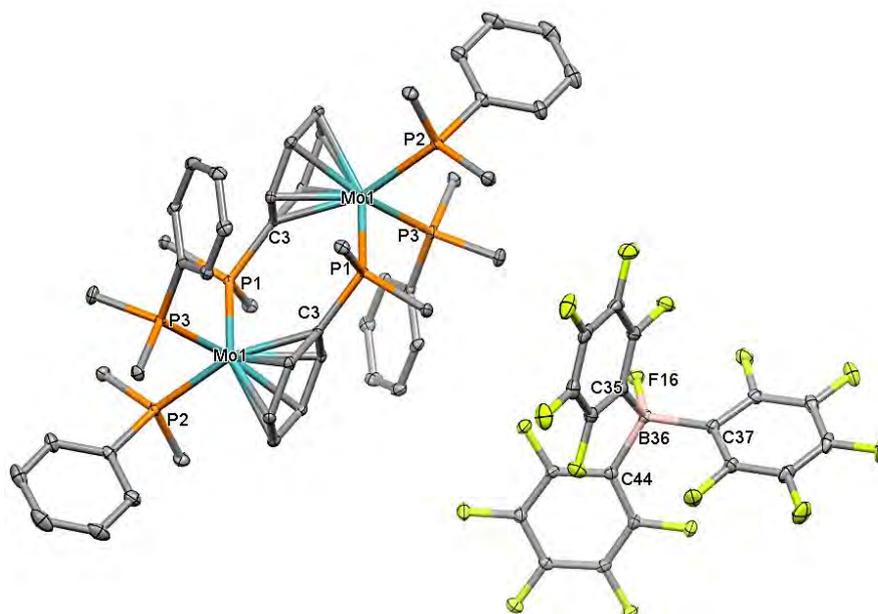
2.1. Complexe 87



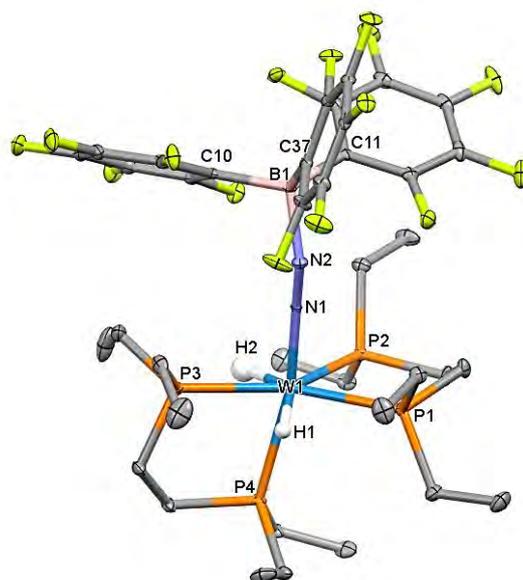
Formule chimique	C ₄₄ H ₅₈ BF ₁₅ MoN ₄ P ₄
Mr	1158,59
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	10,5961(10), 20,082(2), 23,586(3)
α, β, γ (°)	90
V (Å ³)	5019,0(9)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	0,481
Taille du cristal (mm)	0,08 × 0,12 × 0,15
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,86, 0,96
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2σ(I)]	87203, 9533
Rint	0,0811
θmax (°)	25,7
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,044, 0,048, 1,11
Nb de réflexions	7930
Nb de paramètres	522
Traitement des atomes H	Pas d'affinement des paramètres des atomes H
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	1,07, -1,11

2.2. Complexe **88**

Formule chimique	C ₃₈ H ₄₈ BF ₁₅ N ₄ P ₄ W
Mr	1164,35
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	10,5874 (3), 20,1072 (7), 23,5721 (8)
α, β, γ (°)	90
V (Å ³)	5018,1 (3)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	2,52
Taille du cristal (mm)	0,10 × 0,02 × 0,02
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,88, 0,95
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2σ(I)]	90712, 9499, 8178
Rint	0,097
θmax (°)	25,7
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,045, 0,046, 0,95
Nb de réflexions	7693
Nb de paramètres	569
Traitement des atomes H	Pas d'affinement des paramètres des atomes H
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	2,02, -0,83

2.3. Complexe **93**

Formule chimique	$C_{48}H_{66}Mo_2P_6 \cdot 2(C_{18}BF_{16}) \cdot 2(C_7H_8)$
Mr	1133,50
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, $P2_1/n$
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	15,498 (2), 12,8303 (16), 24,145 (3)
α, β, γ (°)	90, 101,102 (3), 90
V (Å ³)	4711,2 (11)
Z	4
Type de radiation	Mo K α radiation, $\lambda = 0,71073$ Å
μ (mm ⁻¹)	0,48
Taille du cristal (mm)	0,13 × 0,08 × 0,02
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,94, 0,99
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2\sigma(I)$]	120082, 12014, 8946
Rint	0,086
θ_{max} (°)	28,6
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,039, 0,040, 1,06
Nb de réflexions	8277
Nb de paramètres	631
Traitement des atomes H	Pas d'affinement des paramètres des atomes H
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0,65, -0,71

2.4. Complexe **99**

Formule chimique	C ₃₈ H ₅₀ BF ₁₅ N ₂ P ₄ W
Mr	1138,35
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, P2 ₁ /c
Température (K)	110 K
a, b, c (Å)	10,96920 (3), 20,06390 (4), 20,47910 (4)
α, β, γ (°)	90, 101,510 (3), 90
V (Å ³)	4416,50 (5)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	2,86
Taille du cristal (mm)	0,15 × 0,10 × 0,04
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,83, 0,89
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2σ(I)]	95890, 11037, 9836
Rint	0,056
θmax (°)	28,4
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,020, 0,047, 0,99
Nb de réflexions	11030
Nb de paramètres	557
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	0,67, -0,54

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

1. Introduction

1.1. État de l'art

1.1.1. Réaction des boranes avec des complexes de diazote

L'étude de la réactivité des boranes sur des complexes de diazote n'a été que peu développée. En effet, les exemples dans la littérature d'addition d'une liaison B–X sur un ligand N₂ au sein d'un complexe de diazote sont rares mais de nombreux exemples d'addition d'une liaison Si–X existent.^{27,97–101} Dans les deux cas, ces réactions sont généralement réalisées avec des complexes de diazote avec un ligand N₂ fortement activé.

En 1998, l'équipe d'Hidai a voulu tester la boration directe de diazote coordonné qui, jusqu'alors, n'avait pas été reportée.⁹⁰ Lorsqu'ils ont réalisé le mélange entre le thexylborane **1** (1,1,2-triméthylpropylborane) et les complexes *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**), *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**3**) *trans*-[NBu₄][Mo(NCS)(N₂)(dppe)₂] (**4**), aucune réaction n'a été observée. Cependant, lorsque qu'ils ont utilisé le complexe anionique *trans*-[NBu₄][W(NCS)(N₂)(dppe)₂] (**5**) avec trois équivalents du borane **1**, ils ont observés la boration du ligand diazote avec la formation d'un nouveau complexe **6** (voir schéma 1). Ils ont expliqué que la réactivité de ce complexe est dû à une rétro-donation π du centre métallique anionique vers le ligand N₂ plus importante que dans les autres complexes qui se reflète dans la bande d'absorption de l'élongation de la liaison NN (ν(N₂) = 1860 cm⁻¹ pour **5** contre 1970-1890 cm⁻¹ pour les complexes **2-4**).

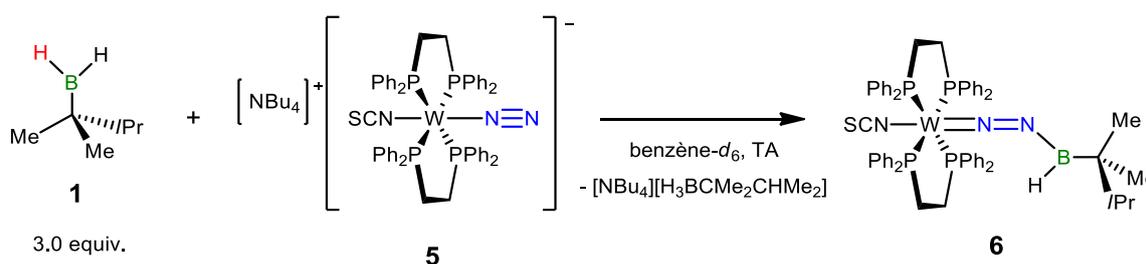


Schéma 1. Réaction du thexylborane sur le complexe anionique *trans*-[NBu₄][W(NCS)(N₂)(dppe)₂] (**5**).

La structure du complexe **6** a été confirmée par diffraction des rayons X sur un monocristal. Ils ont pu alors observer que la liaison W–N est relativement courte (1,804(4) Å), la liaison N–N au contraire est plus longue (1,262(7) Å) et reflète donc un caractère de liaison double et la

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

longueur de la liaison B–N (1,374(9) Å) est également courte. Ces données indiquent une contribution non négligeable d'une forme de résonance de type hydrazido $W^+ \equiv N-N=B^-$. Une boration similaire a pu être observée avec des boranes secondaires tels que $HBCy_2$ **7** et le 9-BBN **8** (BBN = borabicyclononane), cependant la réaction étant lente, une température de réaction de 50 °C est nécessaire.

En 2002, l'équipe de Fryzuk a reporté la réaction de leur complexe de tantale **9** possédant un ligand diazote d'haptacité $\mu-\eta^1:\eta^2$ avec l'hydroborane 9-BBN **8** conduisant à la formation d'un nouveau complexe **10** après quelques heures à température ambiante (voir schéma 2).¹⁰² Ce complexe résulte d'une addition 1,2 de l'hydroborane sur une liaison Ta–N. Le spectre RMN 1H a montré la présence d'un nouvel hydruure à δ 15,31 ppm et la perte de symétrie a été observée en RMN ^{31}P par la présence de deux signaux de phosphines inéquivalentes. Aucun échange entre l'hydruure terminal et les hydruures pontant n'a été observé.

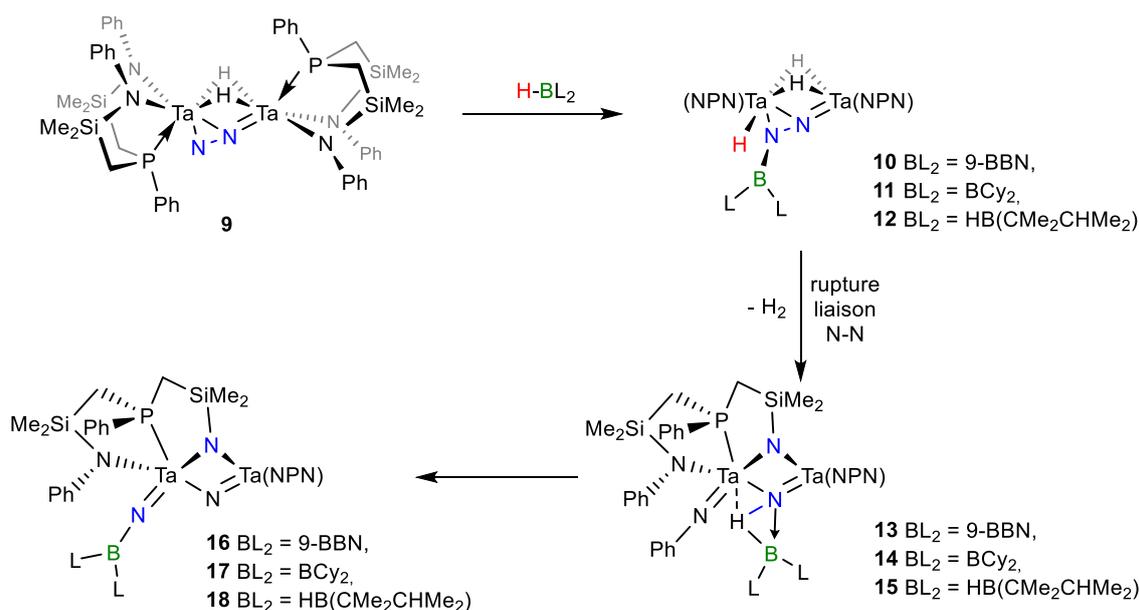


Schéma 2. Hydroboration d'un complexe de diazote d'haptacité $\mu-\eta^1:\eta^2$ conduisant à la rupture de la liaison N–N.

L'analyse de la structure obtenue par diffraction des rayons X du composé **10** montre une élongation de la liaison N–N d'environ + 0,09 Å. Les angles autour de l'atome d'azote relié au bore et autour du bore sont respectivement de 354,6° et 360,0° suggérant une hybridation sp^2 . Ayant établi dans un précédent article²⁸ que la HO du complexe de départ **9** possède un

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

caractère de liaison π entre le tantale et le l'azote α , la réaction peut être décrite comme l'hydroboration d'une liaison π métal-diazote. Après quatre à six semaines à TA, le complexe **10**, évolue en un nouveau complexe **16** par rupture de la liaison N–N ainsi que la perte des trois hydrures et d'un groupement phényle présent sur un azote d'un ligand NPN (voir schéma 2). Un intermédiaire **13** a pu être identifié leur permettant de proposer un chemin réactionnel. En 2005, cette même équipe a voulu explorer la possibilité d'un cycle catalytique pour former des dérivés d'hydrazines (N_2B_4) à partir d'hydroboranes, de diazote et d'un complexe de tantale par réaction du complexe **9** avec différents hydroboranes.¹⁰³ Une addition 1,2 a été observée pour le dicyclohexylborane **7** ainsi que le thexylborane **1** conduisant aux complexes **11** et **12** respectivement (voir schéma 2). Ces composés conduisent également à une rupture de la liaison N–N, avec la formation des complexes **17** et **18**.

En 2020, l'équipe de Hou a décrit la synthèse d'un nouveau complexe de titane **19** possédant un ligand diazote d'haptacité $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ capable de réagir avec divers composés organométalliques tels que $ZnMe_2$, $MgMe_2$, $AlMe_3$, $B(C_6F_5)_3$, $PinBH$ et $PhSiH_3$.¹⁰⁴ Lorsqu'ils ont réalisé la réaction entre le complexe **19** et deux équivalents de pinacolborane **20**, la formation d'un nouveau complexe **21** a été observée. Des cristaux de ce composé ont pu être obtenus et analysés par diffraction des rayons X, ce qui a permis de déterminer la structure du complexe **21**, les spectres RMN ^{11}B et ^{31}P n'étant pas informatifs du fait de l'influence paramagnétique des atomes de titane (Ti^{III}). La structure révèle la formation d'un complexe avec des atomes de titane pontés entre deux ligands pinacolborylimido (voir schéma 3). Le complexe **21** peut être également obtenu par réaction entre le produit de dégradation thermique de **19**, le complexe **22**, et deux équivalents de **20**. Ceci indique que la réaction de formation de **21** doit procéder par une addition 1,2 de la liaison B–H de **20** sur une liaison $Ti=N$ d'un composé semblable à **22** (voir schéma 3). Un suivi par spectroscopie RMN du composé $[D_2]\text{-19}$ a montré la formation de D_2 ainsi que H_2 ce qui va dans le sens du mécanisme proposé. Bien que le complexe de titane **19** et le complexe de tantale **9** soit similaires, la réactivité observée n'est pas la même puisque dans un cas la formation de deux ligand borylimido est observée alors que dans l'autre la monoborylation ainsi que la rupture d'une liaison N–Ph d'un ligand NPN est obtenue.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

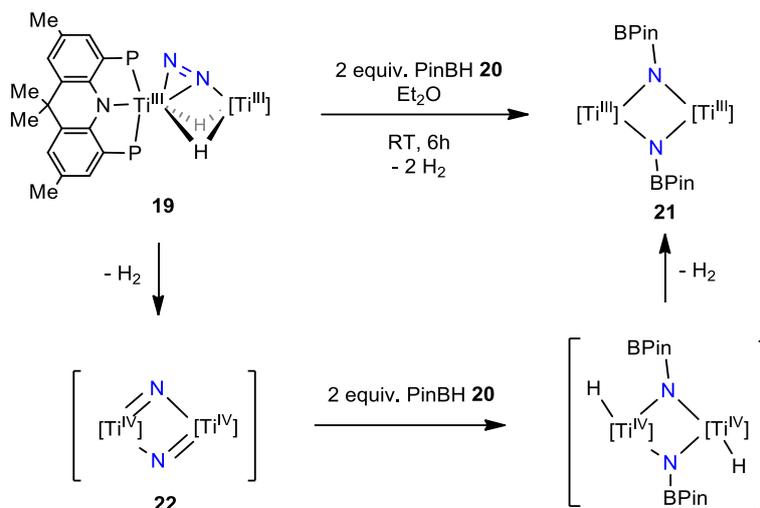


Schéma 3. Réaction du complexe de titane **19** avec deux équivalents de borane **20**.

En 2013, l'équipe de Chirik a reporté la réaction du pinacolborane HBpin **20** avec des complexes de diazote du groupe 4 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) conduisant à la formation des nouveaux complexes **25** et **26** (voir schéma 4).¹⁰⁵ Un signal d'hydrure a été observé en RMN ^1H à δ 0,98 et 5,1 ppm respectivement correspondant à un hydrure pontant. La présence en RMN ^{11}B d'un signal large à δ 25,8 ppm pour les deux complexes confirme la boration des complexes de zirconium et d'hafnium.

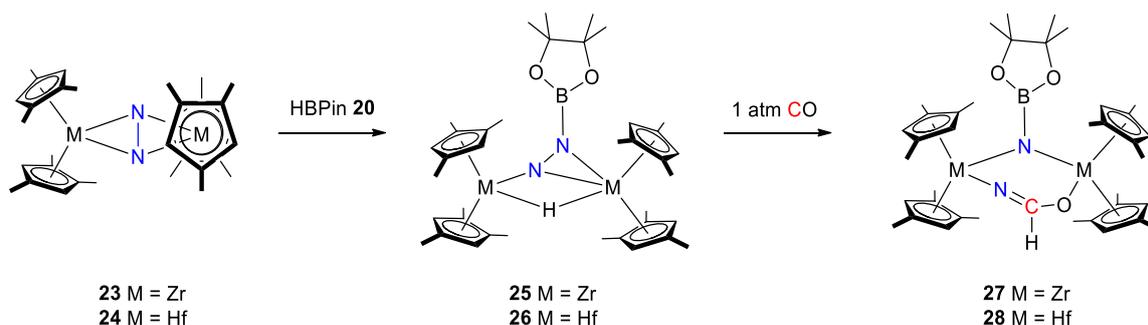


Schéma 4. Hydroboration de complexes de diazote du groupe 4 suivie de la rupture de la liaison NN par réaction avec le monoxyde de carbone.

Des cristaux de ces composés n'ont pu être obtenus, cependant l'ajout de cyclohexanecarbonitrile permet la formation de nouveaux complexes, où l'hydrure est remplacé par l'azote du carbonitrile, dont la structure a pu être déterminée par diffraction des rayons X. L'analyse des structures a confirmé la formation de la liaison B–N et a montré que

les ligands boryldiazénido adoptent une haptacité $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$. En considération de la tendance du monoxyde de carbone à induire la rupture des liaisons N–N dans les complexes de métallocène du groupe 4,¹⁰⁶ l'équipe de Chirik a examiné la réactivité des complexes **25** et **26** avec CO, conduisant à la formation d'un ligand formamidido pontant. La formation de ces composés a été confirmée par analyse des structures obtenues par diffraction des rayons X ainsi que par la présence d'une bande attribuée à l'élongation d'une liaison C=N en IR ($\nu_{\text{CN}}(\mathbf{28}) = 1561 \text{ cm}^{-1}$).

1.1.2. Hydroboration du diphényldiazométhane

Généralement les hydroborations conduisent à une addition 1,2, comme vu précédemment. Les exemples d'addition d'une liaison B–H sur un ligand N₂ coordonné à un complexe sont rares dans la littérature. Cependant, depuis quelques années, de plus en plus d'équipes s'intéressent à l'activation du diazote sans métal et notamment par une approche de type PLF. De plus, afin de développer cette chimie, certains groupes de recherches utilisent des composés qui peuvent être vu comme des ligands diazote, comme par exemple les diazométhanes qui peuvent être vu comme le produit d'addition de N₂ sur un carbène. En 2017, l'équipe de Stephan a décrit l'hydroboration 1,1 du diphényldiazométhane **29**.⁶⁶ La réaction du diazométhane **29** avec le borane HB(C₆F₅)₂ **30** conduit à la formation rapide du composé **31** (voir schéma 5). Ce composé a été identifié par analyse des spectres RMN comme le produit d'hydroboration 1,1 de l'azote terminal par **30**. Un signal à δ 8,77 ppm a été observé en RMN ¹H correspondant à un proton NH. L'analyse de la structure obtenue par diffraction des rayons X a révélé le caractère de double liaison de la liaison C–N (1,287(2) Å) et de la liaison simple de la liaison N–N (1,394(2) Å). Des calculs DFT ont permis d'établir le mécanisme de la formation du composé **31** : la formation d'un adduit **32** entre le diazométhane **29** et l'hydroborane **30** est observée suivi d'un état de transition B–H–N à 3 centres et 2 électrons qui permet à l'atome d'hydrogène de migrer vers l'atome d'azote le plus proche (voir schéma 5).

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

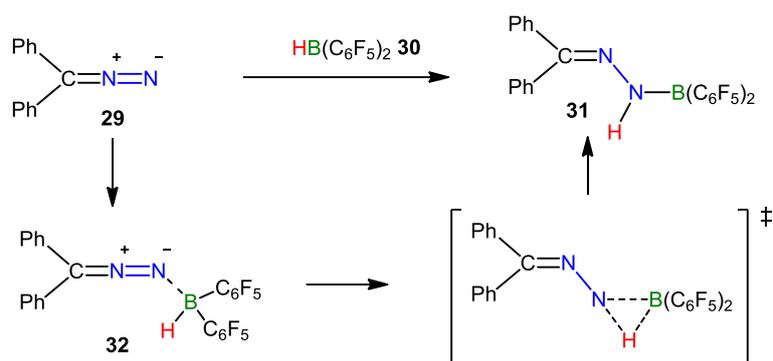


Schéma 5. Hydroboration 1,1 du diphenyldiazométhane.

1.2. Objectifs

Les boranes et silanes apparaissent comme des substrats de choix pour la synthèse d'amines borylées ou silylées ou encore d'hydrazines grâce à la force motrice thermodynamique qu'est la formation des liaisons N–B ou N–Si. Les boranes (*vide supra*) et les silanes peuvent réagir avec des liaisons M–N généralement fortement réactives de complexes contenant un ligand (N₂⁴⁻) ou encore des nitrures (N₂⁶⁻). Dans la plupart des cas, une addition 1,2 sur la liaison N–N^{27,100–105} est observée mais il est possible d'observer des additions 1,1 dans certaines conditions.⁶⁶ Nous avons pu voir dans le chapitre précédent que notre équipe a réussi à boryler et silyler un ligand N₂ non réduit grâce à l'utilisation d'hydroborane ou d'hydrosilane.⁸⁹ Cela a été rendu possible par une réactivité de type chimie des paires de Lewis frustrée des complexes [M(N₂)B(C₆F₅)₃(dppe)₂] (où M = Mo ou W) qui a permis la rupture hétérolytique de la liaison H–B ou H–Si. La fonctionnalisation de l'azote terminal a ainsi été obtenue, cependant l'hydrure venant de l'hydroborane ou l'hydrosilane se retrouve piégé dans l'anion [HB(C₆F₅)₃]⁻. Dans un but d'utiliser cette approche pour réaliser un cycle synthétique, l'absence de transfert d'hydrure est regrettable, [HB(C₆F₅)₃]⁻ étant ici un mauvais donneur d'hydrure. En effet, la possibilité de coordonner du diazote sur les complexes du groupe 6 possédant des ligands phosphines par photolyse des hydrures correspondants⁹⁶ est une voie attrayante pour fermer un cycle synthétique.⁹⁵ C'est ce qui nous a poussé à examiner la réactivité de HB(C₆F₅)₂. Nous avons supposé qu'il peut réagir comme acide de Lewis (son acidité de Lewis étant proche de celle du B(C₆F₅)₃) permettant la boration du ligand diazote mais aussi comme agent de transfert d'hydrure du bore formant la liaison N–B vers le centre métallique *via* la formation d'un ion [H₂B(C₆F₅)₂]⁻ (voir schéma 6). En effet, [H₂B(C₆F₅)₂]⁻ est attendue pour être un meilleur agent de transfert d'hydrure puisque sa capacité à transférer un hydrure est légèrement

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

supérieure à l'anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\Delta G_{\text{H}^-} = 61 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ contre 65 kcal.mol^{-1} pour $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) et l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ est moins également moins encombré.

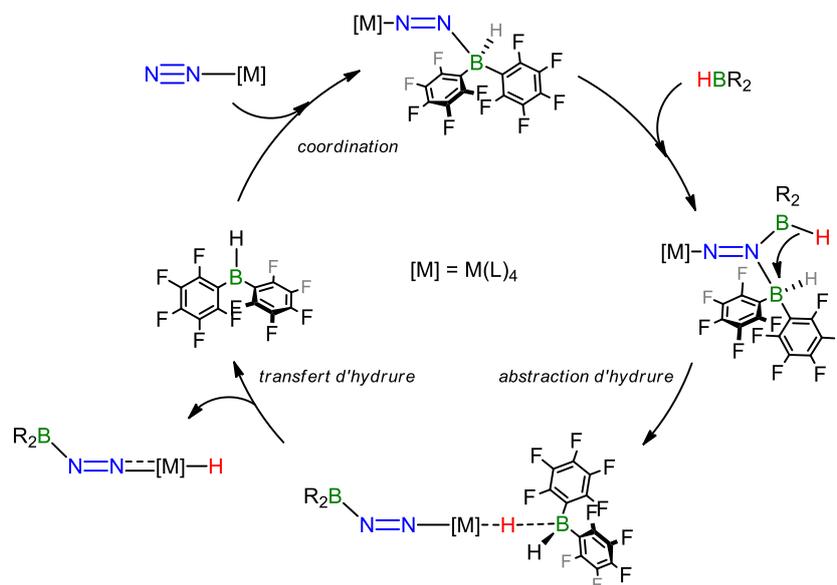


Schéma 6. Mécanisme proposé pour l'hydroboration de complexes d'azote terminaux.

Le but de cette partie a donc d'abord été d'étudier la réactivité de complexes de diazote synthétisés dans l'équipe avec le borane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ afin de voir si notre hypothèse est valide.¹⁰⁷ Dans un second temps, nous avons voulu étudier la possibilité d'étendre la réactivité d'hydroboration proposée à d'autres hydroboranes avec des encombrements stériques différents, de flexibilités variables ainsi que des effets électroniques différents.

2. Synthèse des hydroboranes

Nous allons d'abord nous intéresser à la synthèse des différents hydroboranes utilisés lors de ces travaux de thèse.

2.1. Synthèse du $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**

Deux voies de synthèses existent pour la formation de l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**, aussi connu sous le nom de borane de Piers, nom du chimiste ayant reporté sa synthèse en 1995.¹⁰⁸

La première voie de synthèse du $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** se fait en trois étapes partant du bromopentafluorobenzène **33** et un précurseur à l'étain Me_2SnCl_2 **34** (méthode de Piers, voir schéma 7).¹⁰⁹ Comme pour la synthèse du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, le bromopentafluorobenzène **33** réagit avec le $n\text{-BuLi}$ à -78°C pour générer *in-situ* le lithiopentafluorobenzène, LiC_6F_5 , **35** qui est très instable au-dessus de -30°C (risque d'explosion). Ensuite, le LiC_6F_5 **35** va réagir avec **34** pour donner une suspension blanche. Après évaporation des solvants, le solide est extrait au pentane avant d'évaporer à nouveau les solvants. Le liquide obtenu est ensuite distillé sous vide conduisant au liquide incolore **36** pure avec un rendement de 66% (contre 95% reporté par l'équipe de Piers). La différence au niveau du rendement peut venir d'une perte de produit lors de l'extraction ainsi que lors de la distillation sous vide. La température de distillation du composé **36** était en accord avec la littérature.

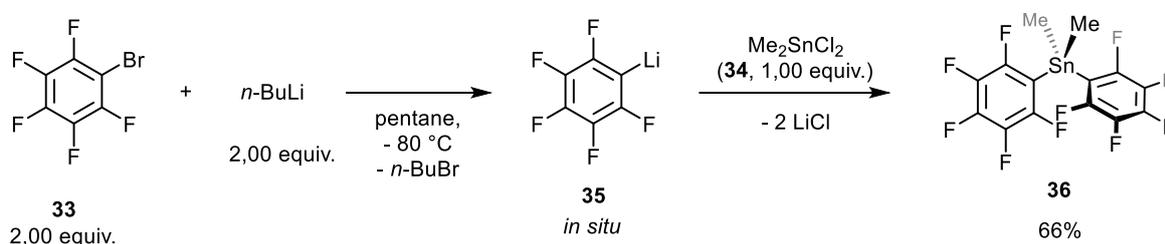


Schéma 7. Synthèse du composé $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **36**.

Dans la deuxième étape, le composé $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **36** est mis à réagir avec le trichlorure de bore BCl_3 **37** sous atmosphère de diazote à 120°C pendant 64 h (méthode de Piers, voir

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

schéma 8).¹⁰⁹ Le retour à TA du milieu réactionnel permet la cristallisation du Me_2SnCl_2 (formation de longues aiguilles blanches). La solution est canulée et les solvant sont évaporés pour donner une huile jaune. Plusieurs sublimations à 40 °C sous argon ont été nécessaires pour retirer les restes de Me_2SnCl_2 **34** avant de faire une sublimation à 60 °C sous vide permettant de récupérer $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **38** sous forme de cristaux blancs avec un rendement modéré de 44% (vs. 68% pour Piers). Cette différence de rendement provient sans doute des nombreuses sublimations que nous avons dû effectuer afin de retirer le Me_2SnCl_2 . La formation du composé **38** a été confirmée par spectroscopie RMN.

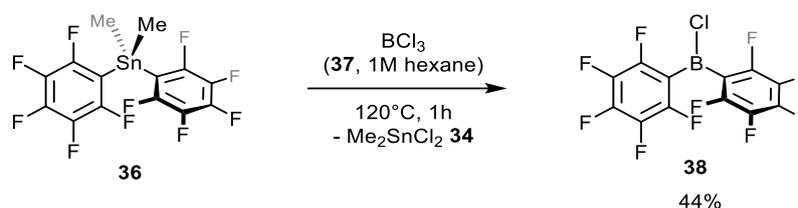


Schéma 8. Synthèse du composé $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **38**.

La troisième étape consiste en l'échange de chlorure par un hydruure (méthode de Piers, voir schéma 9).¹⁰⁸ Pour cela, le $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **38** est mis à réagir avec $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ **39** qui sert aussi de solvant ici. Après 1h de réaction à TA, la poudre blanche précipitée est filtrée et séchée permettant d'obtenir le borane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** avec un bon rendement (72% vs. 96% pour Piers).

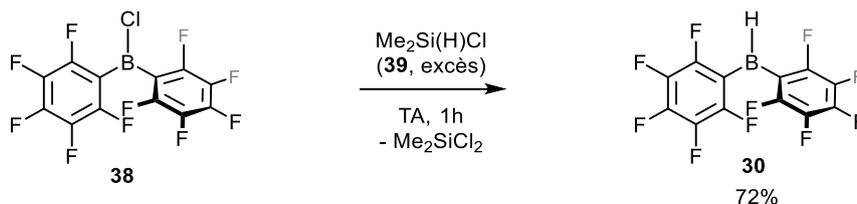


Schéma 9. Synthèse du borane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

Une autre voie de synthèse en une seule étape est également possible à partir du trispentafluorophénylborane **40** (méthode de Piers, voir schéma 10).¹⁰⁹ Le $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **40** est mis à réagir avec le triéthylsilane **41** pendant 3 jours à 60 °C avant de filtrer la solution. Le filtrat est concentré ce qui provoque la précipitation d'une poudre blanche après un retour à TA. Cette poudre est filtrée et séchée ce qui permet d'obtenir le $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** avec un faible rendement (18% vs. 69% pour Piers). Cette différence peut venir d'une perte de produit dans

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

le filtrat : peut-être que la solution n'a pas été assez concentrée avant le retour à TA causant la précipitation.

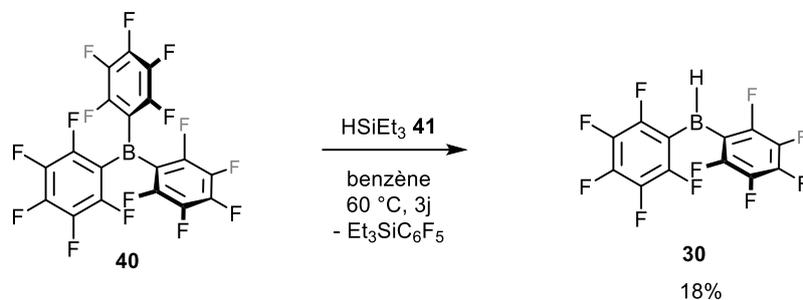


Schéma 10. Synthèse du borane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** en une étape à partir du $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **40**.

2.2. Synthèse du HBCy_2 **7**, HBIpc_2 **42** et HBMes_2 **43**

Les hydroboranes HBCy_2 **7**, HBIpc_2 **42** et HBMes_2 **43** ont été synthétisés par des étudiantes en thèse d'une autre partie de notre équipe qui nous en ont gentiment fournis.

Le borane HBCy_2 **7** et HBMes_2 **43** ont été synthétisés en suivant les procédures décrites dans l'ouvrage *Organoboron Chemistry*.¹¹⁰

Le borane HBIpc_2 **42** a quant à lui été synthétisé par la méthode de l'équipe de Brown.¹¹¹

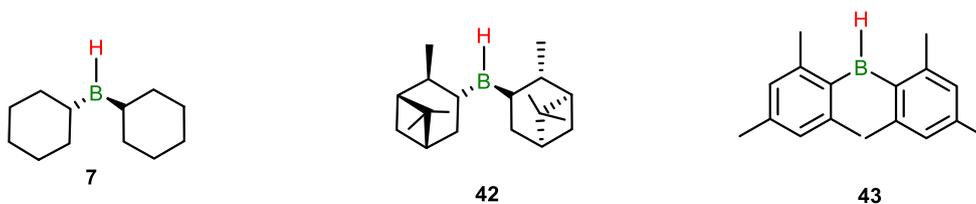


Schéma 11. Autres hydroboranes non commerciaux utilisés.

3. Réactivité des complexes $[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ avec l'hydroborane $HB(C_6F_5)_2$

Nous avons réalisé la réaction entre *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ (**3**) avec un équivalent du borane de Piers, $HB(C_6F_5)_2$ **30** à TA dans le toluène- d_8 . L'analyse des spectres RMN nous a révélé que plusieurs nouveaux complexes sont formés ainsi que l'adduit $[HB(C_6F_5)_2 \cdot PMe_2Ph]$ (**44**). En effet, en RMN $^{31}P\{^1H\}$, nous observons un quadruplet faiblement résolu à $\delta -4,9$ ppm ne présentant pas de couplage avec le tungstène mais avec une constante de couplage $J_{PB} = 122$ Hz (signal identique à celui de l'adduit formé lors de la réaction entre un équivalent de $HB(C_6F_5)_2$ **30** et un équivalent du ligand phosphine PMe_2Ph **45**). La réaction entre *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ (**3**) et un équivalent de l'hydroborane **30** n'est cependant pas complète puisqu'en RMN $^{31}P\{^1H\}$, nous observons majoritairement le complexe de départ *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ (**3**). Ainsi, afin d'avoir une conversion totale et sélective du complexe **3**, 3 équivalents de $HB(C_6F_5)_2$ **30** ont été nécessaires (voir figure 1). La RMN $^{31}P\{^1H\}$ montre que nous avons toujours l'adduit $[HB(C_6F_5)_2 \cdot PMe_2Ph]$ (**44**) mais aussi un complexe diamagnétique **46** (voir schéma 12).

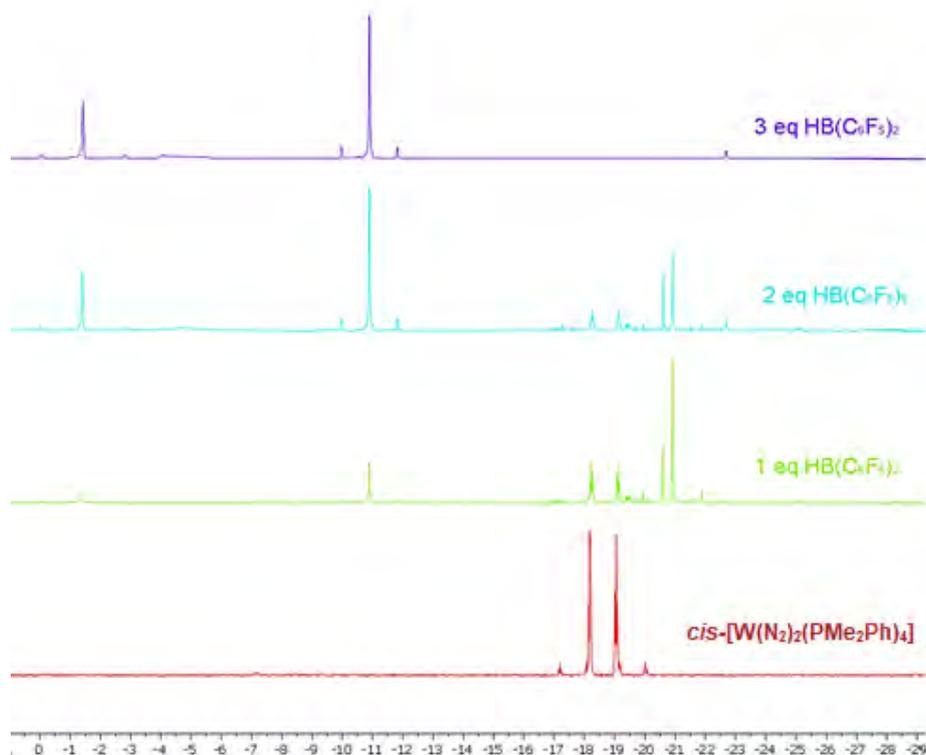


Figure 1. RMN $^{31}P\{^1H\}$ de la réaction entre *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ (**3**) et $HB(C_6F_5)_2$ **30** dans le toluène- d_8 (162 MHz).

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

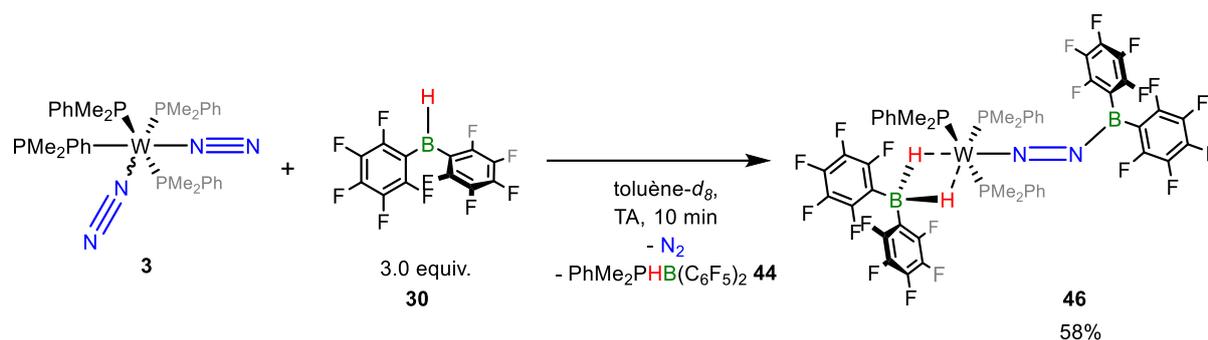


Schéma 12. Réaction entre le complexe *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**3**) et trois équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30**.

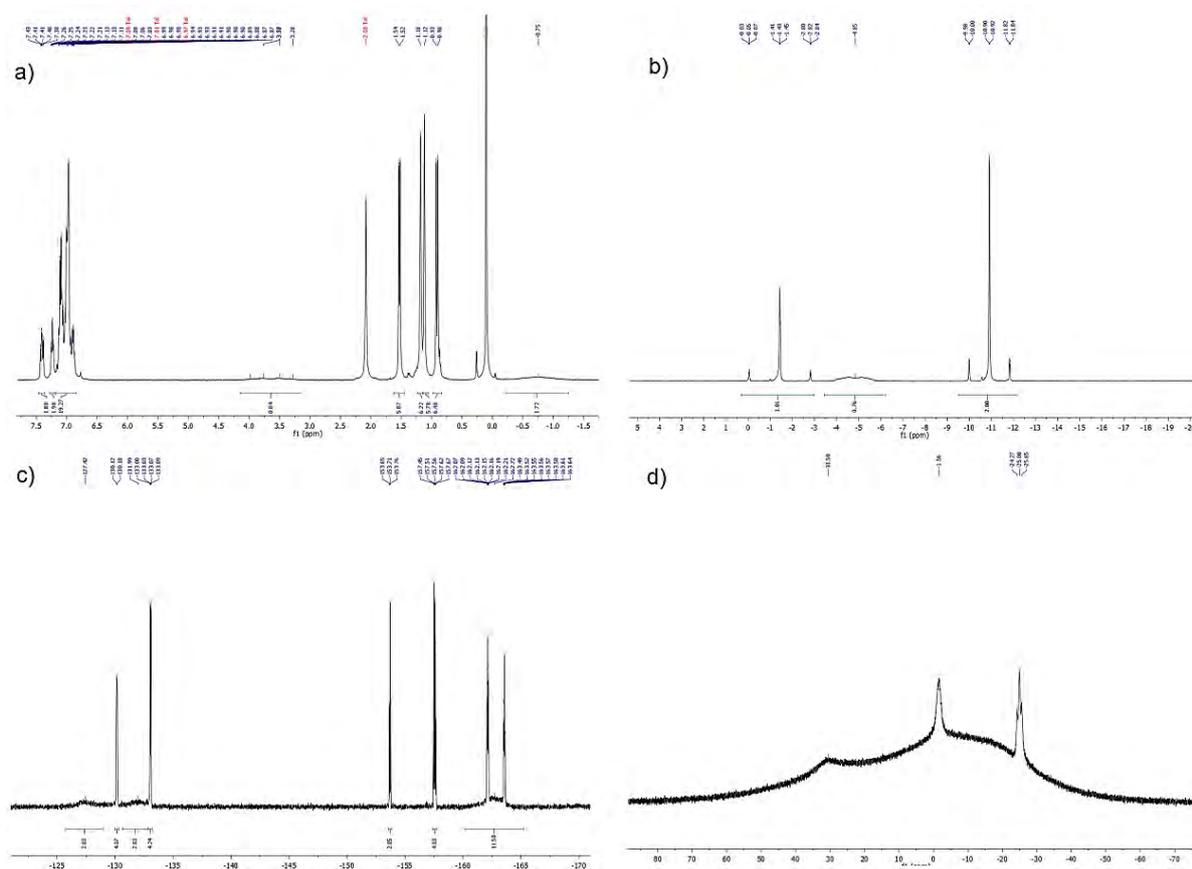


Figure 2. Spectres RMN du complexe **46** isolé (tol-*d*₈) : a) ¹H (400 MHz), b) ³¹P{¹H} (162 MHz), c) ¹⁹F (377 MHz), d) ¹¹B (128 MHz).

Nous remarquons sur le spectre RMN ³¹P{¹H} que le complexe **46** formé possède trois phosphines dont une n'est pas équivalente aux deux autres (voir figure 2b). En RMN ¹H, nous

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

observons deux signaux larges à δ 3,63 et $-0,75$ ppm qui s'affinent lorsque nous découplons du bore ce qui suggère la formation de liaisons B-H (voir figure 2a). Le signal déblindé correspond au proton de l'adduit **44** alors que le signal blindé peut être le résultat d'une interaction d'une liaison BH avec le centre métallique. La RMN ^{11}B révèle la présence de deux signaux supplémentaires au signal de l'adduit $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 \cdot \text{PMe}_2\text{Ph}]$ (**44**) à δ 30,5 et $-1,6$ ppm (voir figure 2d). Il y a donc deux bores sur le complexe **46** : le pic à δ $-1,6$ ppm étant fin et blindé, il peut correspondre à un bore tétracoordonné et le pic à δ 30,5 ppm étant large et déblindé peut correspondre à un ligand boryldiazenido.

De façon similaire, la réaction entre le $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**47**) et $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** a été réalisée et, comme précédemment, trois équivalents de l'hydroborane **30** sont nécessaires pour avoir une conversion totale du complexe **47** en un complexe diamagnétique **48** (voir schéma 13). Nous observons sur les spectres RMN des signaux similaires aux signaux du complexe **46** avec la formation de l'adduit **44** ce qui suggère la formation d'un complexe analogue au complexe **46**. Le produit n'a pas pu être isolé du fait de sa faible stabilité.

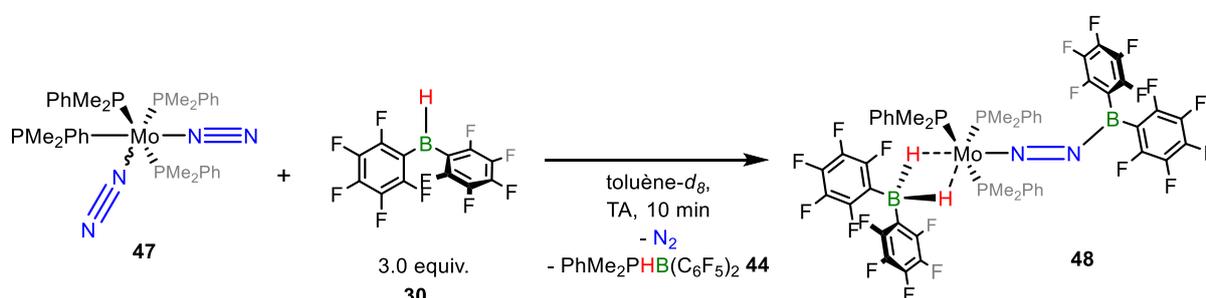


Schéma 13. Réaction entre le complexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**47**) et trois équivalents de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

Des cristaux permettant une étude de diffraction des rayons X ont pu être obtenus pour le complexe **46** cocrystallisé à l'adduit **44** (voir figure 3). La structure ainsi obtenue nous confirme la borylation d'un ligand diazote, le deuxième N_2 étant perdu (ceci est observé expérimentalement par un dégagement gazeux lors de la réaction). Le deuxième bore observé en RMN ^{11}B quant à lui correspond bien à un bore tétracoordonné puisqu'il est relié à l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ qui est en interaction avec le centre métallique : les faibles distances $\text{W} \cdots \text{H}$ sont en accord avec une interaction importante entre le centre métallique et les hydrures observée en RMN ^1H par le signal à δ $-0,75$ qui correspond à des hydrures blindés (les hydrures du

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

$\text{Li}(\text{OEt}_2)\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ apparaissent à δ 2,00 ppm par exemple).¹¹² Les hydrures de l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ occupent les sites vacants dû à la perte d'un ligand PMe_2Ph **45** (en position équatorial) et du ligand N_2 (en position apical). La longueur de la liaison B–N (1,373(5) Å) suggère la formation d'une liaison covalente. La liaison W–N est relativement courte (1,781(3) Å) et une élongation de la liaison N–N est observée (1,280(4) Å, dans la gamme d'une double liaison : 1,189 (*trans*) ou 1,251 (*cis*) Å pour $\text{PhN}=\text{NPh}$).¹¹³ Le tungstène dans le complexe **46** est à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence : deux des électrons du tungstène ont été transférés vers le ligand diazote par boration causant sa réduction en ligand N_2^{2-} et donc l'élongation de la liaison N–N.

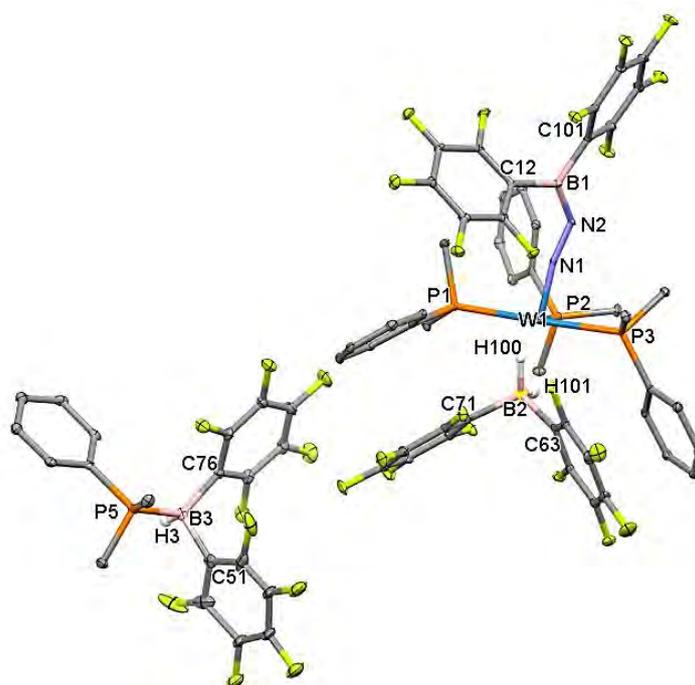


Figure 3. Structures moléculaires de **46** et de l'adduit **44**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de bore ou de tungstène, sont omis par souci de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1–N1 1,781(3), N1–N2 1,280(4), N2–B1 1,373(5), B2–H100 1,15(4), B2–H101 1,06(6), W1–H100 2,05(5), W1–H101 2,05(4) ; W1–N1–N2 168,4(3), N1–N2–B1 130,7(4), N2–B1–C21 124,6(4), N2–B1–C101 116,2(4), C12–B1–C101 119,1(4).

Espérant la formation d'un hydruire de tungstène ou molybdène, nous avons chauffé de façon prolongée les solutions contenant les mélanges réactionnels des deux réactions précédentes, cependant aucun signal d'hydruire n'a pu être observé dans les deux cas (seule la décomposition des complexes **46** et **48** a été observée).

4. Réactivité des complexes $trans$ -[M(N₂)₂(dppe)₂] avec l'hydroborane HB(C₆F₅)₂

Supposant que l'utilisation de phosphines chélatantes pourrait empêcher des phénomènes de dissociation lors la réaction du complexe de diazote avec HB(C₆F₅)₂ **30**, nous avons réalisé la réaction entre le complexe $trans$ -[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**) (dppe ligand bidentate chélatant contrairement à PMe₂Ph **45**) et un équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** à TA dans le toluène-*d*₈. L'analyse des spectres RMN nous a révélé qu'un nouveau complexe de moindre symétrie **49** (quatre phosphines inéquivalentes) était formé mais qu'il restait majoritairement le complexe de départ $trans$ -[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**). Ainsi, comme dans les expériences précédentes, nous avons graduellement augmenté le nombre d'équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30** afin d'avoir une conversion totale du complexe $trans$ -[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**). Un suivi en RMN ³¹P{¹H} nous a permis de voir que trois équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30** étaient nécessaires (voir figure 4) conduisant à la formation du produit diamagnétique **49** (voir schéma 14).

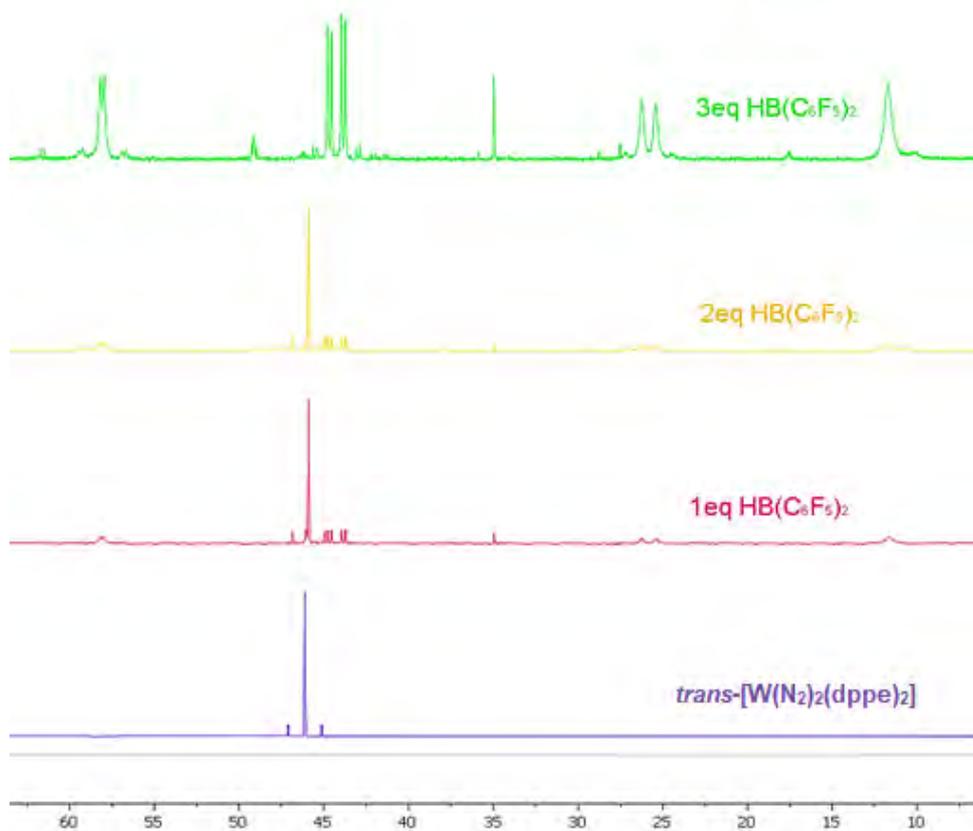


Figure 4. RMN ³¹P{¹H} de la réaction entre $trans$ -[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**) et HB(C₆F₅)₂ **30** dans le toluène-*d*₈ (162 MHz).

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

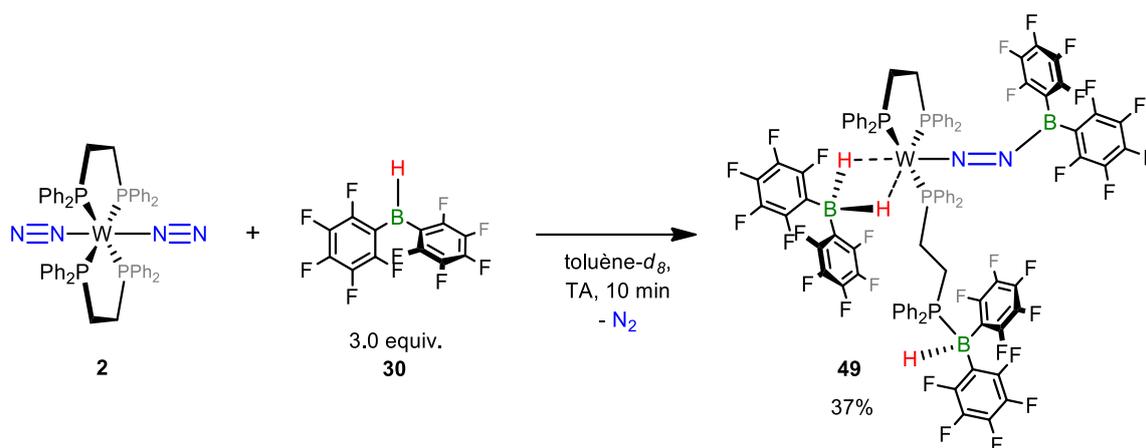


Schéma 14. Réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**) et trois équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30**.

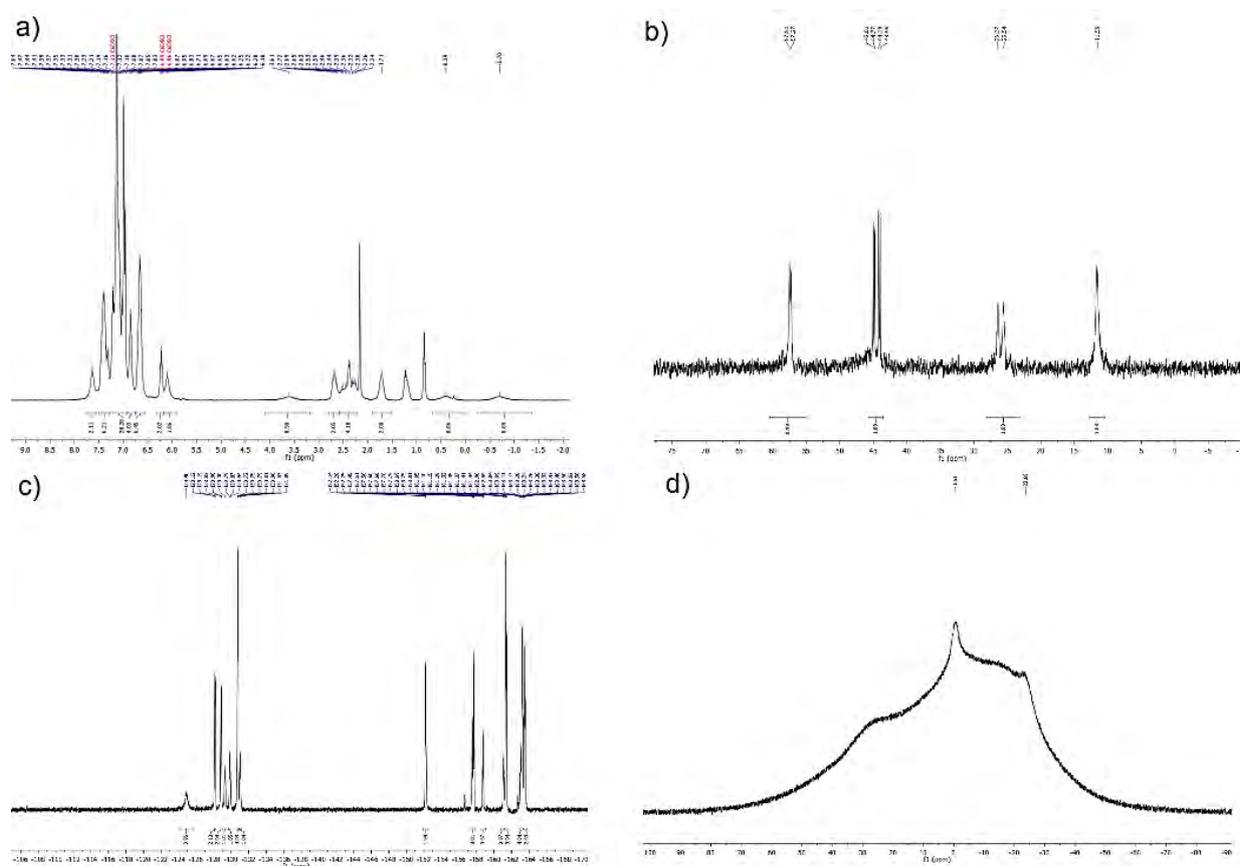


Figure 5. Spectres RMN du complexe **49** isolé (tol-*d*₈) : a) ¹H (400 MHz), b) ³¹P{¹H} (162 MHz), c) ¹⁹F (377 MHz), d) ¹¹B (128 MHz).

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, quatre signaux majoritaires (intégrant pour 1) sont observés et l'un des signaux ne semble pas coupler avec le tungstène indiquant une possible dissociation d'une des phosphines (voir figure 5b). La formation d'un anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ est visible en RMN ^1H : deux signaux larges à $\delta -0,62$ et $0,43$ ppm sont observés correspondant à des hydrures blindés en interaction avec le centre métallique ce qui suggère la formation d'un complexe similaire aux complexes formés à partir de $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (voir figure 5a). De plus, un autre signal d'hydrures est observé en RMN ^1H à $\delta 3,6$ ppm (pic large s'affinant en découplant du ^{11}B), valeur proche de l'hydrures de l'adduit $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 \cdot \text{PMe}_2\text{Ph}]$ (**44**), ce qui semble indiquer la formation d'un adduit entre une phosphine dissociée et un équivalent de l'hydroborane **30**.

De façon similaire, la réaction entre le *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**50**) et $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** a été réalisée et, comme avant, trois équivalents de l'hydroborane **30** sont nécessaires pour avoir une conversion totale du complexe **50** en un complexe diamagnétique **51** (voir schéma 15). Nous observons sur les spectres RMN des signaux similaires aux signaux du complexe **49** ce qui suggère la formation d'un complexe analogue au complexe **49**. Le produit n'a pas pu être isolé du fait de sa faible stabilité.

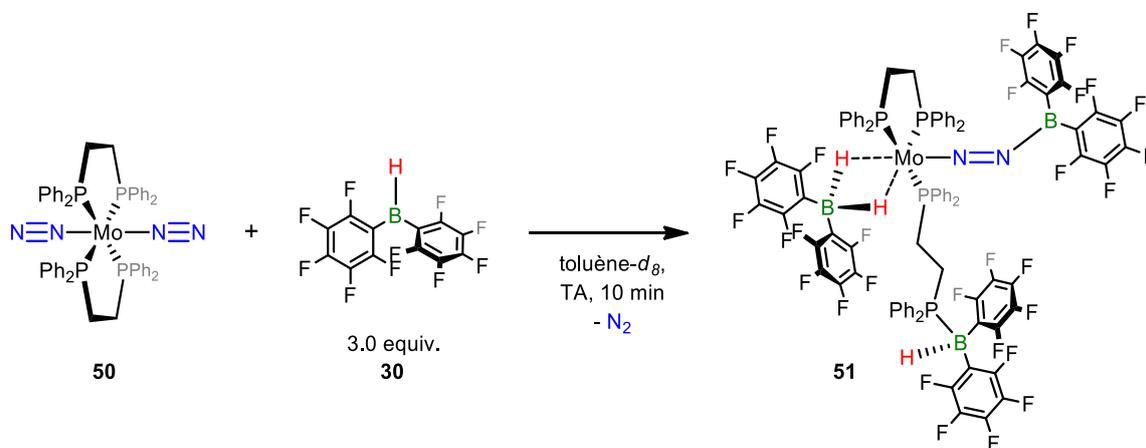


Schéma 15. Réaction entre le complexe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**50**) et trois équivalents de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

De nombreux essais de cristallisation de ces deux complexes ont été réalisés conduisant, dans le meilleur des cas, à des cristaux maclés pour le complexe **49** permettant d'avoir une résolution partielle de la structure (voir figure 6).

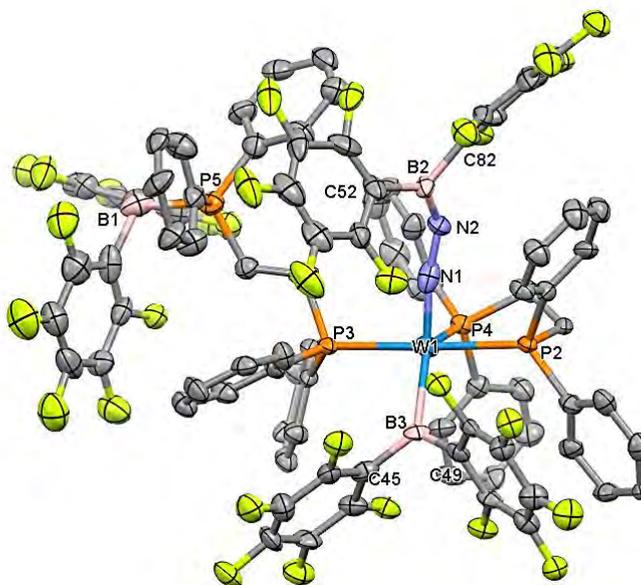


Figure 6. Structure moléculaire partielle de **49**. Les hydrogènes, à l'exception de celui lié à un atome de bore, ainsi que les groupements phényles des phosphines sont omis par soucis de clarté.

Cette résolution partielle de la structure du complexe **49** nous permet tout de même de confirmer la dissociation d'une phosphine qui est piégée dans un adduit avec $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** : la liaison P–M n'est pas assez robuste et le relâchement stérique favorise la décoordination. De plus, nous remarquons la présence du ligand boryldiazénido de façon similaire au complexe **46**. Seul l'emplacement des hydrides de l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ n'est pas déterminé mais la phosphine dissociée libérant un site équatorial et la perte d'un ligand N_2 libérant un site apical, nous pouvons supposer que les hydrides vont occuper ces sites vacants (un apical et un équatorial). La structure n'étant pas entièrement résoluble, une discussion sur les longueurs de liaisons ne peut se faire.

5. Réactivité des complexes $trans\text{-}[M(N_2)_2(\text{depe})_2]$ avec l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, le cas spécial du complexe de tungstène

Un troisième ligand a été testé ici, le ligand *depe*, qui est bidente, chélatant et de plus, étant plus riche en électron (plus σ donneur que *dppe*), pourrait empêcher la dissociation d'une phosphine. De plus, les ligands *depe* vont rendre le centre métallique plus riche en électron et donc plus susceptible d'activer une liaison B–H.

Ainsi, de la même façon qu'avec les complexes précédents, la réaction entre le complexe $trans\text{-}[W(N_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) et trois équivalents de l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** a été réalisée. La conversion rapide et sélective du complexe $trans\text{-}[W(N_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) en un nouveau complexe diamagnétique **53** a été observée (voir schéma 16). La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre que le complexe **53** ainsi formé n'a pas perdu de phosphine puisqu'un seul signal de phosphine à δ 39,9 ppm est observé sur le spectre, ce qui signifie que les phosphines sont toutes équivalentes (voir figure 7b). En revanche, les spectres RMN ^{11}B et ^{19}F ont révélé la présence d'un équivalent de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** libre.

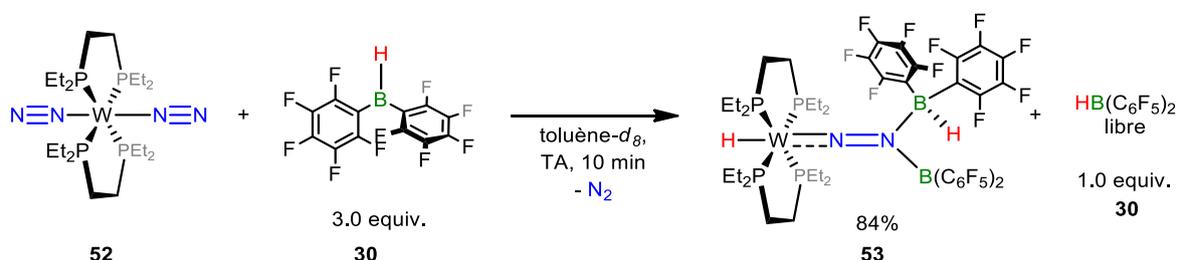


Schéma 16. Réaction entre le complexe $trans\text{-}[W(N_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) et 3 équivalents de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

Un signal d'hydrure est observé en RMN ^1H à δ $-4,47$ ppm (quintuplet), couplant avec les quatre atomes de phosphore équivalents ($J_{\text{HP}} = 38$ Hz) et mis en évidence par l'obtention d'un singulet en RMN proton découplé du phosphore, mais aucun signal correspondant à la formation de l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ n'est observé (voir figure 7a). Cependant, nous remarquons la présence d'un autre signal d'hydrure à δ $3,78$ ppm en RMN ^1H , signal large qui s'affine en découplant du bore, ce qui suggère la présence d'une liaison B–H. En RMN ^{11}B , nous observons deux signaux : un signal large déblindé à δ $37,3$ ppm et un signal fin à δ $-9,7$ ppm

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

correspondant à un noyau blindé (voir figure 7d). En revanche, les signaux des fluors ne sont pas très bien résolus : de signaux larges sont observés ce qui rend l'attribution des fluors difficile (voir figure 7c).

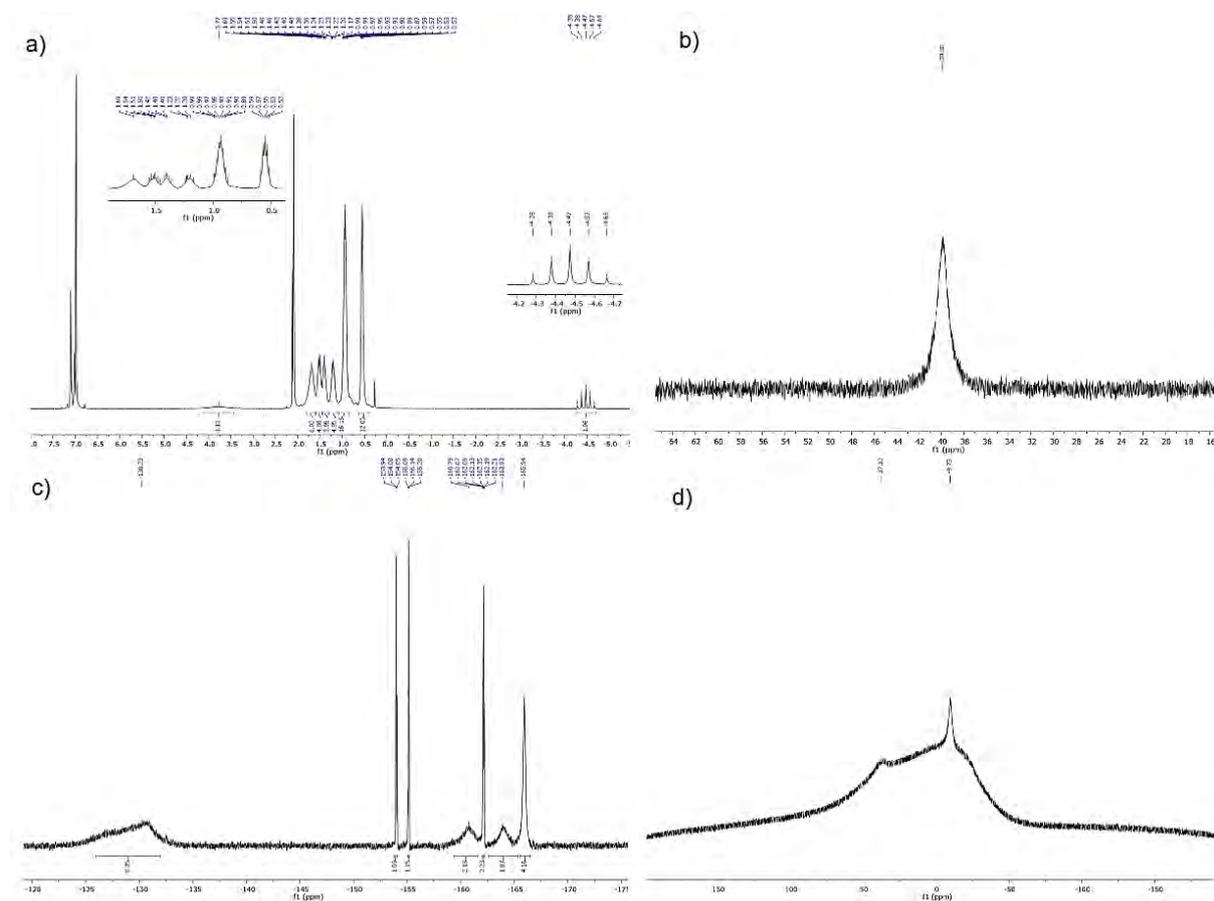


Figure 7. Spectres RMN du complexe **53** isolé (tol- d_8) : a) ^1H (400 MHz), b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz), c) ^{19}F (377 MHz), d) ^{11}B (128 MHz).

Des monocristaux jaunes du complexe **53** ont servi à faire une analyse de diffraction des rayons X nous dévoilant la structure du composé **53** (voir figure 8). Un des deux atomes de bore forme une liaison covalente avec l'azote terminal du ligand diazote ($\text{B}-\text{N} = 1,392(5) \text{ \AA}$) formant ainsi un ligand boryldiazénido. De plus, nous remarquons que nous avons bien transféré un hydruure sur le centre métallique et donc réalisé l'addition 1,3 d'une liaison $\text{B}-\text{H}$ sur un motif $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$. Le deuxième équivalent de l'hydroborane **30** forme une paire de Lewis avec l'azote terminal du ligand boryldiazénido ($\text{B}-\text{N} 1,586(6) \text{ \AA}$). L'azote terminal est hybridé sp^2 à en juger par son environnement (somme des angles autour de N_2 vaut $360,7^\circ$, voir figure 8). Le tungstène dans le complexe **53** est à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence, le ligand diazote a donc été réduit en N_2^{2-} par transfert de deux électrons du tungstène vers

N₂. Ceci explique l'élongation importante de la liaison N–N (1,378(3) Å) et le raccourcissement de la liaison W–N (1,807(2) Å) observés. La longueur de la liaison W–H (1,91(4) Å) est de l'ordre de grandeur des complexes d'hydrure de tungstène connus dans la littérature.^{114–116} Ce complexe est donc le premier exemple d'addition 1,3 d'une liaison B–H sur un motif M–N≡N, et ceci est rendu possible grâce à l'utilisation du ligand depe qui étant plus riche en électron et plus chélatant a empêché la dissociation d'une phosphine rendant le centre métallique plus riche en électrons et donc plus enclin à activer la liaison B–H permettant ainsi le transfert d'hydrure.

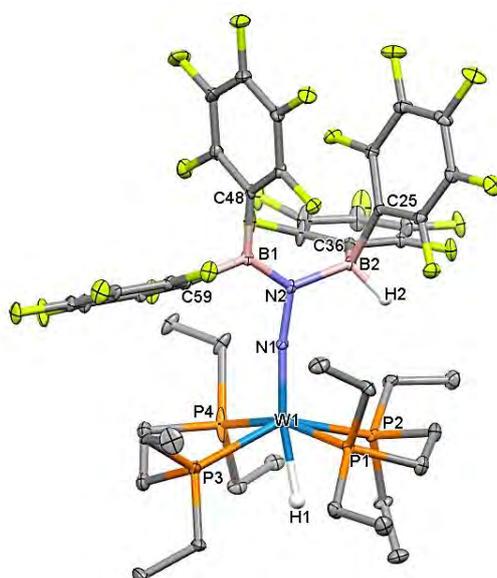


Figure 8. Structure moléculaire de **53**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de bore ou de tungstène, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1-N1 1,807(2), N1-N2 1,378(3), N2-B1 1,392(5), N2-B2 1,586(6), W1-H1 1,91(4), B2-H2 1,16(3); W1-N1-N2 171,3(2), N1-N2-B1 118,8(3), N1-N2-B2 112,0(3), B1-N2-B2 129,2(3), N2-B1-C48 124,4(3), N2-B1-C59 126,2(3), N2-B2-C25 116,2(3), N2-B2-C36 114,0(3).

Cependant, un équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** n'a pas réagi lors de la réaction, c'est pour cela que nous avons voulu réaliser la réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et deux équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30**. De façon surprenante, la solution est devenue immédiatement verte (et non rouge comme lors de la formation du complexe **53**). La RMN ³¹P{¹H} a révélé la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **54** de façon sélective sans dissociation d'un atome de phosphore : nous observons un seul signal à δ 32,5 ppm (voir schéma 17 et figure 9b).

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

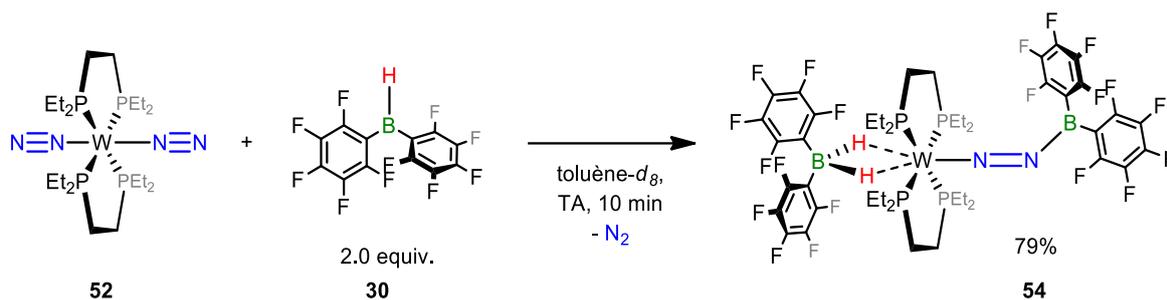


Schéma 17. Réaction entre le complexe $trans-[W(N_2)_2(depe)_2]$ (**52**) et 2 équivalents de $HB(C_6F_5)_2$ **30**.

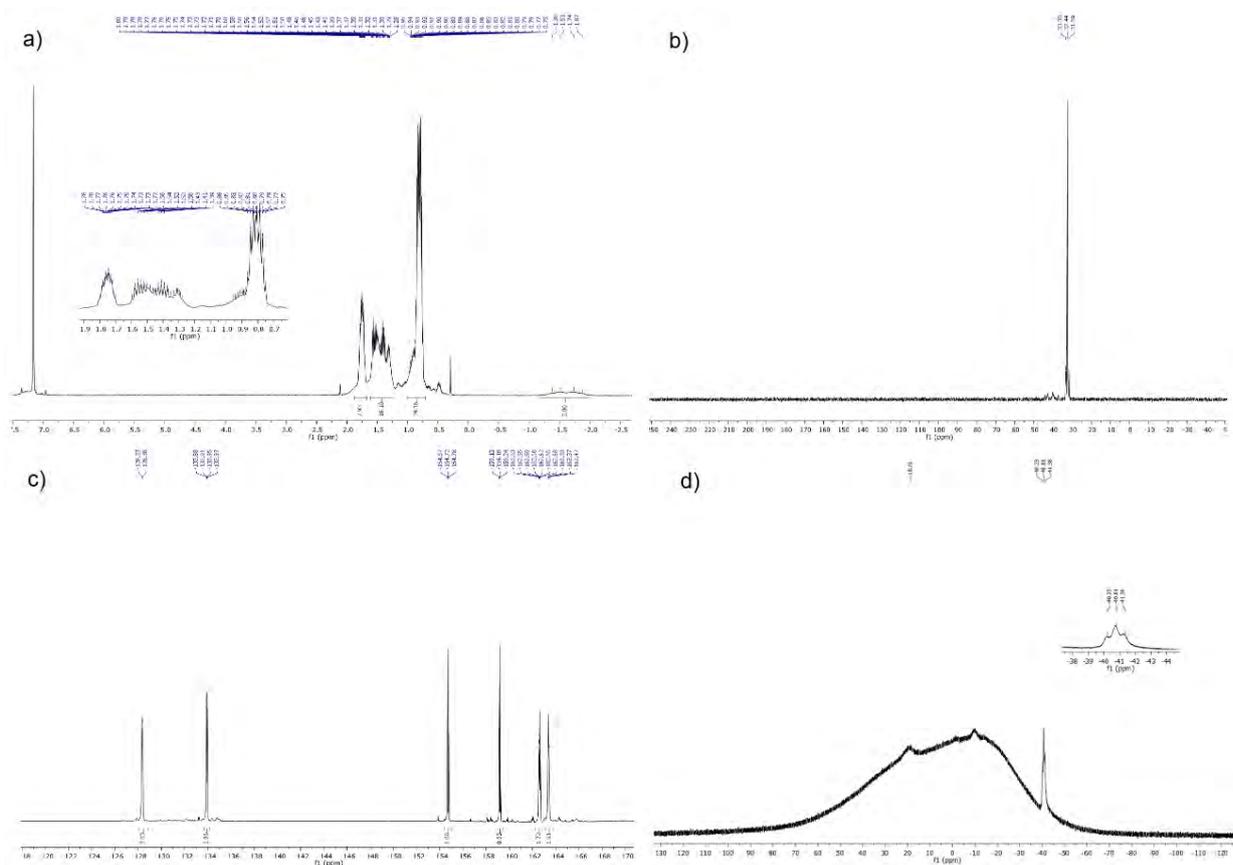


Figure 9. Spectres RMN du complexe **54** isolé ($tol-d_8$) : a) 1H (400 MHz), b) $^{31}P\{^1H\}$ (162 MHz), c) ^{19}F (377 MHz), d) ^{11}B (128 MHz).

La formation de l'anion $[H_2B(C_6F_5)_2]^-$ est observée en RMN 1H (voir figure 9a) par la présence d'un signal large dans les champs fort à $\delta -1,6$ ppm (blindage indiquant une interaction avec le centre métallique) qui s'affine lorsque nous découplons du bore mais aussi par la présence

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

en RMN ^{11}B (voir figure 9d) d'un triplet à $\delta -40,8$ ppm qui devient un singulet lorsque nous découplons du proton, indiquant un couplage du bore avec deux protons. Sur la RMN ^{19}F , nous observons six signaux correspondant aux F_{ortho} , F_{para} et F_{meta} de chacun des deux fragments $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (voir figure 9c).

De façon similaire, la réaction entre le complexe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**55**) et deux équivalents de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** a été réalisée (voir schéma 18). Nous observons sur les spectres RMN des signaux similaires aux signaux présents pour le complexe **54** ce qui suggère la formation d'un complexe analogue au complexe **54**.

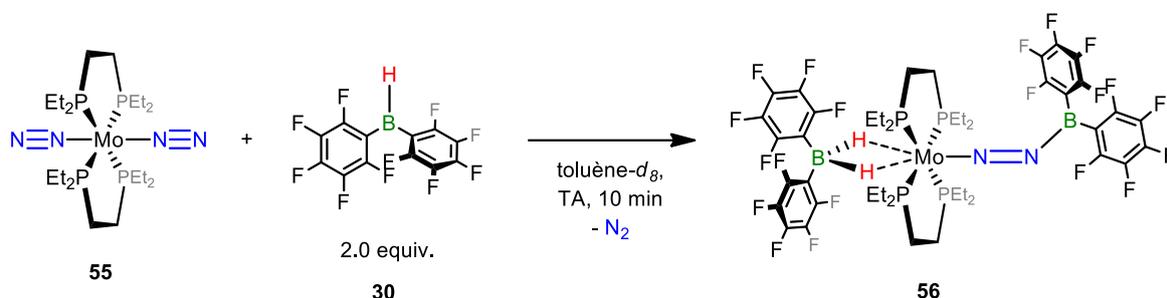


Schéma 18. Réaction entre le complexe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**55**) et 2 équivalents de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

Des monocristaux du complexe **54** ont pu être obtenus, ce qui nous a permis d'accéder à la structure du composé après analyse par diffraction des rayons X (voir figure 10). Ce que nous observons ici est que l'interaction de l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ avec le centre métallique est différente de l'interaction observée dans les complexes **46** et **49** puisque les hydrides dans ce cas sont en position *trans* par rapport au ligand boryldiazénido, et non plus sur les sites apical et équatorial, étant donné que la phosphine n'est pas dissociée.

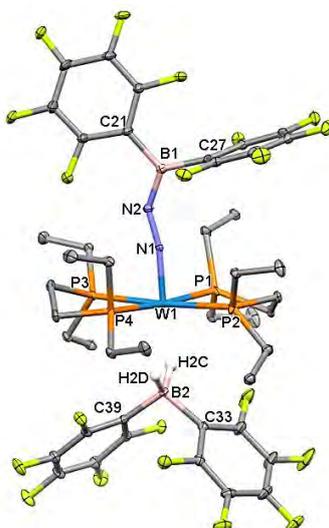


Figure 10. Structure moléculaire de **54**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de bore ou de tungstène, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1-N1 1,7889(19), N1-N2 1,256(3), N2-B1 1,368(4), W1-H2C 2,22, W1-H2D 2,36, B2-H2C 1,10(3), B2-H2D 1,17(3); W1-N1-N2 167,37(17), N1-N2-B1 143,3(2), N2-B1-C21 116,6(2), N2-B1-C27 124,4(2), C33-B2-C39 105,04(19).

La longueur de la liaison B–N (1,368(4) Å) suggère la formation d'une liaison covalente avec une forte participation de la forme résonante $W^+ \equiv N^+ - N = B^-$. Cette forme résonante proposée par Hidai pour le complexe *trans*-[W(NCS)(N=NBH₂CMe₂CHMe₂)] (**6**) (B–N = 1,374(9) Å, W–N = 1,804(4) Å et N–N = 1,262(7) Å) et le complexe *trans*-[W(OTf)(N=NB(C₈H₁₄)(dppe)₂)] (**57**) (B–N = 1,398(9) Å, W–N = 1,777(5) Å et N–N = 1,235(6) Å)⁹⁰ est aussi en accord avec la longueur relativement courte de la liaison W–N (1,7889(19) Å) et avec l'élongation de la liaison N–N (1,256(3) Å). Ceci est dû à un important effet push-pull venant d'une forte rétro-donation du tungstène vers N₂ et de l'effet électroattracteur du borane. Les faibles distances W···H sont en accord avec une interaction importante entre le centre métallique et les hydrures observée en RMN ¹H par le signal à δ –1,6 ppm (champs forts donc hydrures blindés). Le tungstène dans le complexe **54** est à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence.

Nous avons voulu par la suite examiner l'influence du borane de Piers **30** sur le transfert d'hydrures. Pour cela, nous avons d'abord synthétisé le complexe **54** (par la réaction d'un équivalent de *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) avec 2 équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30**) auquel nous avons ajouté 0,1 équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30**. Au bout de 10 minutes à TA, nous observons seulement 10% du complexe **53** mais après une nuit, nous avons convertis 94% (conversion

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

RMN) du complexe **54** en complexe **53**, qui précipite directement de la solution de toluène. Le temps de conversion est dépendant de la concentration en réactifs lors de la réaction (entre 7 h et une nuit). Un léger excès de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** semble catalyser le transfert d'hydrure : un mécanisme de cette catalyse est proposé (voir schéma 19). Tout d'abord, l'atome de bore de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** va se coordonner au doublet non liant de l'azote terminal et former ainsi une paire de Lewis. Ceci va alors déclencher la formation de la liaison $\text{W}-\text{H}$: en effet, cette coordination va avoir pour effet d'augmenter la rétro-donation du tungstène vers le ligand N_2 rendant le tungstène plus électrophile et donc plus susceptible de réagir avec un hydruure. En transférant un hydruure, l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ régénère l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

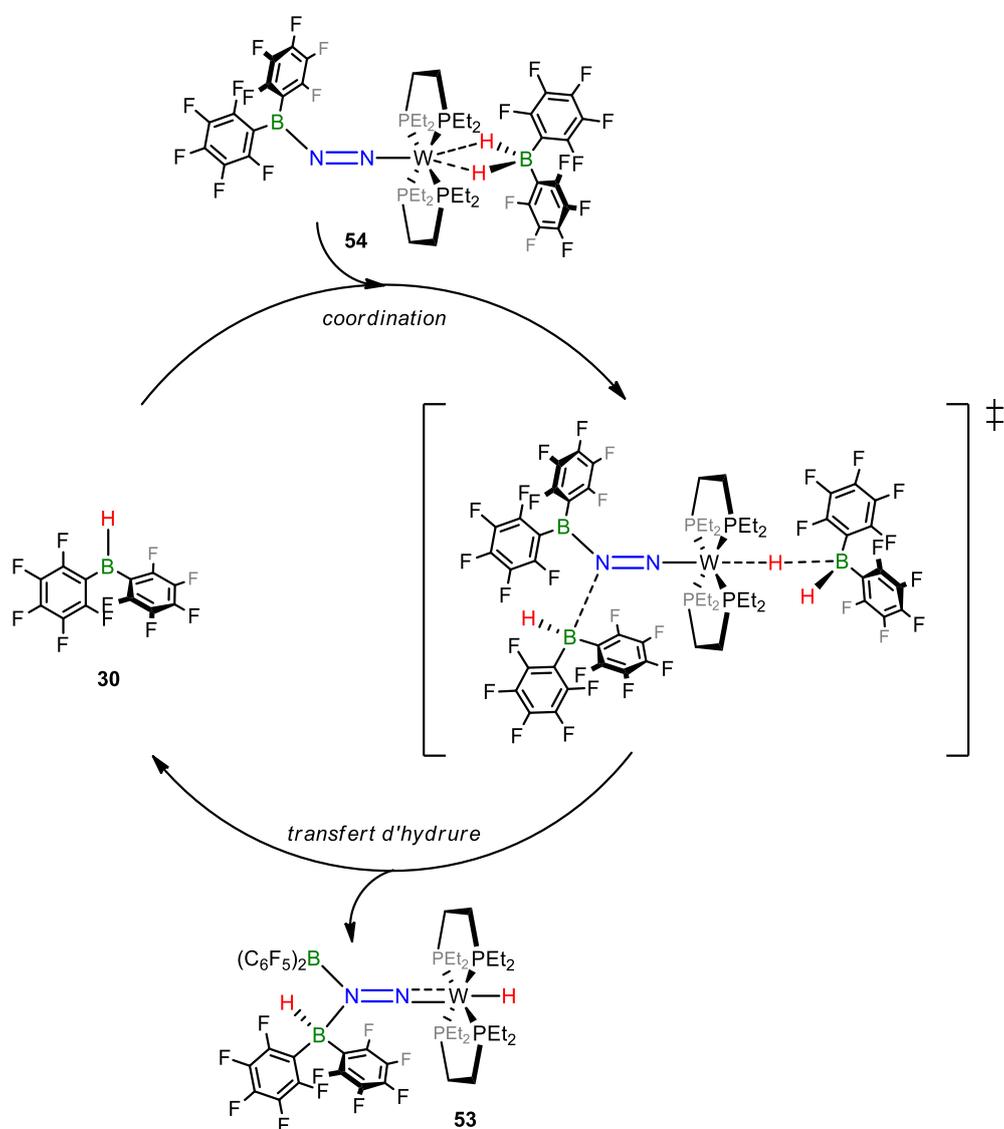


Schéma 19. Mécanisme proposé pour le transfert d'hydrure par catalyse au $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** pour la formation du complexe **53**.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

Nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**55**) et 2,2 équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30** pour voir si le transfert d'hydrure était également possible sur le molybdène. Dans ce cas cependant, nous n'avons observé qu'au plus 10% d'hydrure formé (après 23 jours à TA) mélangé à de nombreux produits de dégradation. Ainsi il semblerait que le complexe **56** soit plus instable que le complexe **54** ce qui empêche la formation de l'hydrure de molybdène. Des études théoriques pourraient s'avérer utile pour comprendre cette différence de réactivité entre ces deux complexes pourtant similaires.

La formation de l'hydrure de tungstène **53** montre que le borane de Piers **30** a un triple rôle : il agit comme un agent de borylation du diazote, comme acide de Lewis capable d'activer une liaison B–H et comme agent de transfert d'hydrure. Les deux derniers rôles sont réalisés par le deuxième équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** qui est régénéré après le transfert d'hydrure avant d'être piégé par le ligand boryldiazénido. C'est pourquoi nous nous sommes demandé si, à la place d'utiliser 2,1 équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30**, nous pouvions utiliser seulement un léger excès de HB(C₆F₅)₂ **30** afin de s'arrêter au transfert d'hydrure sans que le borane soit ensuite piégé par le ligand boryldiazénido. Ainsi, nous avons réalisé la réaction entre *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et 1,1 équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30**. Un mélange des complexes **52**, **54** et un troisième complexe **58** (RMN ³¹P{¹H} : δ = 35,6 ppm) est observé après 10 minutes à TA. Après avoir chauffé à 40 °C pendant 4h, nous avons observé la formation d'un seul complexe diamagnétique **59** (voir schéma 20).

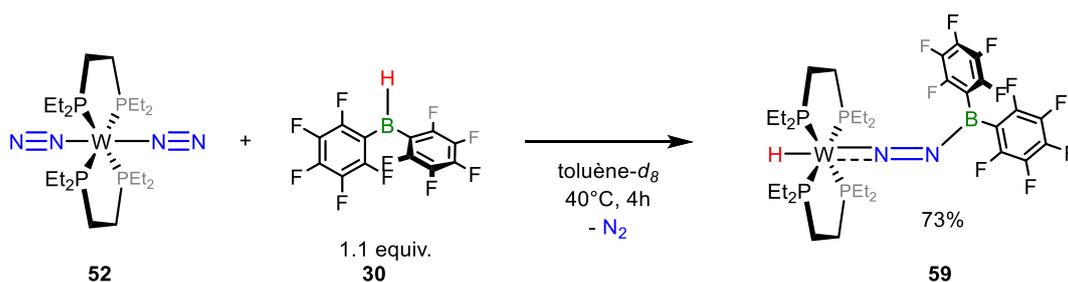


Schéma 20. Réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et 1,1 équivalents de HB(C₆F₅)₂ **30**.

En RMN ¹H, nous observons bien comme attendu un signal correspondant à la formation d'un hydrure couplant avec quatre atomes de phosphores équivalents : un quintuplet est observé à δ -2,67 ppm (*J*_{HP} = 27 Hz) qui devient un singulet en découplant du ³¹P{¹H}. La RMN ³¹P{¹H} ne montre qu'un seul signal à δ 42,9 ppm avec un couplage avec l'atome de tungstène (*J*_{WP} =

279 Hz). Les spectres RMN ^{19}F et ^{11}B sont en accord avec la formation d'un ligand boryldiazénido.

Des monocristaux ont été obtenus et l'analyse de la diffraction des rayons X sur un monocristal de **59** nous a confirmé une structure analogue au complexe **53**, la différence étant l'absence de liaison dative entre un deuxième équivalent de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** et le ligand boryldiazénido (voir figure 11). La longueur de la liaison B–N (1,370(3) Å) et la liaison W–N relativement courte (1,8072(18) Å) sont relativement proche de celles dans le complexe **53** (B–N = 1,392(5) Å, W–N 1,80(2) Å) seule la longueur de la liaison N–N (1,301(2) Å) est sensiblement plus courte (pour **53** N–N = 1,378(3) Å) dû à la présence d'un seul borane sur l'azote. La longueur de la liaison W–H est plus courte dans ce complexe que dans son analogue **53**, ce qui est en accord avec le signal d'hydrure moins blindé en RMN ^1H . Le tungstène dans le complexe **59** est à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence et c'est le deuxième exemple d'addition 1,3 d'un hydroborane sur un motif M–N \equiv N.

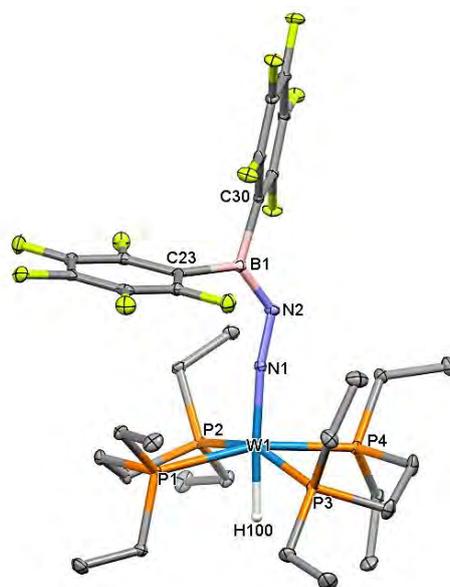


Figure 11. Structure moléculaire de **59**. Les hydrogènes, à l'exception de celui lié à un atome de tungstène, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1–N1 1,8072(18), N1–N2 1,301(2), N2–B1 1,370(3), W1–H100 1,661(9); W1–N1–N2 166,55(16), N1–N2–B1 126,6(2), N2–B1–C23 126,2(2), N2–B1–C30 119,6(2).

Nous avons remarqué la présence d'un autre complexe **58** lors de la réaction entre *trans*-[W(N $_2$) $_2$ (depe) $_2$] (**52**) et 1,1 équivalents de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à δ 35,6 ppm

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

et nous avons supposé qu'il s'agit de l'adduit entre le complexe **52** et l'hydroborane **30**. En faisant la réaction entre *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**55**) et 1,0 équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** un intermédiaire **60** similaire a été observé (voir figure 12). Afin de vérifier si cet intermédiaire était bien l'adduit supposé, nous avons analysé les spectres RMN des mélanges réactionnels de la réaction entre *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et 1,0 équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** ainsi que le spectre IR en solution (voir figure 13). En RMN ¹H, un signal correspondant à une liaison B–H est observé (δ 4,28 ppm, signal large qui s'affine en découplant du bore) et en RMN ¹¹B, nous observons un signal de bore tétracoordonné à δ –14,3 ppm ce qui semble valider la formation d'un adduit. En IR, nous remarquons deux bandes d'élongation de liaison N–N pouvant appartenir au complexe **58** ce qui suggère la présence du ligand N₂ en *trans*. Nous avons ainsi pu en déduire la structure des complexes **58** et **60** (voir schéma 21).

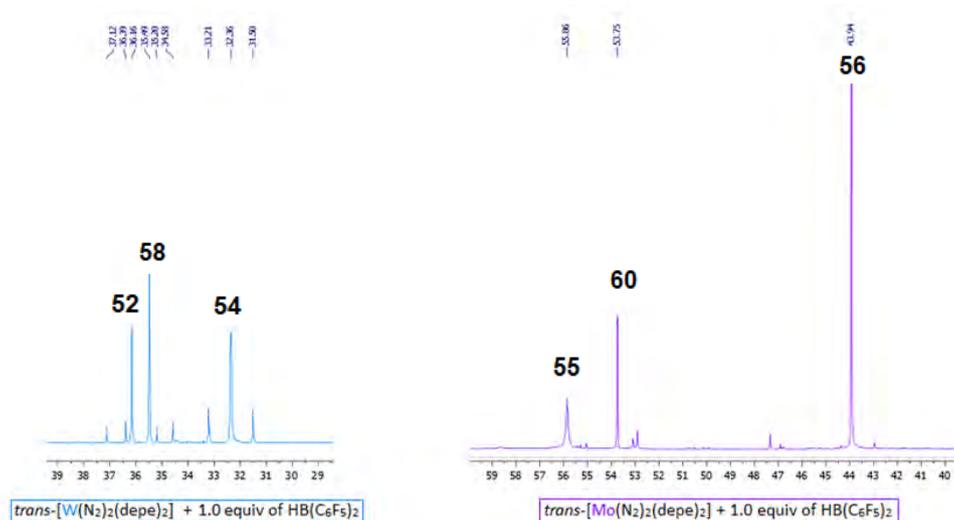


Figure 12. Spectres RMN ³¹P{¹H} de la réaction des complexes *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂] avec 1,0 équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** dans le toluène-*d*₈ (162 MHz).

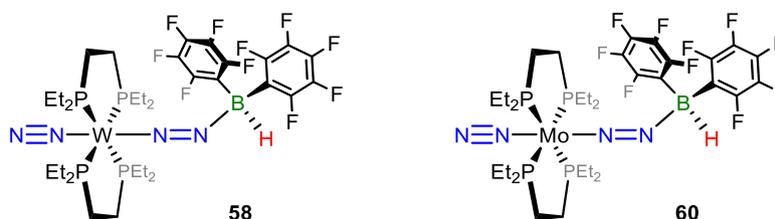


Schéma 21. Structures des complexes intermédiaires observés avec 1,0 équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30**.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

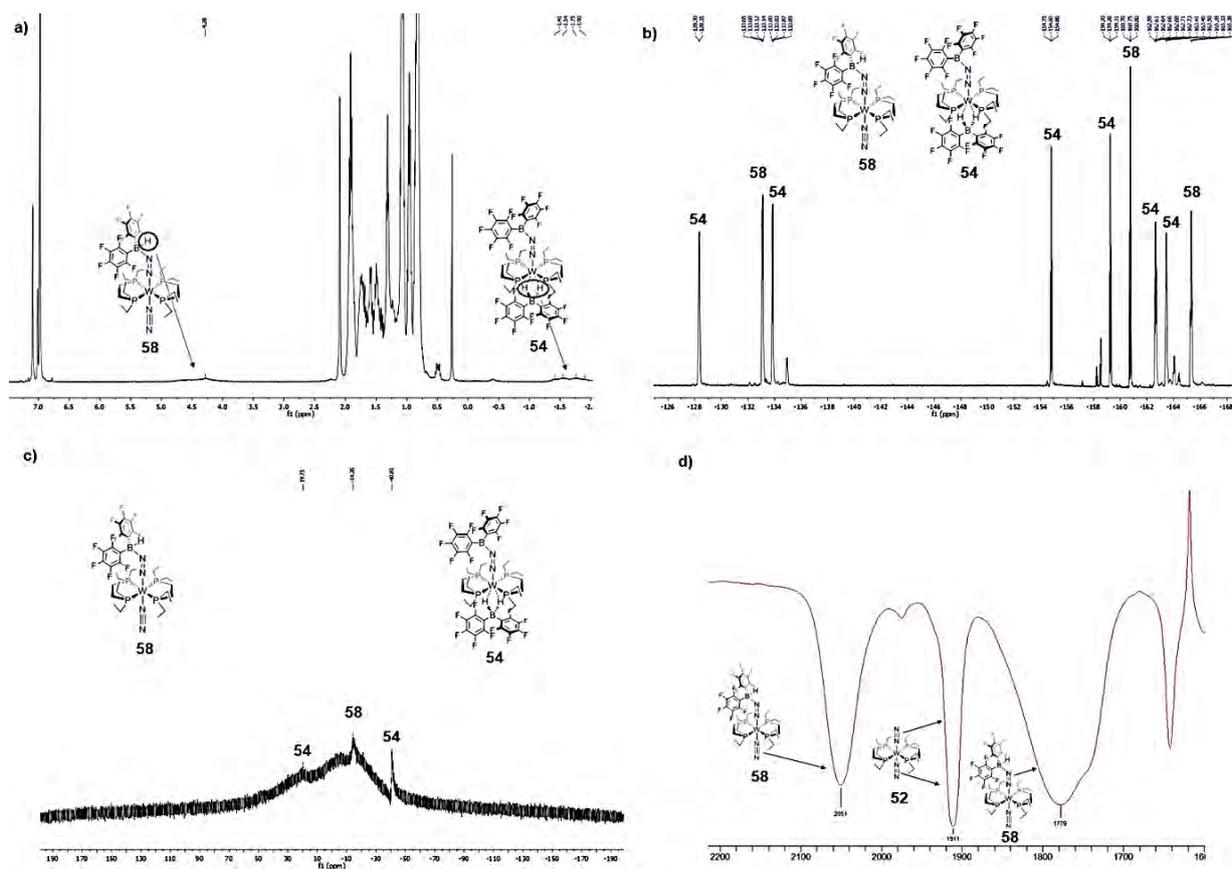


Figure 13. Spectres RMN (toluène- d_8 , ^1H : 400 MHz, ^{19}F : 377 MHz, ^{11}B : 128 MHz) et IR (transmission) permettant la mise en évidence de la formation du complexe **58**.

Le complexe **59** peut également être obtenu par un mélange équimolaire du complexe **54** et du complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) après 10 jours à TA (voir schéma 22). Le complexe **59** peut quant à lui réagir avec un équivalent de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** pour donner un mélange 1:1 de **53** et **54** après 10 minutes qui finit par être convertis entièrement en **53** après 1 h à TA. Ceci indique que la formation de la liaison W–H est réversible en présence du borane de Piers **30** observée avec des hydrures du groupe 3 (complexe dimérique d'hydrures d'Yttrium)¹¹⁷ et 4 (complexe d'hydrures de Zirconium)¹¹⁸.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

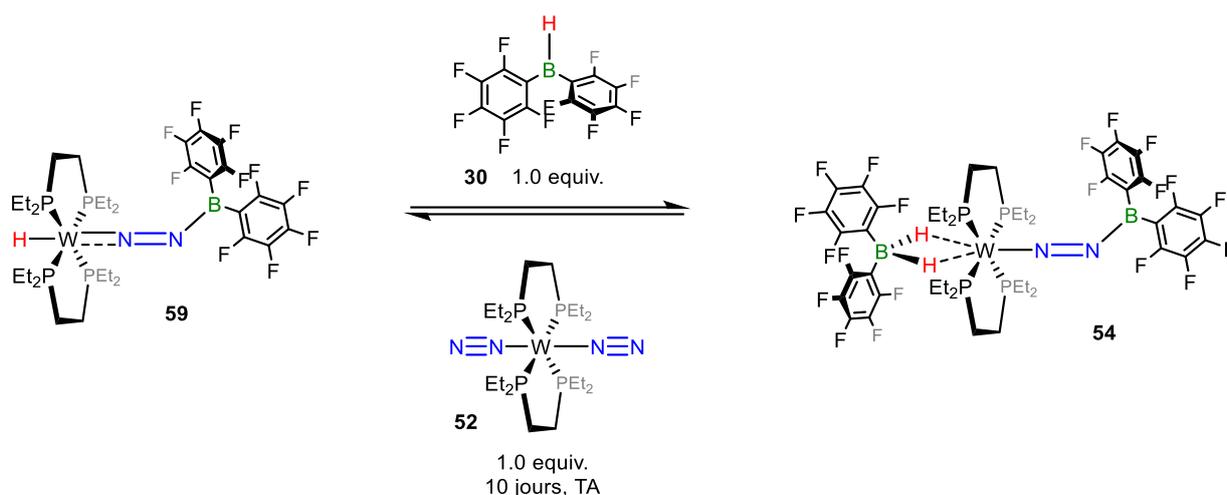


Schéma 22. Réactions additionnelles prouvant la réversibilité de la formation de la liaison W–H.

Les réactions de formation des complexes **53**, **54** et **59** ont été répétées à partir du complexe $[^{15}\text{N}_2]\text{-52}$ nous permettant de former les complexes $[^{15}\text{N}_2]\text{-53}$, $[^{15}\text{N}_2]\text{-54}$ et $[^{15}\text{N}_2]\text{-59}$. Nous avons ainsi pu effectuer la RMN ^{15}N de ces différents complexes, ce qui nous a permis de les comparer et également d'identifier la bande d'élongation de la liaison N–N (voir tableau 1). Le fait que le N_β dans le complexe **53** fasse une liaison covalente avec un motif $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ et une liaison dative avec l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** induit une forte polarisation de la liaison N–N qui se reflète dans un écart relativement important entre le déplacement chimique en RMN ^{15}N du N_α et celui du N_β , le N_β étant fortement blindé la densité électronique est donc localisée sur l'azote terminal. Cette polarisation résulte d'une forte activation de la liaison également visible par une bande d'élongation de la liaison N–N basse en IR et par une distance de liaison N–N longue.

Complexe	Déplacement chimique du N_α (ppm)	Déplacement chimique du N_β (ppm)	IR $\nu(\text{N}_2)$ (cm^{-1})	IR $\nu(^{15}\text{N}_2)$ (cm^{-1})	RX d_{NN} (Å)
52	–62,8	–51,9	1886	1830	1,1233(17)
53	–51,9	–148,4	1409	1366	1,378(3)
54	–50,8	–69,4	n.d.	n.d.	1,256(3)
59	–57,4	n.o.	1431	1411	1,301(2)

Tableau 1. Déplacement chimique des azotes en RMN et bande d'absorption en IR des complexes **52**, **53**, **54** et **59** (n.d. = non déterminé, n.o. = non observé).

6. Réactivité du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] avec d'autres hydroboranes

Pour ces tests de réactivité, nous nous sommes limités au complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) étant donné que c'est le seul complexe qui nous a permis d'obtenir une addition 1,3 sur un motif M–N≡N dans les conditions présentées ci-dessus, ainsi il est plus probable d'obtenir l'addition 1,3 d'autres hydroboranes sur ce complexe que sur les autres complexes étudiés. Nous avons donc voulu examiner la réactivité de différents hydroboranes afin de voir si l'addition 1,3 de ces composés sur le complexe **52** pouvait être catalysée par le borane HB(C₆F₅)₂. Pour ce faire, nous avons d'abord testé l'hydroboration en absence du borane de Piers **30** avant de faire l'expérience en présence de ce même borane **30** en quantité catalytique.

6.1. Réactivité avec le dicyclohexylborane, HBCy₂ **7** et le diisopinocampéylborane, HBIpc₂ **42**

Nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et un équivalent de dicyclohexylborane HBCy₂ **7** à température ambiante dans le benzène-*d*₆. L'analyse des spectres RMN a révélé qu'aucune réaction ne se produit dans ce cas puisque seuls les produits de départ sont observés. L'augmentation de la température de réaction à 60 °C pendant 1 jour et 80 °C n'a pas permis de convertir les produits de départ : quelques signaux de faible intensité (<5% en intégration RMN) ont été observés en RMN ³¹P{¹H} mais les produits de départ sont toujours observés de façon majoritaire. De même, aucune réaction n'est observée entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et un équivalent de diisopinocampéylborane HBIpc₂ **42** à température ambiante dans le benzène-*d*₆ ainsi qu'après 1 jour à 80 °C.

Ce résultat nous a poussé à vérifier si une catalyse était possible avec HB(C₆F₅)₂ **30**. Ainsi, nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et un équivalent de dicyclohexylborane HBCy₂ **7** auquel nous avons ajouté 0,1 équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** à TA dans le benzène-*d*₆. Aucune réaction n'a été observée, cependant une augmentation de la température à 50 °C pendant 1 jour a permis la conversion de 33% du complexe

trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et une consommation totale de HBCy₂ **7**. Une augmentation de la température à 60 et 70 °C n'a pas permis de convertir plus du complexe. L'analyse du spectre RMN ¹¹B a révélé la présence du composé BCy₃ **61** avec un signal large à δ 82,7 ppm. Ce borane se forme par un échange de substituants au niveau de l'atome de bore en conditions thermiques, ce que nous avons vérifié en chauffant une solution de HBCy₂ **7** à 60 °C pendant 4 h et nous avons pu observer la formation du borane BCy₃ **61** de façon concomitante avec la formation du diborane **62** (voir schéma 23a). De façon similaire, la réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et un équivalent de diisopinocampérylbore HBIpc₂ **42** auquel nous avons ajouté 0,1 équivalent de HB(C₆F₅)₂ **30** à TA dans le benzène-*d*₆ a conduit à la formation d'alpha-pinène **63**. En effet, le dimère tétraisopinocampéryldiborane se dissocie en triisopinocampéryldiborane **64** et alpha-pinène **63** en conditions thermiques, ce que nous avons vérifié en chauffant une solution de HBIpc₂ **42** à 60 °C dans du benzène-*d*₆ (voir schéma 23b). Une réactivité similaire a été observée par l'équipe de Brown en 1964 avec le borane **42** : ils ont remarqué que lors de l'hydroboration d'oléfines très encombrés, l'espèce réactive est le triisopinocampéryldiborane **64**.¹¹⁹

Dans les deux cas, la conversion n'est pas totale avec un seul équivalent du borane, cependant un signal d'hydrure est observé à δ -3,38 ppm en ¹H (quintuplet, *J*_{HP} = 30 Hz) avec **7** et à δ -3,33 ppm (quintuplet, *J*_{HP} = 30,6 Hz) avec **42** indiquant vraisemblablement qu'une addition 1,3 de la liaison B-H a été réalisée comme attendue. La conversion complète du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) en présence de 10% de HB(C₆F₅)₂ **30** a ainsi été atteinte par réaction avec 4 équivalents de HBCy₂ **7** à 60 °C en 2 h conduisant à un nouveau complexe **65** ou avec 2 équivalents de HBIpc₂ **42** à 60 °C en 15 minutes conduisant à un nouveau complexe **66** (voir schéma 23c). L'analyse du spectre RMN ³¹P{¹H} du complexe diamagnétique **65** a révélé la présence d'atomes de phosphores équivalents (δ 41,6 ppm). Le signal d'hydrure observé en RMN ¹H avec un équivalent de HBCy₂ **7** est toujours présent (δ -3,38 ppm, quintuplet, *J*_{HP} = 30 Hz). La présence d'un atome de bore tétracoordiné et lié à deux atomes d'hydrogène est également observée en RMN ¹¹B et ¹H : nous remarquons un signal large à δ 3,29 ppm en RMN ¹H qui s'affine lorsque nous découplons du bore et un triplet à δ -30,0 ppm (*J*_{BH} = 91 Hz) en RMN ¹¹B qui devient un singulet lorsque nous découplons du proton. Des spectres similaires ont été observés pour le complexe **66** à l'exception du spectre RMN ³¹P{¹H} où le signal montre une multiplicité (multiplet). Il arrive parfois (en chauffant trop longtemps et/ou avec un excès de HBIpc₂ **42**) d'observer d'autres signaux avec des multiplicités lors de cette expérience devant sans doute être des isomères dû à la stéréochimie des groupements Ipc.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

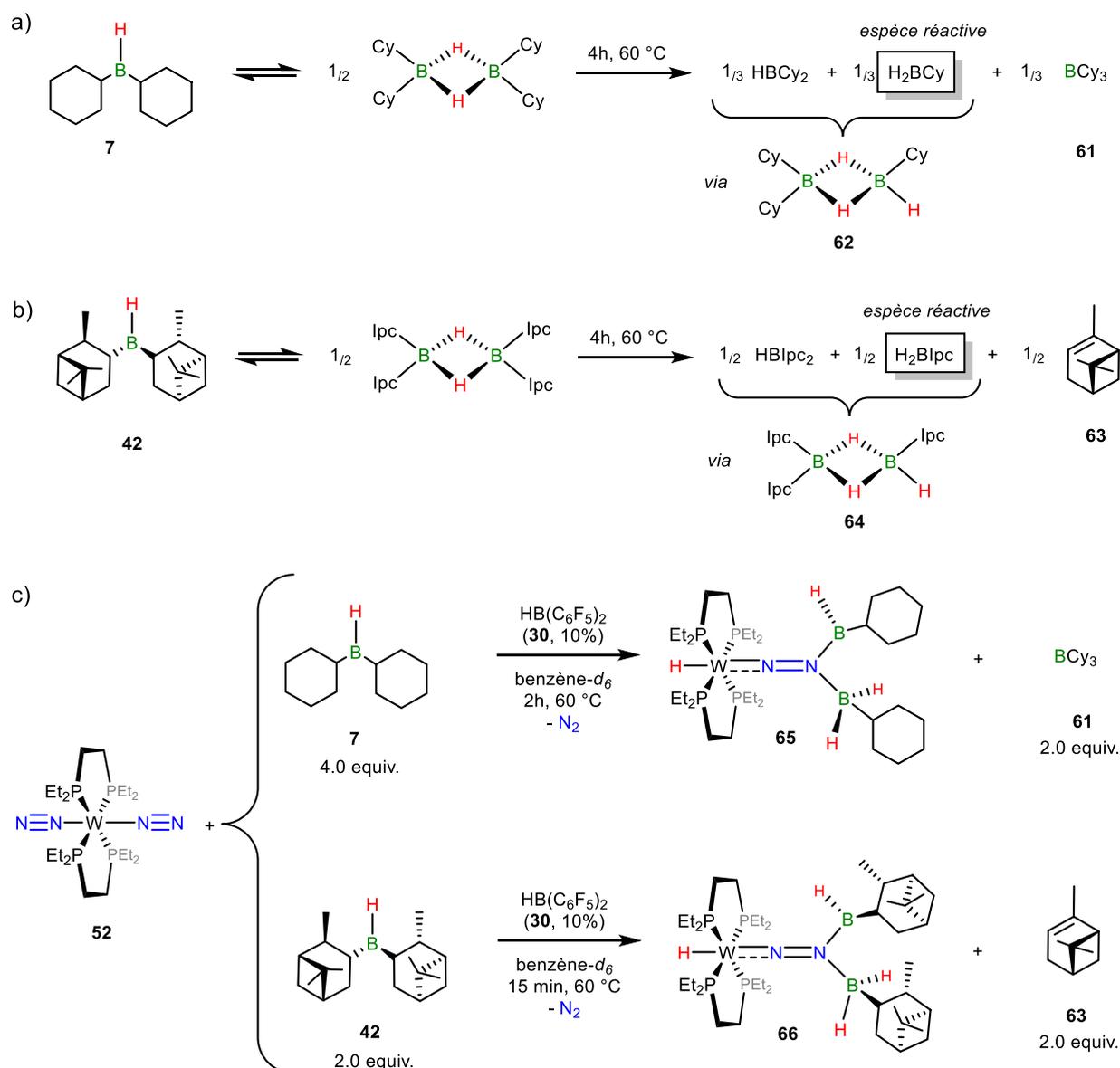


Schéma 23. a) Formation de l'espèce réactive **62**, b) Formation de l'espèce réactive **64**, c) Réaction du complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) en présence de HB(C₆F₅)₂ **30** avec HBCy₂ **7** ou HBIpc₂ **42**.

Des monocristaux ont été obtenus avec un rendement de 76% pour le complexe **65** et l'analyse de la diffraction des rayons X sur un monocristal de **65** nous a confirmé la réalisation d'une addition 1,3 de la liaison B–H sur le motif M–N≡N du complexe **52** (voir figure 14). L'azote terminal est hybridé sp² à en juger par son environnement (somme des angles autour de N₂ vaut 359,9°, voir figure 14). Comme observée en RMN, la présence d'un atome de bore tétra-coordonné à l'azote terminal est mise en évidence, formant une paire de Lewis (longueur

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

de la liaison B–N de 1,617(6) Å). Un deuxième groupement boryl dont la résonance en RMN ^{11}B n'a pas été observée et lié de façon covalente à l'unité N_2 (longueur de la liaison B–N de 1,405(6) Å) est également observé. De façon surprenante, un seul groupement cyclohexyle est observé sur les atomes de bore, ce qui suggère que l'espèce réactive ici est le monoalkylborane H_2BCy . La liaison W–N est relativement courte (1,784(6) Å) et l'élongation de la liaison N–N est importante (1,382(8) Å), ces valeurs étant comparables à celles observées pour le complexe **53** (B–N = 1,392(5) Å, N–N = 1,378(3) Å, W–N = 1,807(2) Å). Le tungstène dans le complexe **65** est à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence.

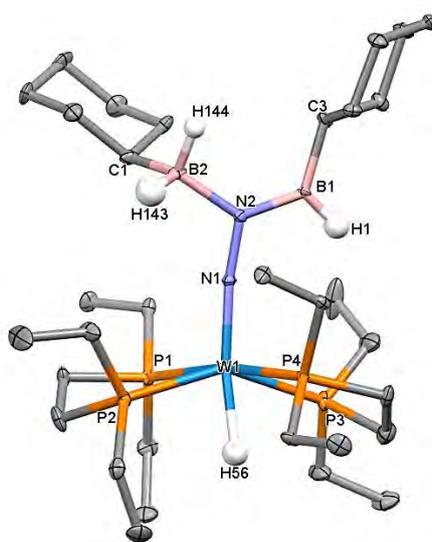


Figure 14. Structure moléculaire de **65**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de bore ou de tungstène, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1-N1 1,784(6), N1-N2 1,382(8), N2-B1 1,405(6), N2-B2 1,617(6), W1-H156 1,789(3); W1-N1-N2 170,3(3), N1-N2-B1 117,6(3), N1-N2-B2 115,9(3), B2-N2-B1 126,4(3), N2-B1-C3 123,6(4), N2-B2-C1 112,1(3).

Aucun cristal n'a pu être obtenu pour le composé **66**, cependant les spectres RMN étant similaires aux spectres RMN du complexe **65**, nous avons supposé qu'un composé semblable **66** est obtenu, avec le monoalkylborane H_2Blpc comme espèce réactive dans ce cas (voir schéma 23c).

Un léger excès de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** semble catalyser le transfert d'hydrure : un mécanisme général de cette catalyse est proposé (voir schéma 24). Tout d'abord, l'atome de bore de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** va se coordonner au doublet non liant de l'azote terminal et former ainsi une paire

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

de Lewis. Puis, l'un des deux atomes de bore du diborane **62** ou **64** vient se coordiner à son tour à l'atome d'azote reformant du HBR_2 ($\text{R} = \text{Cy}$ ou lpc) pouvant être transformé à nouveau en diborane **62** ou **64**. S'en suit un transfert d'hydrure entre les deux bores coordonnés à l'azote terminal formant un ligand boryldiazénido ainsi qu'un anion bishydridoborate en interaction avec le centre métallique. Un autre bore venant du diborane **62** ou **64** vient se coordiner à son tour provoquant la formation de la liaison W-H : en effet, cette coordination va avoir pour effet d'augmenter la rétro-donation du tungstène vers le ligand N_2 rendant le tungstène plus électrophile et donc plus susceptible de réagir avec un donneur d'hydrure. En transférant un hydrure, l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ régénère l'hydroborane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

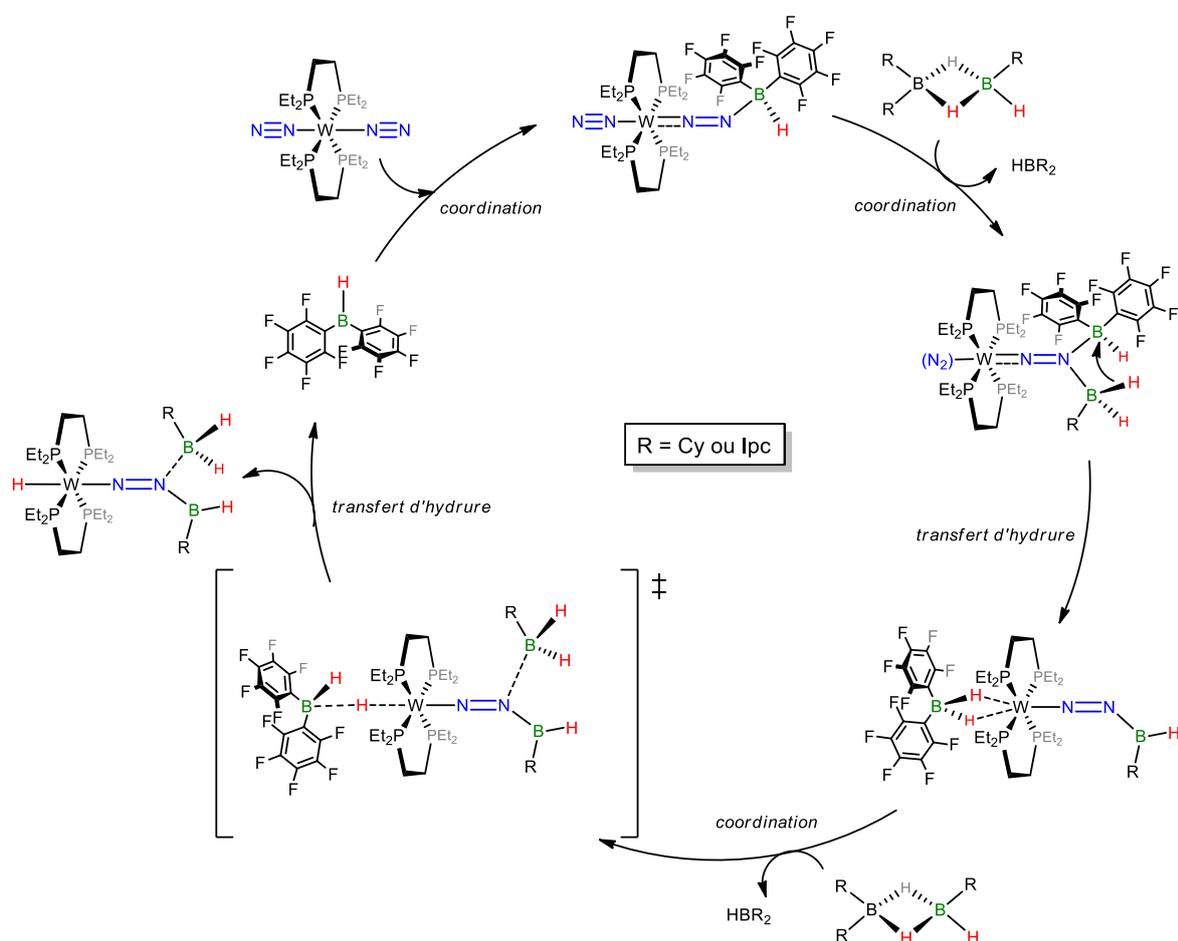


Schéma 24. Mécanisme possible pour la formation des complexes **65** et **66** catalysée par $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

6.2. Réactivité avec le 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-BBN **8**

Nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] **52** et un équivalent de 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-BBN **8** à température ambiante dans le benzène-*d*₆. L'analyse des spectres RMN a révélé qu'aucune réaction ne se produit entre les deux réactifs, même après un chauffage à 80 °C pendant 2 jours (seuls les produits de départ sont observés). Ainsi, nous avons relancé la réaction entre un équivalent de **52** et un équivalent de **8** en présence de 10% de HB(C₆F₅)₂ **30**. Après plusieurs jours à 60 °C, deux nouveaux signaux sont observés (en plus du complexe **52**) en RMN ³¹P{¹H} à δ 45,0 et 40,7 ppm pouvant correspondre aux deux signaux d'hydrures observés à δ -3,33 et -4,10 ppm (quintuplet, *J*_{HP} = 26,3 et 34,1 Hz respectivement) en RMN ¹H. Un chauffage prolongé de la solution n'a pas permis d'obtenir une conversion totale et de nombreux composés sont observés (au moins cinq produits observés en RMN ³¹P{¹H}). Cependant, après 14 jours à 70 °C, le signal à 45,0 ppm en RMN ³¹P{¹H} est majoritaire (~70-80%) avec l'hydrure correspondant qui apparaît en RMN ¹H à -3,33 ppm (quintuplet, *J*_{HP} = 26,3 Hz). Ces signaux peuvent sans doute être attribués au complexe diamagnétique **67** résultant d'addition 1,3 de la liaison B-H du 9-BBN **8** sur le complexe **52** (voir schéma 25).

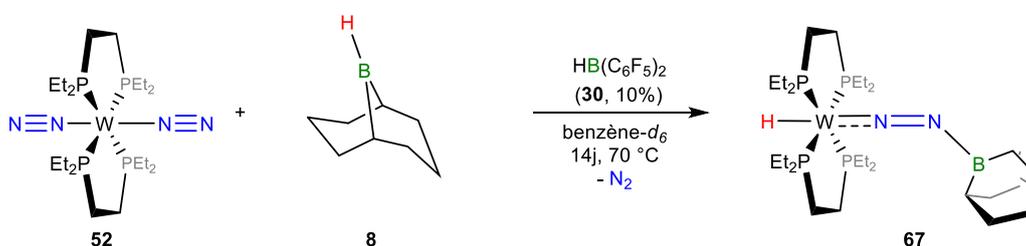


Schéma 25. Réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et les hydroboranes 9-BBN **8** et HB(C₆F₅)₂ **30**.

De petits cristaux ont réussi à être obtenus après plusieurs mois et après analyse de ces cristaux par diffraction des rayons X, la structure obtenue n'est pas exactement la structure attendue (voir figure 15). En effet, ici une addition 1,3 de la liaison B-H du 9-BBN est bien observée cependant la formation d'une liaison N-H ainsi que la présence de l'anion [H₂B(C₆F₅)₂]⁻ est également mise en évidence. Ce produit n'est pas celui observé dans le brut réactionnel. D'autres essais de cristallisation se sont révélés infructueux par obtention de polycristaux. Des nouveaux cristaux ont été récemment obtenus et sont en attente d'être analysés par diffraction des rayons X prochainement.

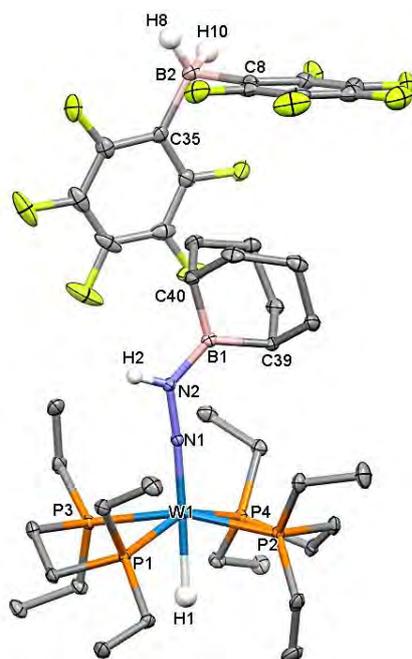


Figure 15. Structure moléculaire de **68**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de bore ou de tungstène, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1-N1 1,786(2), N1-N2 1,367(3), N2-B1 1,402(4), N2-H2 0,874(18), W1-H1 2,024; W1-N1-N2 175,2(2), N1-N2-B1 126,5(3), N1-N2-H2 115,9(12), H2-N2-B1 117,3(12), N2-B1-C39 126,6(3), N2-B1-C40 120,9(3).

N'ayant pas assez de cristaux du complexe **68** pour faire une analyse par spectroscopie RMN, nous avons analysé la solution contenant les cristaux. Nous avons ainsi observé les signaux observés avant cristallisation (le complexe **52** plus le complexe **67** en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) mais également la présence d'un autre complexe dont le signal en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ est observé à 43,25 ppm. Ce complexe possède un hydrure (quintuplet à -3,01 ppm en RMN ^1H) ainsi qu'un signal à 3,97 ppm pouvant correspondre au proton du groupement N-H du complexe **68**.

Ici, la catalyse avec le borane de Piers **30** ne semble pas être aussi efficace. Cela peut s'expliquer par le fait qu'ici, aucun réarrangement du borane en monoalkylborane est observé. De plus, lors de la réaction, nous avons observé la présence d'un signal intégrant pour 10% (quantité de catalyseur introduite) en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ avec un signal d'hydrure correspondant en RMN ^1H . Nous avons donc pensé que **30** se coordine probablement à l'azote terminal, dans le complexe **67**, l'empêchant ainsi de catalyser la réaction. Pour vérifier cette hypothèse, la réaction stœchiométrique entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**), le 9-BBN **8** et le

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

borane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** a été réalisée. Après 4 h à 60 °C, l'analyse des spectres RMN nous a révélé la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **69**, déjà observé lors de la réaction avec 10% de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** (voir schéma 26). En effet, un signal est observé en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à δ 40,7 ppm et le spectre RMN ^1H a révélé un signal d'hydrure à δ -4,10 ppm (quintuplet, $J_{\text{HP}} = 34,1$ Hz) comme observé précédemment. Les spectres RMN ^{11}B et ^{19}F suggèrent la formation d'un adduit entre l'azote terminal et $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** : un signal fin à δ -11,4 ppm en RMN ^{11}B et des signaux de fluors semblables à ceux correspondant au complexe (**53**) sont observés.

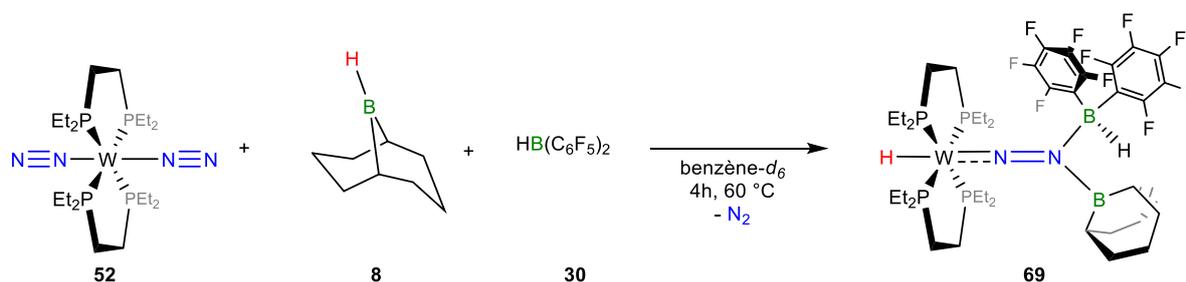


Schéma 26. Réaction entre le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) et les hydroboranes 9-BBN **8** et $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**.

Des monocristaux ont été obtenus avec un rendement de 70% et l'analyse de la diffraction des rayons X sur un monocristal de **69** nous a confirmé la réalisation d'une addition 1,3 sur le motif $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$ conduisant au complexe **69** (voir figure 16). Comme observé en RMN, la présence d'un bore tétracoordonné à l'azote terminal est mise en évidence, formant une paire de Lewis (longueur de la liaison $\text{B}-\text{N}$ de 1,563(10) Å), cependant nous observons également un deuxième borane non observé en RMN formant un ligand boryldiazénido (longueur de la liaison $\text{B}-\text{N}$ de 1,408(11) Å). L'azote terminal est hybridé sp^2 à en juger son environnement (somme des angles autour de N_2 vaut 360,0°, voir figure 15) La liaison $\text{W}-\text{N}$ est relativement courte (1,784(6) Å) et l'élongation de la liaison $\text{N}-\text{N}$ est importante (1,382(8) Å), valeurs semblables aux longueurs de liaison observées pour le complexe **53** ($\text{B}-\text{N} = 1,392(5)$ Å, $\text{N}-\text{N} = 1,378(3)$ Å, $\text{W}-\text{N} = 1,807(2)$ Å). Le tungstène dans le complexe **69** est à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence.

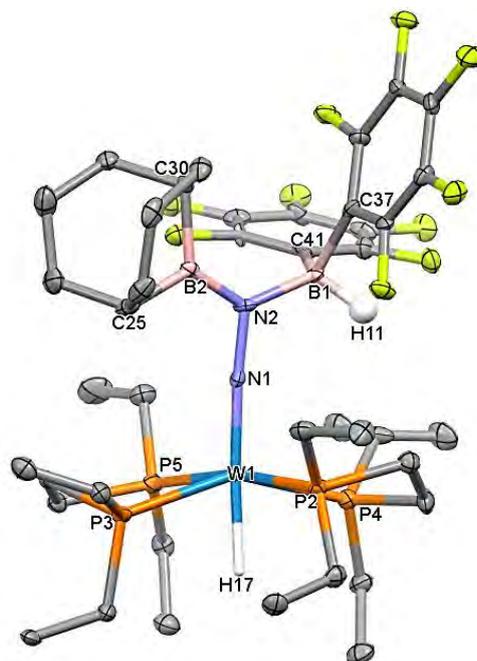


Figure 16. Structure moléculaire de **69**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de bore ou de tungstène, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1-N1 1,784(6), N1-N2 1,382(8), N2-B1 1,563(10), N2-B2 1,408(11), W1-H17 1,815; W1-N1-N2 175,2(5), N1-N2-B1 113,6(6), N1-N2-B2 117,1(6), B2-N2-B1 129,3(6), N2-B1-H11 115,8, N2-B1-C37 113,8(6), N2-B1-C41 113,5(7), N2-B2-C25 125,3(7), N2-B2-C30 124,8(7).

A la vue de ce composé **69**, le complexe **68** semble résulter de la rupture homolytique du H₂ par le complexe **69**, cependant nous n'avons jamais introduit de dihydrogène dans la solution ce qui veut dire que du H₂ serait produit *in-situ*. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait réagir le complexe **69** avec H₂ dans le toluène-*d*₈. Ne voyant pas de réactivité à TA, nous avons augmenté la température à 80 °C et après un jour un nouveau signal d'hydrure apparaît à -4,47 ppm (quintuplet, $J_{HP} = 30,8$ Hz). Cependant, la réaction est assez lente même à cette température et la réaction n'étant pas encore complète, nous ne pouvons affirmer si nous formons le complexe **68** ou non (puisque ce composé n'avait pas pu être caractérisé par manque de matière). Le test est toujours en cours et nous espérons pouvoir atteindre une conversion totale afin de pouvoir identifier le nouveau composé et vérifier s'il s'agit du complexe **68**.

6.3. Réactivité avec le catecholborane, HBcat **70**

Nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et un équivalent de catecholborane, HBcat, **70** à température ambiante dans le benzène-*d*₆ (voir schéma 27). L'analyse des spectres RMN a révélé que dans ce cas de la réactivité est observée. En effet, nous avons observé la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **71** à δ 43,8 ppm en RMN ³¹P{¹H} avec un signal d'hydrure correspondant à δ -3,6 ppm en RMN ¹H après quelques minutes de réaction à TA. Cependant, la réaction étant lente, la température de réaction a été augmentée à 60 °C et nous avons observé une conversion quasi-totale après trois jours (conversion > 90% en RMN ³¹P{¹H}). Comparé aux précédentes réactions présentées, l'hydroborane **30** n'est pas requis pour obtenir l'addition 1,3 désirée mais nous avons voulu voir si l'addition d'une quantité catalytique de **30** pouvait conduire au même produit plus rapidement. Ainsi, nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**), un équivalent de HBcat **69** et 10% de **30** à TA dans le benzène-*d*₆. Les spectres RMN ont révélé que la réaction en présence de HB(C₆F₅)₂ **30** était deux fois plus lente que sans **30**. Ceci peut être dû à une interaction délétère entre les deux hydroboranes.

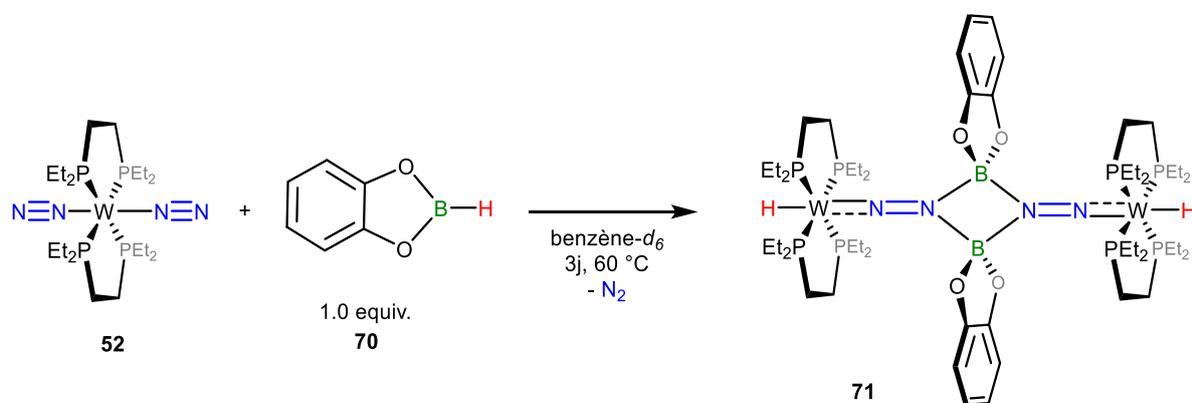


Schéma 27. Réaction entre le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) et le HBcat **70**.

Des monocristaux ont été obtenus avec un rendement de 33% (45% en isolant une poudre). En RMN ³¹P{¹H}, un seul signal à δ 43,8 ppm (J_{WP} = 286 Hz) est observé indiquant que les phosphines sont équivalentes. Le signal d'hydrure observé avant est toujours présent et couple avec les quatre phosphines (δ -3,6 ppm, quintuplet, J_{HP} = 29,2 Hz). Le signal du bore est moins blindé que dans les autres réactions puisqu'un singulet à δ 5,4 ppm en RMN ¹¹B est observé.

L'analyse de la diffraction des rayons X sur un monocristal de **71** nous a confirmé la réalisation d'une addition 1,3 de la liaison B–H sur le motif M–N≡N du complexe **52** (voir figure 17). La structure met en évidence la formation un dimère où deux motifs de catecholboranes sont liés à deux ligands N₂ formant un cycle à quatre atomes. L'azote terminale est hybridé sp² à en juger son environnement (somme des angles autour de N2 vaut 359,1°, voir figure 17). La liaison W–N est relativement courte (1,807(3) Å) et similaire à celle observée pour les complexes **53**, **65** et **69** mais l'élongation de la liaison N–N est cependant moins importante (1,295(4) Å). Une autre différence est observée au niveau de la liaison entre les bores et les azotes qui, dans le cas de **71**, ressemble plutôt à des liaisons datives (N2-B1 1,535(5) et N2-B1' 1,544(5) Å) alors que dans le cas de **65** et **69**, une liaison est dative et une liaison est covalente. Ces différences s'expliquent par le positionnement des boranes par rapport aux ligands N₂ puisqu'ici l'orbitale vacante du bore ne peut participer à la forme de résonance W⁺≡N⁺–N=B⁻ car le recouvrement ne serait pas optimal. Le tungstène dans le complexe **71** est à l'état d'oxydation +II avec 18 électrons de valence.

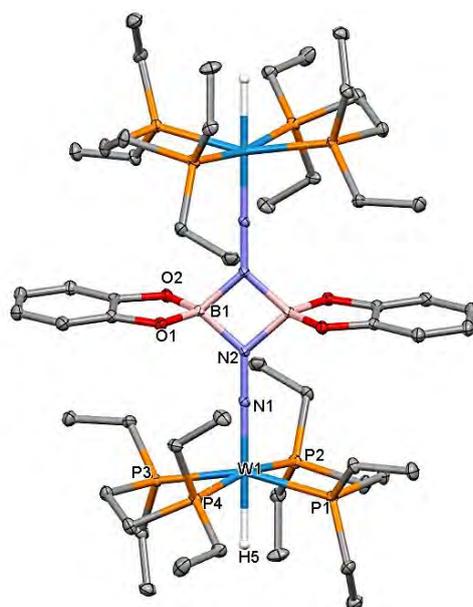


Figure 17. Structure moléculaire de **71**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de tungstène, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W1-N1 1,807(3), N1-N2 1,295(4), N2-B1 1,535(5), N2-B1' 1,544(5), W1-H5 1,86(4); W1-N1-N2 178,6(3), N1-N2-B1 132,0(3), N1-N2-B1' 133,0(3), B1-N2-B1' 94,1(3).

6.4. Réactivité avec le pinacolborane, HBpin **20** et le dimésitylborane, HBMe₂ **43**

Nous avons voulu examiner la réactivité du pinacolborane, HBpin, **20** sur le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**). En raison des similarités existantes entre le catecholborane et le pinacolborane, nous pourrions nous attendre à ce que le HBpin **20** ait une réactivité similaire au HBcat **68**. Cependant, aucun signal pouvant correspondre à un hydrure n'a pu être observé dans ce cas. La formation d'un nouveau produit majoritaire est observée, cependant l'analyse des spectres RMN ne nous a pas permis sa caractérisation. Il en va de même pour la réaction entre le dimésitylborane HBMe₂ et le complexe *trans*-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**) qui n'aboutit pas à la formation d'un hydrure. Le produit majoritaire formé dans ce cas n'a également pas pu être caractérisé. Les tentatives de cristallisation réalisées pour ces deux réactions se sont révélées infructueuses.

7. Étude de la réactivité de complexes cationiques avec le dihydrogène

7.1. Réactivité du complexe **54** avec le dihydrogène

Dans le chapitre I, nous avons vu que les adduits $[M(L)_2(N_2)_nB(C_6F_5)_3]$ (où $L = dppe$, $n = 1$ ou $L = depe$, $n = 2$) permettent la rupture du dihydrogène. De la même façon, nous avons voulu ici explorer la possibilité d'activer le dihydrogène avec le complexe **54**. En effet, dans le complexe **54** le centre métallique est en interaction avec $[H_2B(C_6F_5)_2]^-$ d'une façon similaire à l'interaction que pourrait avoir ce complexe avec le dihydrogène ainsi il est possible d'imaginer une réaction entre le centre métallique et le dihydrogène.

Nous avons donc réalisé la réaction entre un équivalent du complexe **54** généré *in-situ* et 2 bar de dihydrogène dans le benzène- d_6 . Le mélange passe rapidement du vert au rouge et une huile se forme après quelques heures. L'analyse des spectres RMN nous a permis d'observer la formation d'un nouveau composé majoritaire **72**. Ce composé n'a jamais pu être isolé autrement que sous forme d'huile et donc aucune caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal n'a pu être réalisée afin d'obtenir sa structure. Une analyse poussée par spectroscopie RMN a été réalisée afin de résoudre ce problème.

A partir de la réaction entre le complexe **54** et H_2 , nous avons pu obtenir les informations suivantes :

- La formation de l'anion $[H_2B(C_6F_5)_2]^-$ est observée en RMN 1H (multiplet large à 2,7 ppm qui s'affine en découplant du bore), en RMN ^{11}B (triplet à -30,2 ppm qui devient un singulet en découplant du proton) et en RMN ^{19}F (-131,39 ppm pour les fluors en position *ortho*, -165,11 ppm pour les fluors en position *para* et -166,86 ppm pour les fluors en position *méta*).
- La formation d'un nouveau complexe **72** est observée. En RMN $^{31}P\{^1H\}$, trois signaux sont observés à 48,76 ppm (t, $J = 18,7$ Hz, 1P), 46,37 ppm (dd, $J = 23,0$ et 18,6 Hz, 2P) et 5,69 ppm (t, $J = 22,8$ Hz, 1P). Avec les constantes de couplage ainsi qu'avec un spectre COSY ^{31}P - ^{31}P , nous remarquons que le signal à 46,42 ppm couple avec les deux autres mais ces derniers ne couplent pas entre eux. Une RMN 2D ^{31}P - ^{183}W a été effectuée et nous a permis de voir que tous les phosphores sont couplés au tungstène cependant l'atome de phosphore dont le signal est blindé couple de façon moins

importante, ce qui signifie que la liaison W–P doit être plus grande. L'analyse du spectre RMN ^1H a révélé la présence d'un signal à 2,31 ppm (ddd) qui intègre pour 2 protons. Les deux atomes d'hydrogène associés à ce signal couplent avec les différentes phosphines (observé par un changement de multiplicité du signal en découplant de façon sélective par rapport à un signal de phosphore) mais ce couplage est moins important avec le phosphore dont le signal est à 5,69 ppm (~27 Hz contre 45-50 Hz). Ceci est logique si les hydrogènes sont liés au tungstène étant donné que le phosphore à 5,69 ppm est moins lié au tungstène que les autres, le couplage de ce phosphore sera moins important avec ces hydrogènes. Nous avons vérifié que nous avons bien affaire à des hydrures en découplant des phosphores le signal à 2,31 ppm, ce qui a conduit à un singulet avec deux petits satellites qui disparaissent en découplant également du tungstène, ce qui suggèrent que les hydrogènes sont sur le métal. De plus, nous avons mesuré le temps de relaxation $T_1^{298\text{K}}$ (600MHz) des atomes d'hydrogènes correspondant au signal à 2,31 ppm et nous avons obtenu une valeur de 890 ms, ce qui peut correspondre à des hydrures classiques, cependant il faudrait faire d'autres mesures à plusieurs températures afin de trouver le $T_{1\text{min}}^{298\text{K}}$ (M(H) : 350 ms < T_1 < 2000 ms, M(H₂) : 350 ms > T_1 , M = métal).¹²⁰

A partir de la réaction entre le complexe [^{15}N]-**54** et H₂, nous avons pu obtenir les informations suivantes :

- Deux signaux sont observés en RMN ^{15}N : un signal à -48,8 ppm (ddd) qui couple avec les hydrures à 2,31 ppm qui correspond donc à un azote en position *alpha* du tungstène et un multiplet à -89,1 ppm qui correspond à un azote en position *beta*.
- Le signal des hydrures à 2,31 ppm est légèrement dédoublé ($J = 2$ Hz) ce qui montre une faible influence des atomes d'azote sur les hydrures (en position *cis*).
- Un couplage plus important est observé entre un atome d'azote et le phosphore blindé (~20 Hz) qu'avec les autres phosphores (~5-6 Hz), ce qui semble indiquer que le phosphore blindé est en position *trans* du ligand diazote.

A partir de la réaction entre le complexe **54** et D₂, nous avons pu obtenir les informations suivantes :

- Un signal à 2,37 ppm est observé en RMN ^2D et le signal d'hydrures n'est pas observé en RMN ^1H , ce qui signifie que les hydrures proviennent bien du dihydrogène.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

- Un échange H/D est observé pendant la nuit : le triplet à $-30,2$ ppm en ^{11}B correspondant à l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ devient un singulet et en RMN ^1H , le signal d'hydrure apparaît de façon concomitante avec la disparition du signal de l'anion à $2,7$ ppm. Ces hydrures ont donc un caractère acide.

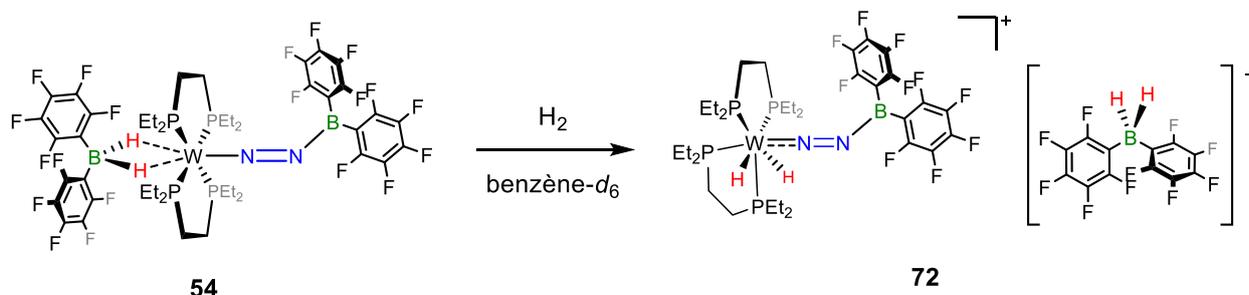


Schéma 28. Réaction du complexe **54** avec le dihydrogène.

A partir de ces informations, nous avons ainsi pu en déduire la structure du composé **72** formé majoritairement (voir schéma 28).

Le dihydrogène a donc été activé de façon similaire à ce que nous avons pu observer dans le chapitre I lors de la réaction des adduits $[\text{W}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ et $[\text{M}(\text{depe})_2(\text{N}_2)_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ avec le dihydrogène, la différence principale étant ici que le complexe **72** est cationique, et que l'addition oxydante de H_2 sur le centre métallique augmente son état d'oxydation de +2 à +4.

7.2. Essai d'abstraction de l'hydrure de tungstène pour la synthèse d'un nouveau complexe cationique

Nous venons de voir que le complexe **54** est capable de rompre la liaison H–H du dihydrogène, nous avons donc voulu synthétiser un nouveau complexe cationique de tungstène afin de voir si ce complexe peut également activer le dihydrogène. Pour cela, nous sommes partis du complexe de tungstène **59** résultant de l'addition 1,3 du borane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ sur le motif $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$ du complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) et nous avons voulu abstraire l'hydrure afin de former le complexe cationique correspondant (voir schéma 29). Pour cela, nous avons choisi le sel de trityl $[\text{Ph}_3\text{C}^+, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ (**73**), le cation trityl (combiné à un contre-anion non-coordinant) pouvant agir comme abstracteur d'hydrure conduisant à la formation de triphénylméthane **74** facilement observable en RMN ^1H à δ 5,38 ppm (toluène- d_8 , Ph_3CH).

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

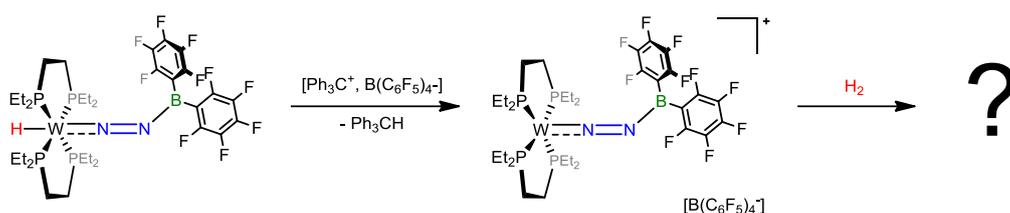


Schéma 29. Objectif : formation d'un complexe cationique puis addition de dihydrogène.

Nous avons donc réalisé la réaction entre le complexe **59** généré *in situ* dans le benzène-*d*₆ avec un équivalent de sel de trityl **73**. Une l'huile est instantanément formée après l'ajout du trityl **73** et l'analyse des spectres RMN nous a révélé que le complexe **59** a été entièrement consommé : le signal de l'hydrure a disparu en RMN ¹H et le signal du complexe **59** en RMN ³¹P{¹H} n'est également plus visible. Cependant, en RMN ³¹P{¹H}, au moins quatre signaux larges mal résolus (beaucoup de bruit de fond) sont observés, deux d'entre eux présentant de la multiplicité. Ceci peut indiquer la présence d'un complexe avec des phosphines inéquivalentes probablement mélangé à d'autres composés. Le bruit de fond étant important, il est rendu difficile d'observer d'éventuels couplages entre les phosphores et le tungstène nous indiquant si une phosphine est dissociée ou non. Afin de diminuer le bruit de fond, nous avons voulu réaliser la même réaction dans le chlorobenzène-*d*₅ dans lequel le mélange devrait être plus soluble, le chlorobenzène étant plus polaire. Ainsi, nous avons commencé par vouloir générer *in situ* le complexe **59** dans le chlorobenzène-*d*₅ en mélangeant un équivalent du complexe **52** et 1,0 équivalent du borane **29** dans le solvant avant de chauffer la solution pendant 4 h à 40 °C. Cependant, trois signaux sont observés en RMN ³¹P{¹H} (voir figure 18a) : un signal à δ 42,9 ppm correspondant au complexe **59** attendu (signal comparé à celui du complexe **59** formé dans le benzène, séché et analysé dans le chlorobenzène-*d*₅) ainsi qu'un signal à δ 34,2 ppm et un autre à δ 33,2 ppm. Ces deux derniers signaux ne correspondent pas aux complexes précédemment synthétisés, à savoir les complexes **52**, **53** et **54**. Nous avons donc essayé de voir s'il n'était pas possible de convertir le mélange en un produit majoritaire et pour cela, nous avons continué à chauffer la solution. Après 8 jours à 80 °C, le signal à δ 33,2 ppm (*J*_{WP} = 278 Hz) est majoritairement observé, le signal du complexe **59** ayant disparu (voir figure 18a). Trois signaux observés en RMN ¹⁹F : δ -133,0 ppm (dd, *J*_{FF} = 26,1, 9,6 Hz), -157,0 ppm (t, *J*_{FF} = 20,6 Hz) et -163,4 ppm (ddd, *J*_{FF} = 27,8, 20,4 et 10,0 Hz)), montrant un signal des fluors en *para* blindé indiquant que le motif B(C₆F₅)₂ est coordonné.

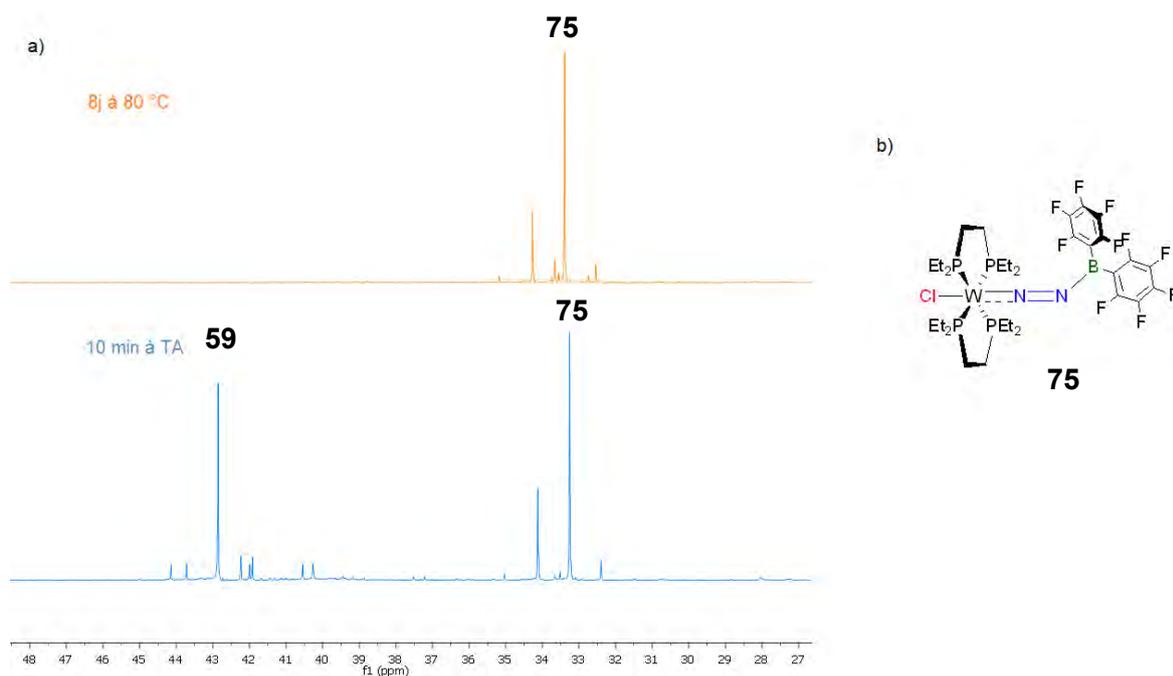


Figure 18. a) Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ après 10 minutes à TA (en bas) et après 8 jours à 80 °C (en haut) dans le chlorobenzène- d_5 (162 MHz), b) Complexe **75**.

Ce produit majoritaire **75** n'a pas pu être isolé, cependant après d'autres expériences (*vide infra*), nous avons pu identifier celui-ci comme étant un complexe similaire à **59**, l'hydrure ayant été remplacé par un atome de chlore (voir figure 18b). La source de chlore peut venir du solvant cependant nous n'avons pas de preuves suffisantes de la possible transformation du chlorobenzène- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) en benzène- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$).

La synthèse du complexe **59** ne fonctionnant pas dans le chlorobenzène- d_5 , nous avons d'abord synthétisé **59** dans le benzène pour l'isoler. Une fois isolé, nous avons dissout le complexe **59** dans le chlorobenzène- d_5 et ajouté le sel de trityl **73**. Après 10 minutes d'agitation à TA, l'analyse des spectres RMN a révélé que le complexe **59** est entièrement consommé avec l'absence de signal de **59** en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et l'absence de signal d'hydrure en RMN ^1H . Cependant, le signal correspondant au triphénylméthane qui aurait dû se former n'est pas observé, de plus nous remarquons cinq signaux en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (un singulet et quatre multiplets) suggérant la formation de plusieurs complexes. Après une nuit à TA aucun changement n'est observé. La réaction n'est donc pas sélective ce qui rend difficile l'identification et l'isolation des produits de la réaction.

Ainsi, cette méthode ne nous a pas permis d'obtenir le complexe sans hydrure attendu, qui nous a poussé à trouver une alternative.

7.3. Synthèse des complexes de tungstènes et molybdènes contenant un ligand chlorure

L'abstraction de l'hydrure n'ayant pas été concluante, nous avons voulu voir s'il était possible d'abstraire plus facilement un chlorure. Ainsi, il nous a fallu synthétiser le complexe de chlorure **75** et pour cela nous avons voulu utiliser directement le chloroborane $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **37** à la place de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **29**. Nous avons donc réalisé la réaction entre le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) et un équivalent de chloro[bis(pentafluorophényl)]borane **37** à TA dans le benzène- d_6 . Un dégagement gazeux est instantanément observé indiquant la possible perte d'un ligand diazote. L'analyse des spectres RMN de la solution verte nous a révélé la formation du produit diamagnétique **75** (voir schéma 30). En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, un seul signal est observé à δ 33,3 ppm ($J_{\text{WP}} = 278$ Hz) montrant que les phosphines sont équivalentes. La partie borane forme un ligand boryldiazenido puisque qu'un blindage du bore est observé (δ : 22,0 ppm contre 58,2 ppm pour **37**) et le signal des fluorures en position *para* est blindé.

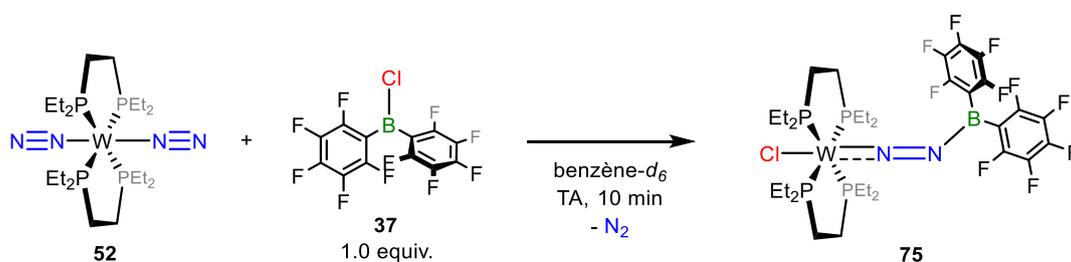


Schéma 30. Réaction entre le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) et un équivalent de chloro[bis(pentafluorophényl)]borane **37** à TA dans le benzène- d_6 .

La réaction d'addition 1,3 de la liaison B–Cl se faisant facilement et rapidement (pas besoin de chauffer plusieurs heures) comparée à l'addition 1,3 de la liaison H–B (*vide supra*), nous avons voulu voir s'il était possible d'avoir la même addition sur les autres complexes de tungstène et de molybdène utilisés, l'addition 1,3 de la liaison H–B n'ayant pas été observée.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

Ainsi, nous avons réalisé les réactions suivantes :

- Un équivalent du complexe *trans*-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**55**) et un équivalent de ClB(C₆F₅)₂ **37** à TA dans le benzène-*d*₆ conduit à la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **76** similaire au complexe **75** d'après les spectres RMN. En RMN ³¹P{¹H}, un seul signal à δ 47,4 ppm est observé.
- Un équivalent des complexes *trans*-[M(N₂)₂(dppe)₂] (M = Mo **50**, W **2**) et un équivalent de ClB(C₆F₅)₂ **37** à TA dans le benzène-*d*₆ conduit à la formation de nouveaux complexes diamagnétiques **77** et **78** respectivement (voir schéma 31) également similaires au complexe **75** d'après les spectres RMN. En RMN ³¹P{¹H}, un seul signal à δ 34,6 ppm (*J*_{WP} = 288 Hz) et un signal à δ 50,0 ppm est observé pour les complexes **78** et **77** respectivement.
- Un équivalent des complexes [M(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (M = Mo **47**, W **3**) et un équivalent de ClB(C₆F₅)₂ **37** à TA dans le benzène-*d*₆ conduit à la formation de nouveaux complexes diamagnétiques **79** et **80** respectivement (voir schéma 31). Un seul signal à δ -22,5 ppm (*J*_{WP} = 281 Hz) est observé en RMN ³¹P{¹H} pour le nouveau complexe **80**, ce qui signifie que nous sommes passé d'une symétrie *cis* à une symétrie *trans*. Les autres spectres RMN indiquent que **80** est similaire au complexe **75**. Il en est de même pour le complexe **79** qui est également en symétrie *trans* cependant un peu du complexe de départ **48** est également observé.

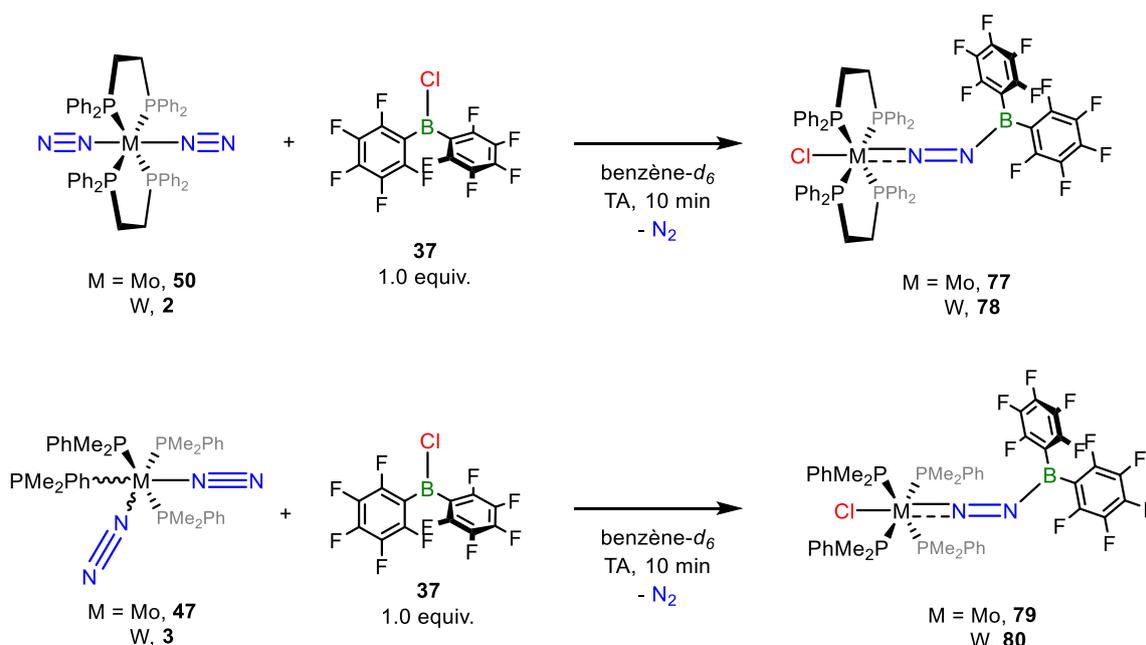


Schéma 31. Réaction entre les différents complexes de tungstène et molybdène et un équivalent de ClB(C₆F₅)₂ **37** à TA dans le benzène-*d*₆.

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

Des cristaux ont pu être obtenus pour le complexe **78** confirmant l'addition 1,3 de la liaison B–Cl du $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **37** cependant ceux-ci ne diffractaient pas suffisamment pour avoir une bonne résolution de la structure et nous ne pouvons donc discuter des distances de liaisons et des angles.

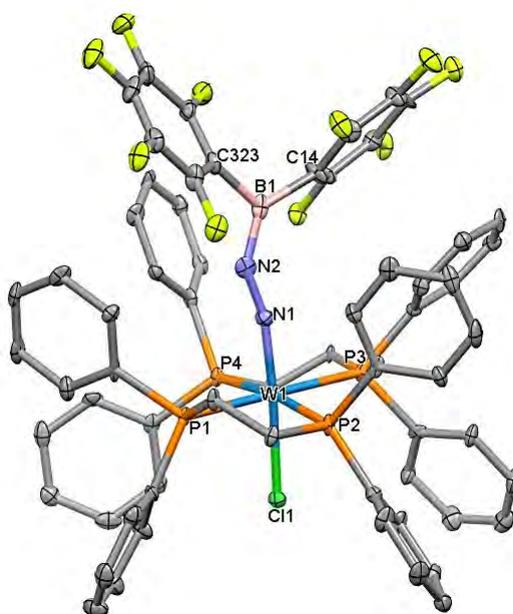


Figure 19. Structure moléculaire de **78**. Les hydrogènes sont omis par soucis de clarté.

Ainsi, en utilisant $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **37** à la place du borane de Piers **29**, nous avons pu obtenir les six complexes d'addition 1,3 de la liaison Cl–B sur un motif M–N≡N ce qui pourrait nous permettre d'accéder aux six complexes dihydrides correspondants. Récemment, l'équipe de Braunschweig a reporté les premières 1,3-haloborations sur un complexe de diazote du tungstène (le complexe *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**)) par divers aryldihaloboranes.¹²¹

7.4. Essai d'abstraction du ligand chlorure sur le complexe **75**

Une fois les complexes chlorures synthétisés, nous avons voulu savoir s'il était possible d'abstraire le chlorure en position *trans*. Pour cela, nous avons réalisé la réaction entre le complexe *trans*-[W(Cl)(N₂)(depe)₂(B(C₆F₅)₂)] (**77**) généré in situ avec le sel de [NaBAr^F₄] (**81**) (BAr^F₄⁻ = [{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}]₄B⁻, Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate) dans le benzène-*d*₆ à TA. Après 10 minutes, l'analyse des spectres RMN de la solution verte nous a

Chapitre II : Réactivité de complexes de diazote de métaux du groupe 6 avec des hydroboranes

révélé que rien ne c'était passé, ce qui nous a poussé à augmenter la température de réaction. Après 2 h 30 à 60 °C, la solution est devenue marron et le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ne montre plus qu'un signal à δ 28,1 ppm (avec beaucoup de bruit de fond) cependant les spectres RMN ^1H et ^{19}F n'ont pas beaucoup changé (les signaux sont justes moins bien résolus et plus larges). Nous avons malgré tout essayé d'isoler le produit mais il s'est avéré que le complexe **75** était toujours présent d'après l'analyse des spectres RMN de la poudre isolée. Le sel de $[\text{NaBAR}^{\text{F}_4}]$ (**81**) n'étant pas très soluble dans le benzène, nous avons répété la même réaction dans le dichlorométhane- d_2 . Pour cela, le complexe **75** a été généré *in situ* dans le fluorobenzène, séché et solubilisé dans le dichlorométhane puisque le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) n'est pas stable en présence de dichlorométhane. Après l'ajout du $[\text{NaBAR}^{\text{F}_4}]$ (**81**), la solution devient orange foncé. La RMN ^1H montre plusieurs signaux larges. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, un signal majoritaire est observé à δ 28,4 ppm (avec beaucoup de bruit de fond), cependant les spectres RMN ^{11}B et ^{19}F ne montre que les signaux du BAR^{F_4-} . Ceci peut indiquer la formation d'un complexe paramagnétique que la spectroscopie RMN ne permet pas d'observer.

Des cristaux jaune-marron d'un nouveau complexe **82** ont été obtenus et l'analyse de la diffraction des rayons X sur un monocristal de **82** nous permis d'obtenir la structure de ce composé (voir figure 19). Le complexe **82** n'est pas le produit attendu mais un produit de dégradation avec perte du ligand diazote à la faveur d'un chlorure. Ce complexe est cationique et le contre-anion est une molécule de BAR^{F_4-} ce qui a pu être observé en RMN ^{11}B et ^{19}F . Le tungstène dans le complexe **82** est à l'état d'oxydation +III avec 15 électrons de valence, ainsi ce complexe est donc paramagnétique ce qui explique les signaux larges observé en RMN ^1H et l'absence de signal de phosphore bien défini (le signal observé devant être un composé diamagnétique minoritaire). L'analyse par spectroscopie RMN des cristaux a permis de confirmer que nous observons bien la formation de ce complexe paramagnétique durant la réaction (grâce aux signaux larges observés en RMN ^1H).

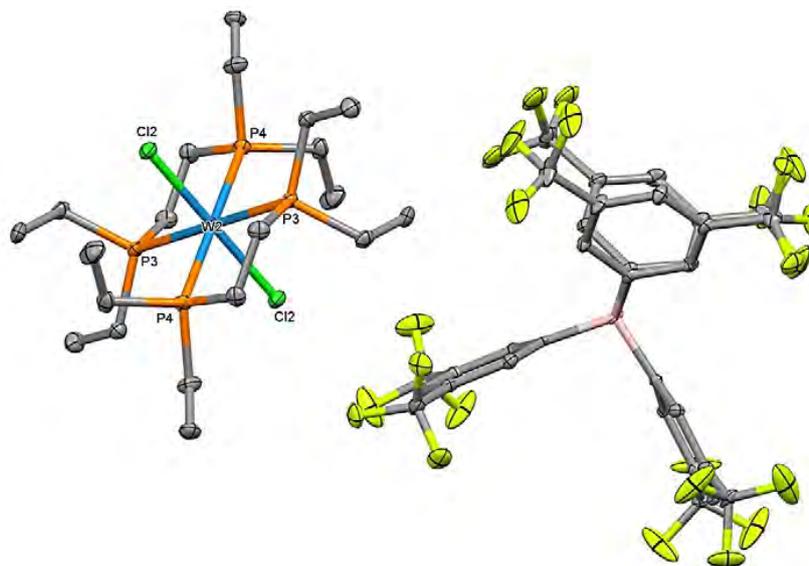


Figure 19. Structure moléculaire de **82**. Les hydrogènes sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : W2-Cl2 2,3394 (12); Cl2-W2-Cl2 180.

Ainsi, n'ayant pas réussi à abstraire le chlorure à l'aide du sel de $[\text{NaBAr}^{\text{F}}_4]$ (**81**), des essais sont en cours avec d'autres abstracteurs de chlorure tels que le sel de $[\text{TIBAr}^{\text{F}}_4]$ (**83**) dont les premiers essais semblent prometteurs ou bien le sel de $[\text{AgB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**84**) pouvant conduire à de meilleur résultat car cela conduirait à la formation du sel AgCl dont la liaison est plus covalente que ionique contrairement au NaCl et donc il sera plus difficile d'avoir un échange une fois le sel AgCl formé. Si l'abstraction du chlorure est trop difficile, le remplacement du chlorure par un iodure *via* l'utilisation de NaI est envisageable pour ensuite essayer d'abstraire l'iode avec le sel de $[\text{TIBAr}^{\text{F}}_4]$ (**83**) ou le sel de $[\text{AgB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**84**).

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord testé la réactivité du borane de Piers **30** sur les différents complexes de diazote synthétisés dans le chapitre I. Nous avons ainsi pu montrer que pour les complexes avec des ligands non chélatant comme le ligand PMe_2Ph (ligand monocoordiné) et le ligand *dppe* (bidente mais pas suffisamment riche en électrons), nous formons des complexes dont une phosphine se dissocie pour former un adduit avec un équivalent de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**. La formation d'un ligand boryldiazenido par boration d'un ligand diazote est également observée. Le centre métallique quant à lui est en interaction avec l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ dont les hydrures occupent un site équatorial et apical laissés vacants par la dissociation d'une phosphine et la perte d'un ligand diazote respectivement. Dans le cas de ligand plus chélatant comme le ligand *depe* (bidente et riche en électrons), nous n'avons pas observé de dissociation de phosphine. Les complexes **54** ($M = \text{W}$) et **56** ($M = \text{Mo}$) formés possèdent un ligand boryldiazenido et le centre métallique est aussi en interaction avec l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$. Cependant, considérant que les quatre phosphines restent dans le plan équatorial, les hydrures de l'anion sont en position *trans* par rapport au ligand boryldiazenido. Le complexe cationique **54** a montré une réactivité relativement propre lorsqu'on le place sous 2 bar de H_2 permettant la formation d'un complexe heptacoordiné **72** où les deux hydrures et trois phosphines se retrouvent en position équatorial tandis que la quatrième phosphine est en position apical. La réaction avec du D_2 a révélé qu'un échange H/D se produit entre le complexe **72-[D]** et l'anion $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ indiquant que ces hydrures doivent être acides. La réactivité avec différentes bases serait une suite intéressante à donner à ce projet.

Nous avons également pu mettre à jour une réactivité intéressante en faisant réagir le complexe *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**52**) avec le borane de Piers puisque nous avons réalisé la première addition 1,3 d'une liaison B-H sur un motif $M-\text{N}\equiv\text{N}$.¹⁰⁷ L'addition 1,3 a également été observée avec le complexe de molybdène, cependant ce complexe ne semble pas stable et n'a jamais pu être isolé. Deux complexes avec des hydrures de tungstène (**53** et **59**) ont été synthétisés avec $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30** mais cette réactivité a aussi pu être étendue à d'autres hydroboranes. En effet, une addition 1,3 de liaison B-H a pu être réalisée avec les boranes HBCy_2 **7**, $\text{HB}(\text{ipc})_2$ **42** et 9-BBN **8** en présence d'une quantité catalytique de borane de Piers et ainsi qu'avec HBCat **70**. Les essais avec les boranes HBPi **20** et HBMes_2 **43** quant à eux n'ont pas abouti en la formation d'un hydrure, mais ont cependant conduit en la formation de nouveaux produits qui n'ont pas pu être identifiés dans les deux cas.

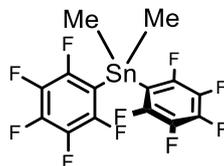
Dans le but d'étendre notre librairie de complexe cationique et de pouvoir examiner de façon plus systématique leur réactivité avec H_2 , nous avons cherché à abstraire l'hydrure du

complexe **59** en utilisant le sel de trityl [$\text{Ph}_3\text{C}^+, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$] (**73**) cependant cela n'a pas été concluant. Supposant que le chlorure serait plus facile à abstraire que l'hydruure, nous avons donc réalisé l'addition 1,3 de la liaison B–Cl du $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **37** sur les six complexes de diazote, nous donnant l'accès à six nouveaux complexes de tungstène et molybdène avec un chlorure. Cependant, nos essais d'abstractions du chlorure à l'aide du sel de $[\text{NaBAr}^{\text{F}}_4]$ (**81**) se sont révélés infructueux. D'autres possibilités sont l'utilisation du sel de $[\text{TIBAr}^{\text{F}}_4]$ (**83**) ou du sel de $[\text{AgB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**84**) (risque d'oxydation du centre métallique) ou encore dans le cas où l'abstraction du chlorure est trop difficile, le remplacement du chlorure par un iodure *via* l'utilisation de NaI est envisageable, l'iodure devant être plus facilement abstrait par le sel de $[\text{TIBAr}^{\text{F}}_4]$ (**83**) ou le sel de $[\text{AgB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**84**).

Partie expérimentale - Chapitre II

1. Synthèses et caractérisation

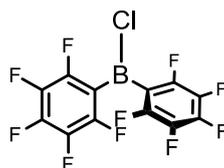
1.1. Synthèse de $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **36**

**36****MW : 482,89 g.mol⁻¹**

Ce composé a été préparé selon la méthode de Piers.¹⁰⁹

BrC_6F_5 (**33**, 16,15 g, 8,15 mL, 65,4 mmol, 2,00 équiv.) est introduit dans un schlenk de 100 mL et est solubilisé dans 30 mL d' Et_2O à -78°C . Après 5 minutes d'agitation, du *n*-BuLi (42,6 mL, 1,54 M dans l'hexane, 65,6 mmol, 2,00 équiv.) est ajouté au goutte à goutte en maintenant la température à -78°C et la solution est agitée pendant 15 minutes. Une suspension de Me_2SnCl_2 (**34**, 7,164 g, 32,6 mmol, 1,00 équiv.) dans 10 mL d' Et_2O est ajoutée et la solution qui en résulte est agitée pendant 15 minutes à -78°C avant de la laisser remonter à TA et la laisser agiter pendant 12 h (Attention à la toxicité aigüe de Me_2SnCl_2). Un petit volume d'hexane a été ajouté à la suspension blanche avant d'évaporer les solvants sous vide. Le résidu est ensuite extrait au pentane (3 x 30 mL) avant d'évaporer les solvants sous vide. Le liquide résultant est ensuite distillé sous vide (65°C , 0,065 mbar) pour conduire au liquide incolore $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**36**, 10,317 g, 21,36 mmol, 66%).

1.2. Synthèse de $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **38**

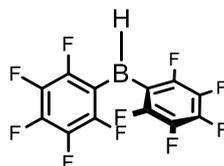
**38****MW : 380,38 g.mol⁻¹**

Ce composé a été préparé selon la méthode de Piers.¹⁰⁹

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**36**, 11,4 g, 23,6 mmol, 1,00 équiv.) et le BCl_3 (**37**, 24 mL, 1 M dans l'hexane, 24 mmol, 1,02 équiv.) sont introduits dans un schlenk pour haute pression et le mélange est laissé sous agitation à TA pendant 1 h sous atmosphère de N_2 avant de chauffer à 120 °C pendant le weekend. La bombe est ensuite refroidie à TA et l'agitation est retirée afin de faire précipiter/cristalliser le Me_2SnCl_2 formé lors de la réaction. La solution résultante est ensuite canulée vers un schlenk en veillant à ne pas récupérer de Me_2SnCl_2 , puis la solution est mise à évaporer donnant une huile jaunâtre (Attention à la toxicité aigüe de Me_2SnCl_2). Afin de purifier notre produit qui comporte encore des traces de Me_2SnCl_2 , des sublimations fractionnées ont dû être réalisées : une première sous atmosphère d'argon à 40 °C pendant une nuit, puis encore sous atmosphère d'argon à 40 °C pendant un jour et enfin à 60 °C sous vide. Cela permet de récupérer le produit analytiquement pur sous forme de cristaux blancs (**38**, 3,97 g, 10,4 mmol, 44%).

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ -129,49 (dt, $J = 20,1, 6,6$ Hz, 2F_{ortho}), -143,82 (tt, $J = 20,9, 6,8$ Hz, 1F_{para}), -160,22 - -160,68 (m, 2F_{meta}).

1.3. Synthèse de $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **30**



30

MW : 345,93 g.mol⁻¹

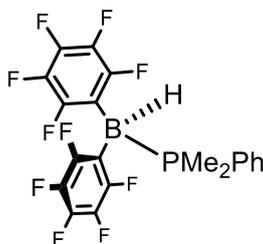
Méthode A (méthode de Piers)¹⁰⁸ : $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**38**, 0,997 g, 2,62 mmol, 1,00 équiv.) est introduit dans un premier schlenk et $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**39**, 1,49 g, 15,8 mmol, 6,00 équiv.) dans un autre schlenk. Les deux schlenks sont refroidis à -78 °C avant de canuler le silane sur le borane sous atmosphère d'argon. Une fois le mélange revenu à TA, celui-ci est laissé sous agitation pendant 1 h. Ensuite, le mélange est filtré et la poudre blanche est séchée après avoir été rincée une fois avec du toluène (**30**, 0,655 g, 1,89 mmol, 72%).

Méthode B (méthode de Piers)¹⁰⁹ : Sous atmosphère d'argon, HSiEt_3 (**41**, 0,28 mL, 1,72 mmol, 1,00 équiv.) est introduit dans un schlenk et est dilué dans 7,5 mL de benzène. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**40**,

0,875 g, 1,70 mmol, 1,00 équiv.) est ensuite introduit avant d'ajouter 10 mL de benzène. Le mélange est mis sous agitation à 60 °C pendant 3 jours avant de filtrer à chaud *via* canule. Le filtrat est concentré à 10 mL puis laisser revenir à TA. Un précipité blanc se forme alors et celui-ci est filtré puis lavé avec du benzène avant d'être séché sous vide (**30**, 0,105 g, 0,30 mmol, 18%).

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ -134,28 - -135,42 (m, 2 F_{ortho}), -148,00 (t, $J = 21,0$ Hz, 1 F_{para}), -160,66 (td, $J = 21,5, 20,9, 7,5$ Hz, 2 F_{meta}), 9% dimère : -130,50 - -130,61 (m, 2 F_{ortho}), -143,12 - -143,68 (m, 1 F_{para}), -161,41 - -161,91 (m, 2 F_{meta}).

1.4. Synthèse de l'adduit **44**



44

MW : 484,08 g.mol $^{-1}$

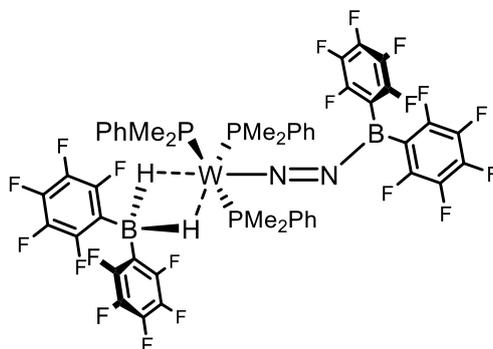
PMe_2Ph (**45**, 2,7 mg, 20 μmol , 1,00 équiv.) et $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**30**, 6,9 mg, 20 mmol, 1,00 équiv.) sont introduit dans un flacon dans une boîte à gants et dissout dans 0,5 mL de benzène- d_6 . Le produit n'a pas été isolé.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 7,07 - 6,82 (m, 5H), 4,22 - 3,21 (m, 1H), 0,87 (d, $J = 10,9$ Hz, 6H).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ -24,97 (dd, $J_{\text{BH}} = 85,1$ Hz, $J_{\text{BP}} = 80,1$ Hz).

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ -130,14 (d, $J = 24,1$ Hz, 2 F_{ortho}), -157,42 (t, $J = 20,8$ Hz, 1 F_{para}), -162,78 - -164,34 (m, 2 F_{meta}).

RMN ^{31}P (162 MHz, C_6D_6) δ -4,82 (d, $J_{\text{BP}} = 114,1$ Hz).

1.5. Synthèse du complexe **46****46****MW : 1180,01 g.mol⁻¹**

Cis-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**3**, 40 mg, 51 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 52 mg, 0,15 mmol, 3,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène (1 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution rouge foncé. Après 10 minutes d'agitation, une couche de HMDSO (8 mL) est ajoutée sur la solution avant d'être stockée à -40 °C. Après une semaine, des cristaux orange de **46** co-cristallisent avec [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph] et ont été récupérés par décantation avant d'être séchés sous vide (**46**, 58 mg, 32 μmol, 58%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

RMN ¹H (400 MHz, C₇D₈) δ 7,41 (dd, *J* = 10,9, 7,7 Hz, 2H), 7,24 (td, *J* = 7,8, 2,2 Hz, 2H), 7,15 - 6,84 (m, 16H (sous le toluène-*d*₈), **46** + [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), 4,23 - 3,09 (m, 1H, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), 1,53 (d, *J* = 8,3 Hz, 6H), 1,18 (br s, 6H), 1,12 (br s, 6H), 0,91 (d, *J* = 10,9 Hz, 6H, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), -0,75 (br s, 2H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₇D₈) δ 30,5 (br s), -1,6 (br s), -25,0 (dd, *J*_{BH} = 84,0 Hz, *J*_{BP} = 79,9 Hz, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]).

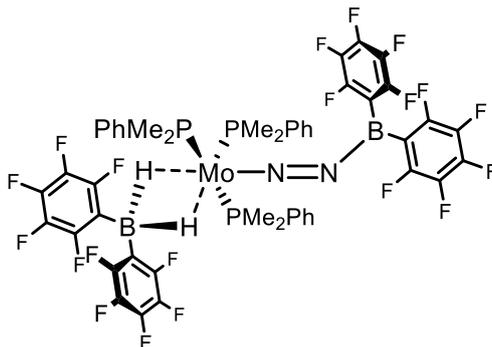
RMN ¹⁹F (376,5 MHz, C₇D₈) δ -127,4 (br, 2F), -130,2 (d, *J*_{FF} = 23 Hz, 4F_{ortho}, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), -132,0 (br, 2 F), -133,1 (dd, *J*_{FF} = 25,5, 9,8 Hz, 4F_{ortho}), -153,7 (t, *J*_{FF} = 20,4 Hz, 2F_{para}), -157,5 (t, *J*_{FF} = 20,7 Hz, 2F_{para}, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), -157,6 (t, *J*_{FF} = 20,3 Hz, 2F_{para}), -162,1 (ddd, *J*_{FF} = 25, 21, 9 Hz, 4F_{meta}), -162,7 (br, 4F), -163,6 (ddd, *J*_{FF} = 25, 21, 9 Hz, 4F_{meta}, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₇D₈) δ -1,4 (t, *J*_{PP} = 3,6 Hz, *J*_{PW} = 449 Hz, 1P), -4,9 (br d, 1P, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), -10,9 (d, *J*_{PP} = 3,6 Hz, *J*_{WP} = 298 Hz, 2P).

IR (ATR) ν/cm^{-1} = 2006, 1963, 1940, 1908, 1643, 1512, 1468 (s), 1435, 1380, 1299, 1285, 1249, 1095 (s), 1050, 965 (s), 904 (s), 840 (s), 745, 726, 694, 674.

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_{20}\text{N}_2\text{P}_3\text{W}\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{BF}_{10}\text{P}$: C, 45,32 ; H, 2,63 ; N, 1,55. Obt. : C, 45,50 ; H, 2,77 ; N, 1,41.

1.6. Synthèse du complexe **48**



48

MW : 1092,13 g.mol⁻¹

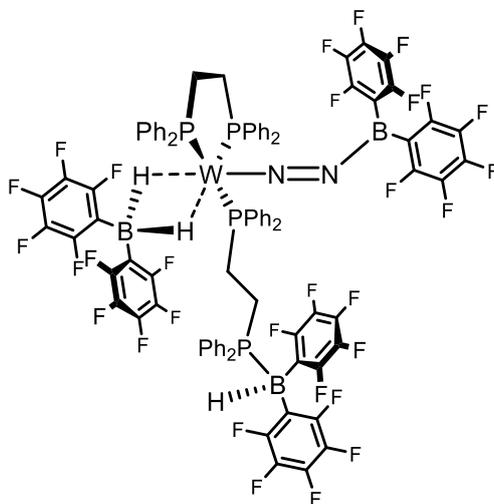
[Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**47**, 14,1 mg, 20 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 20,8 mg, 60 μmol, 3,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène-*d*₈ (0,5 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution rouge foncé. Le complexe n'a pas été isolé.

RMN ¹H (400 MHz, C₇D₈) δ 7,40 (dd, *J* = 10,7, 7,6 Hz, 2H), 7,21 (td, *J* = 7,7, 2,1 Hz, 2H), 7,10 - 6,88 (m, 16H (sous le toluène-*d*₈), **48** + [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), 4,23 - 3,18 (m, 1H, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), 1,39 (d, *J* = 8,1 Hz, 6H), 1,07 (br s, 6H), 1,00 (br s, 6H), 0,94 (d, *J* = 11,0 Hz, 6H, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), -0,99 (br s, 2H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₇D₈) δ 2,25 (br s), -4,82 (br s), -25,3 (dd, *J*_{BH} = 91,0 Hz, *J*_{BP} = 80,2 Hz, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]).

RMN ¹⁹F (376,5 MHz, C₇D₈) δ -129,8 (br, 2F), -130,1 (d, *J*_{FF} = 23,4 Hz, 4F_{ortho}, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), -132,8 (dd, *J*_{FF} = 25,3, 9,6 Hz, 4F_{ortho}), -133,0 (br, 2 F), -152,7 (t, *J*_{FF} = 20,6 Hz, 2F_{para}), -157,7 (t, *J*_{FF} = 20,2 Hz, 2F_{para}, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]), -158,4 (t, *J*_{FF} = 20,4 Hz, 2F_{para}), -161,8 (ddd, *J*_{FF} = 24,4, 22,9, 9,8 Hz, 4F_{meta}), -163,2 (br, 4F), -163,6 (ddd, *J*_{FF} = 26,6, 21,0, 8,4 Hz, 4F_{meta}, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₇D₈) δ 36,30 (t, *J*_{PP} = 14,9 Hz, 1P), 1,80 (d, *J*_{PP} = 14,8 Hz, 2P), -4,85 (br d, 1P, [HB(C₆F₅)₂•PMe₂Ph]).

1.7. Synthèse du complexe **49****49****MW : 2046,48 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**, 104 mg, 100 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 104 mg, 300 μmol, 3,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène (2 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution rouge foncé. Après 5 minutes d'agitation, la solution est mise à refroidir à -40 °C pendant 24 h permettant la précipitation d'une poudre jaune clair récupérée après filtration, lavage au pentane et séchage sous vide (**49**, 75 mg, 37 μmol, 37%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₅Cl) δ 7,64 (s br, 2H), 7,50 - 7,28 (m, 6H), 7,27 - 6,91 (m, 18H, sous le C₆D₅Cl et le toluène), 6,85 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H), 6,75 - 6,56 (m, 6H), 6,22 (t, *J* = 9,1 Hz, 2H), 6,10 (br s, 2H), 3,61 (br s, 1H), 2,78 - 2,58 (br m, 2H), 2,57 - 2,20 (m, 4H), 1,87 - 1,59 (m br, 2H), 0,39 (s br, 1H), -0,70 (s br, 1H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₅Cl) δ -0,6 (br s), -23,7.

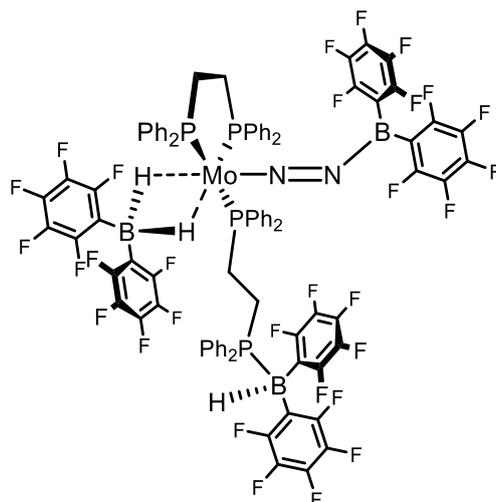
RMN ¹⁹F (376,5 MHz, C₆D₅Cl) δ -124,9 (br s, 1F), -128,2 (d, *J*_{FF} = 26 Hz, 2F), -128,9 (d, *J*_{FF} = 25 Hz, 2F), -129,3 (s br, 1F), -129,9 (t, *J*_{FF} = 25,7 Hz, 1F), -130,8 (dd, *J*_{FF} = 26, 9 Hz, 4F), -131,0 (t, *J*_{FF} = 26 Hz, 1F), -152,0 (t, *J*_{FF} = 21 Hz, 2F), -157,3 - -157,8 (m, 3F), -158,8 (t, *J*_{FF} = 21 Hz, 1F), -161,1 (t, *J*_{FF} = 20 Hz, 1F), -161,4 (td, *J*_{FF} = 24, 10 Hz, 4F), -162,9 - -163,1 (m, 1F), -163,3 (td, *J*_{FF} = 23,2, 9,1 Hz, 3F), -163,5 (td, *J*_{FF} = 24,6, 10 Hz, 3F).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₅Cl) δ 57,4 (d, *J*_{PP} = 39 Hz, 1P), 44,5 (dd, *J*_{PP} = 133, 39 Hz, 1P), 26,0 (d, *J*_{PP} = 133 Hz, 1P), 11,6 (s, 1P).

IR (ATR) ν/cm^{-1} = 1643, 1513, 1465 (s), 1436, 1379, 1301, 1286, 1094 (s), 966 (s), 913, 876, 846, 814, 744, 692 (s), 672.

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{88}\text{H}_{51}\text{B}_3\text{F}_{30}\text{N}_2\text{P}_4\text{W}\cdot 0,8 \text{C}_7\text{H}_8$: C, 53,02 ; H, 2,73 ; N, 1,32. Obt. : C, 52,99 ; H, 2,61 ; N, 1,19.

1.8. Synthèse du complexe **51**



51

MW : 1958,60 g.mol⁻¹

Trans-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**50**, 14,2 mg, 15 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 15,6 mg, 45 μmol, 3,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène-*d*₈ (0,6 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution rouge foncé. Le complexe n'a pas été isolé.

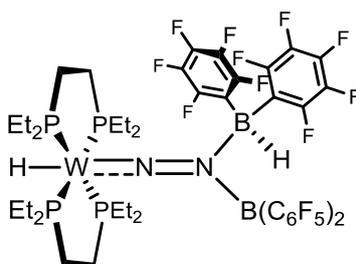
RMN ¹H (400 MHz, C₇D₈) δ 7,71 (s br, 2H), 7,50 - 7,33 (m, 6H), 7,23 - 6,82 (m, 18H, sous le C₇D₈), 6,76 (q, *J* = 6,5 Hz, 4H), 6,72 - 6,61 (m, 4H), 6,58 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,12 (t, *J* = 9,0 Hz, 2H), 5,96 (br s, 2H), 3,65 (br s, 1H), 2,69 - 2,37 (m, 2H), 2,36 - 2,06 (m, 4H), 1,55 - 1,16 (br m, 2H), -0,04 (s br, 1H), -1,11 (s br, 1H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₇D₈) δ -3,1 (br s), -23,7.

RMN ¹⁹F (376,5 MHz, C₇D₈) δ -125,1 (br s, 1F), -128,2 (d, *J*_{FF} = 23,5 Hz, 2F), -129,1 (d, *J*_{FF} = 24,9 Hz, 2F), -129,8 (t, *J*_{FF} = 25,7 Hz, 1F), -130,2 (s br, 1F), -130,9 (dd, *J*_{FF} = 26,0, 9,3 Hz, 4F), -131,8 (br s, 1F), -150,9 (t, *J*_{FF} = 20,9 Hz, 2F), -156,7 (t, *J*_{FF} = 20,5 Hz, 3F), -157,8 (q, *J*_{FF} = 20,6 Hz, 1F), -161,4 (td, *J*_{FF} = 24,3, 9,4 Hz, 5F), -162,7 - -163,2 (m, 1F), -163,3 (dtd, *J*_{FF} = 48,5, 23,1, 9,0 Hz, 3F), -164,3 (br s, 3F).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_7D_8) δ 81,9 (d, $J_{\text{PP}} = 12,6$ Hz, 1P), 55,5 (dd, $J_{\text{PP}} = 135,6, 11,6$ Hz, 1P), 36,2 (dt, $J_{\text{PP}} = 134,3, 14,4$ Hz, 1P), 11,6 (s, 1P).

1.9. Synthèse du complexe **53**



53

MW : 1316,21 g.mol⁻¹

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 98 mg, 0,15 mmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 104 mg, 0,30 mmol, 2,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène (2,2 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution verte. Après 5 minutes d'agitation, HB(C₆F₅)₂ (**30**, 5 mg, 15 μmol , 0,1 équiv.) est ajouté et la solution devient verte-orange. Après 7 h d'agitation à TA, d'importantes quantités d'une poudre marron ont précipitées. Après filtration, la poudre a été lavée avec du pentane (3 x 4 mL) et séchée sous vide (**53**, 127 mg, 96 μmol , 65%). Le filtrat a été stocké à -40 °C et a permis d'obtenir de petits cristaux marrons-rouges après 2 jours. Les cristaux ont ensuite été lavés au pentane avant d'être séchés sous vide (**53**, 38 mg, 29 μmol , 19%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente à -40 °C d'une couche de pentane dans une solution de toluène saturée en **53**.

RMN ^1H (400 MHz, C_7D_8) δ 3,77 (br s, 1H), 1,68 (s, 6H), 1,58 - 1,46 (m, 5H), 1,45 - 1,33 (m, 4H), 1,29 - 1,10 (m, 5H), 1,04 - 0,83 (m, 16H), 0,55 (p, $J = 7,2$ Hz, 12H), $-4,47$ (p, $J_{\text{PH}} = 38$ Hz, 1H).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_7D_8) δ 37,3, $-9,7$.

RMN ^{15}N (61 MHz, C_7D_8) δ $-51,9, -148,4$.

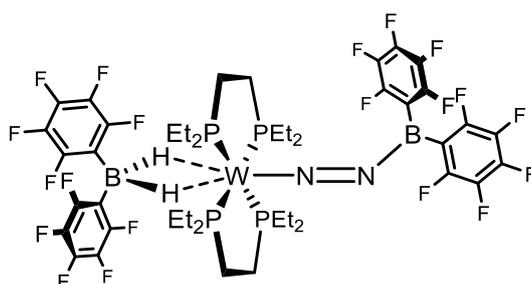
RMN ^{19}F (376,5 MHz, C_7D_8) δ $-130,2$ (br, 8F_{ortho}), $-154,0$ (t, $J_{\text{FF}} = 21$ Hz, 1F_{para}), $-155,1$ (t, $J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 1F_{para}), $-160,8$ (br s, 2F_{para}), $-162,1$ (m, 2F_{meta}), $-163,9$ (br s, 2F_{meta}), $-165,9$ (br s, 4F_{meta}).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_7D_8) δ 39,9 (br s).

IR (ATR) ν/cm^{-1} = 2963, 2937, 2199, 2883, 2401, 1646, 1513, 1482 (s), 1463 (s), 1409, 1387, 1380, 1299, 1275, 1179, 1127, 1112, 1091, 1079, 1029, 973 (s), 876, 816, 758, 733 (s), 696.

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{W}$: C, 40,15 ; H, 3,83 ; N, 2,13. Obt. : C, 41,19 ; H, 3,77 ; N, 2,05.

1.10. Synthèse du complexe **54**



54

MW : 1316,21 g.mol⁻¹

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 56 mg, 100 μmol , 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 66 mg, 190 μmol , 1,90 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène (1-2 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution vert foncé. Après 5 minutes d'agitation, du pentane (8-10 mL) est ajouté à la solution avant filtration sur filtre pour seringue en Teflon et stockage à -40 °C. Après 2 jours, de gros cristaux verts sont formés et récupérés après lavage au pentane (2 mL) et séchage sous vide (**54**, 99 mg, 75 μmol , 79%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 1,83 - 1,68 (m, 8H), 1,61 - 1,24 (m, 16H), 1,00 - 0,72 (m, 24H), -1,16 - -2,08 (br m, 2H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 18,8, -40,8 (t, J_{BH} = 71 Hz).

RMN ¹⁵N (61 MHz, C₆D₆) δ -50,8, -69,4.

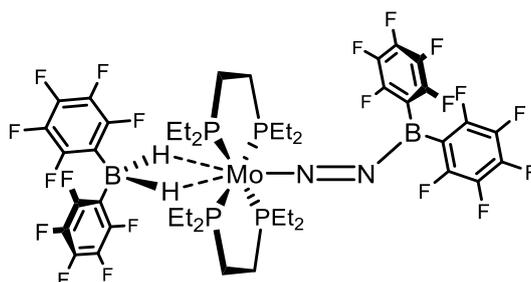
RMN ¹⁹F (376.5 MHz, C₆D₆) δ -128,4 (d, J_{FF} = 19 Hz, 4F_{ortho}), -133,9 (dd, J_{FF} = 25, 9 Hz, 4F_{ortho}), -154,7 (t, J_{FF} = 21 Hz, 2F_{para}), -159,2 (t, J_{FF} = 21 Hz, 2F_{para}), -162,3 - -162,8 (m, 4F_{meta}), -163,2 - -163,6 (m, 4F_{meta}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 32,4 (s, J_{PW} = 278 Hz).

IR (ATR) ν/cm^{-1} = 2974, 2943, 2914, 2885, 1642, 1510 (s), 1464 (s), 1414, 1382, 1295, 1277, 1116, 1088 (s), 1033, 967 (s), 866, 849, 755, 732 (s), 687, 659.

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_{20}\text{N}_2\text{P}_4\text{W}$: C, 40,15 ; H, 3,83 ; N, 2,13. Obt. : C, 40,23 ; H, 3,48 ; N, 2,15.

1.11. Synthèse du complexe **56**



56

MW : 1228,33 g.mol⁻¹

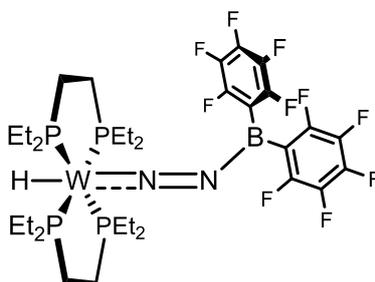
Trans-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**55**, 22,6 mg, 40 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 27,7 mg, 80 μmol, 3,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène-*d*₈ (0,5 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution rouge foncé. Le complexe n'a pas été isolé.

RMN ¹H (400 MHz, C₇D₈) δ 1,75 - 1,59 (m, 8H), 1,57 - 1,29 (m, 16H), 0,91 - 0,73 (m, 24H), -0,84 - -1,66 (br m, 2H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₇D₈) δ 20,2 (br s), -38,6 (t, $J_{\text{BH}} = 74,8$ Hz).

RMN ¹⁹F (376.5 MHz, C₇D₈) δ -128,6 (d, $J_{\text{FF}} = 18,1$ Hz, 4F_{ortho}), -133,8 (dd, $J_{\text{FF}} = 25,1, 9,3$ Hz, 4F_{ortho}), -153,9 (t, $J_{\text{FF}} = 20,6$ Hz, 2F_{para}), -160,0 (t, $J_{\text{FF}} = 20,2$ Hz, 2F_{para}), -162,1 - -162,7 (m, 4F_{meta}), -163,6 - -164,1 (m, 4F_{meta}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₇D₈) δ 43,9 (s).

1.12. Synthèse du complexe **59****59****MW : 970,27 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 39 mg, 60 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 23 mg, 66 μmol, 1,10 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène (1 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution orange-verte foncée. La solution est chauffée à 40 °C pendant 4 h après lesquelles les solvants sont évaporés sous vide. L'huile rouge résultante est ensuite extraite au pentane (2 mL) avant d'être filtrée sur une seringue munie d'un filtre en Teflon. Le filtrat est ensuite réduit à 0,5 mL avant d'être stocké à -40 °C. Après 2 jours, des cristaux orange foncé sont formés et récupérés après filtration et séchage sous vide (**59**, 43 mg, 44 μmol, 73%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 1,90 - 1,71 (m, 8H), 1,70 - 1,56 (m, 4H), 1,31 - 1,15 (m, 12H), 1,05 (p, *J* = 7,5 Hz, 12H), 0,72 (p, *J* = 7,5 Hz, 12H), -2,62 (p, *J*_{PH} = 27,6 Hz, 1H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 21,4.

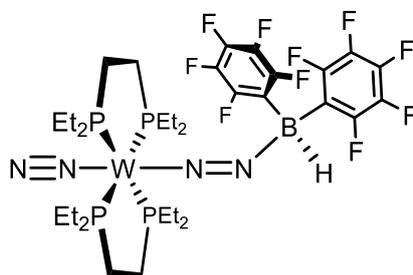
RMN ¹⁵N (61 MHz, C₆D₆) δ -57,4, le deuxième signal n'est pas observé.

RMN ¹⁹F (376,5 MHz, C₆D₆) δ -133,2 (dd, *J*_{FF} = 26, 10 Hz, 4F_{ortho}), -158,1 (t, *J*_{FF} = 21 Hz, 2F_{para}) -164,1 - -164,6 (m, 4F_{meta}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 42,9 (*J*_{PW} = 279 Hz).

IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 2965, 2937, 2907, 2879, 1906, 1644, 1579, 1510, 1457 (s), 1431 (s), 1380, 1290, 1246, 1114, 1085, 1040, 1028, 963 (s), 867, 844, 811, 803, 760, 736 (s), 710, 676, 667.

Anal. Élem. calc. pour C₄₄H₅₀B₂F₂₀N₂P₄W : C, 39,61 ; H, 5,09 ; N, 2,89. Obt. : C, 39,69 ; H, 4,72 ; N, 2,74.

1.13. Caractérisation partielle de l'adduit **58****58****MW : 998,30 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 26 mg, 40 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 15,1 mg, 43,7 μmol, 1,10 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. L'addition de toluène-*d*₈ (0,6 mL) provoque un dégagement de gaz (N₂) de la solution orange foncé. Un mélange entre le complexe **52**, **54** et **58** est observé.

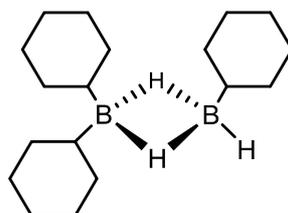
RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 4,28 (B–H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ –14,3 (B–H).

RMN ¹⁹F (376,5 MHz, C₆D₆) δ –133,1 (dd, *J*_{FF} = 24,3, 8,6 Hz, 4F_{ortho}), –160,7 (t, *J*_{FF} = 20,6 Hz, 2F_{para}) –165,2 – –165,7 (m, 4F_{meta}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 35,6 (*J*_{PW} = 294 Hz).

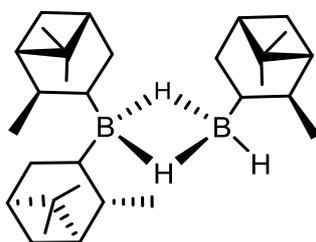
IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 2051, 1779.

1.14. Caractérisation partielle du composé **62****62****MW : 274,11 g.mol⁻¹**

HBCy₂ (**7**, 13,8 mg, 77 μmol) est introduit dans un flacon dans une boîte à gants et est partiellement solubilisé dans 0,5 mL de C₆D₆. La solution est mise à chauffer à 60 °C pendant 1 h au bout de laquelle la solution est limpide. Le produit n'a pas été isolé du BCy₃ formé lors de la réaction.

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 81,89 (BCy₃), 35,86 (Cy₂BH₂BHCy), 17,57 (Cy₂BH₂BHCy).

1.15. Synthèse du composé **64**



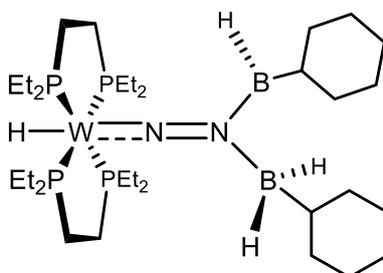
64

MW : 436,38 g.mol⁻¹

HBIpc₂ (**42**, 17,2 mg, 60 μmol) est introduit dans un flacon dans une boîte à gants et est solubilisé dans 0,5 mL de C₆D₆, la solution est limpide. Les produits n'ont pas été isolés (l'alpha-pinène est formé de façon concomitante).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 37,53 (Ipc₂BH₂BHIpc), 18,69 (Ipc₂BH₂BHIpc).

1.16. Synthèse du complexe **65**



65

MW : 816,30 g.mol⁻¹

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 52,2 mg, 80 μmol, 1,00 équiv.), HBCy₂ (**7**, 56,7 mg, 320 μmol, 4,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 2,8 mg, 8 μmol, 0,10 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après avoir ajouté le C₆D₆ (0,6 mL), le mélange orange-rouge est chauffé 60 °C pendant 2 h. La solution est ensuite concentrée à 0,3 mL sous vide avant d'ajouter une couche de pentane sur la solution et de stocker la solution à -40 °C. Après une semaine, des cristaux orange sont formés et récupérés par décantation avant d'être séchés sous vide (**65**, 50 mg, 61 μmol, 76%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 3,29 (br s, 2H), 2,18 (tq, *J* = 7,5, 4,1, 3,1 Hz, 8H), 2,06 (t, *J* = 11,6 Hz, 8H), 1,94 (s, 2H), 1,82 - 1,63 (m, 5H), 1,63 - 1,38 (m, 14H), 1,39 - 1,18 (m, 10H), 1,14 (p, *J* = 7,6 Hz, 12H), 0,73 (p, *J* = 7,4 Hz, 12H), -3,38 (p, *J* = 30,4 Hz, 1H).

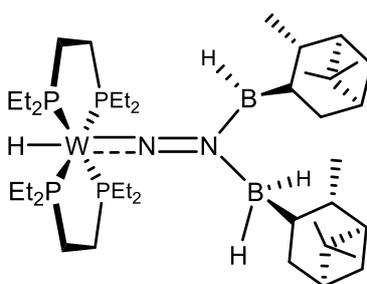
RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ -4,20 (br s), -30,0 (t, *J* = 91,0 Hz).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 41,7 (*J*_{PW} = 282 Hz).

IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 2958, 2900, 2783, 1603, 1503, 1456, 1362, 1335, 1274, 1188, 1163, 1124, 1095, 1081, 1029, 982, 867, 802, 755, 732, 710, 693, 686, 662.

Anal. Élem. calc. pour C₃₂H₇₄B₂N₂P₄W: C, 47,08 ; H, 9,14 ; N, 3,43. Obt. : C, 47,10 ; H, 8,90 ; N, 3,26.

1.17. Synthèse du complexe **66**



66

MW : 924,48 g.mol⁻¹

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 13,1 mg, 20 μmol, 1,00 équiv.), HBIpc₂ (**42**, 11,6 mg, 40 μmol, 2,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 0,7 mg, 2 μmol, 0,10 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après avoir ajouté le C₆D₆ (0,4 mL), le mélange orange-rouge est chauffé à 60 °C pendant 15 minutes. Le produit n'a été isolé seulement sous forme d'une huile visqueuse contenant encore un peu de benzène, utilisée pour l'analyse élémentaire.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 3,40 (br s, 3H), 2,59 - 2,50 (m, 2H), 2,43 - 2,34 (m, 4H), 2,27 - 2,13 (m, 12H), 2,06 - 1,97 (m, 3H), 1,82 (m, 2H), 1,74 - 1,65 (m, 3H), 1,48 (d, $J = 7,2$ Hz, 8H), 1,45 (s, 6H), 1,37 (s, 6H), 1,20 - 1,10 (m, 16H), 0,80 - 0,68 (m, 20H), $-3,33$ (p, $J = 30,7$ Hz, 1H).

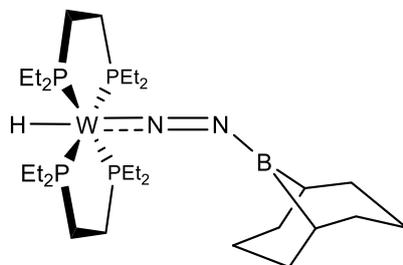
RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ $-3,91$ (br s), $-30,06$ (t, $J_{\text{BH}} = 88,9$ Hz).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6) δ 41,94 - 41,46 (m, $J_{\text{WP}} = 282$ Hz).

RMN ^{31}P (162 MHz, C_6D_6) δ 41,66 (s).

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{40}\text{H}_{85}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{W}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$: C, 54,34 ; H, 9,28 ; N, 2,85. Obt. : C, 54,09 ; H, 9,55 ; N, 2,56.

1.18. Synthèse du complexe **67**



67

MW : 746,37 g.mol $^{-1}$

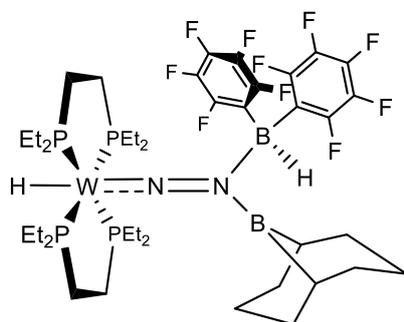
Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 26 mg, 40 μmol , 1,00 équiv.), 9-BBN (**8**, 4,9 mg, 40 μmol , 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 1,4 mg, 4 μmol , 0,10 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après avoir ajouté le C_6D_6 (0,5 mL), le mélange orange-rouge est chauffé 70 °C pendant 14 jours. La solution est séchée sous vide avant d'extraire avec du pentane. Le filtrat est ensuite concentré sous vide avant d'être stocké à -40 °C. Après un jour de petits cristaux apparaissent.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 2,08 - 1,99 (m, 12H), 1,89 - 1,85 (m, 3H), 1,80 - 1,71 (m, 6H), 1,68 - 1,62 (m, 3H), 1,51 (s, 2H), 1,47 - 1,34 (m, 12H), 1,17 (dt, $J = 14,8, 7,6$ Hz, 12H), 0,87 (dt, $J = 13,6, 7,5$ Hz, 12H), $-3,33$ (p, $J = 26,3$ Hz, 1H).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ 45,88.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ $-130,96$ (d, $J = 25,6$ Hz), $-166,05$ (t, $J = 20,2$ Hz), $-167,15$ - $-167,57$ (m).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6) δ 45,03 ($J_{\text{WP}} = 282$ Hz).

1.19. Synthèse du complexe **69****69**MW : 1092,29 g.mol⁻¹

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 19,8 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.), 9-BBN (**8**, 3,8 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 10,4 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après avoir ajouté le C₆D₆ (0,6 mL), le mélange orange foncé est chauffé à 60 °C pendant 4 h. La solution est ensuite concentrée à 0,3 mL sous vide avant d'ajouter une couche de pentane (2 mL) sur la solution et de stocker la solution à -40 °C. Après un jour, des cristaux orange sont formés et récupérés par décantation avant d'être séchés sous vide (**67**, 23 mg, 21 μmol, 70%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 3,98 (d, *J* = 107,1 Hz, 1H), 2,15 - 1,98 (m, 4H), 1,97 - 1,85 (m, 4H), 1,85 - 1,77 (m, 2H), 1,72 (q, *J* = 4,7, 4,2 Hz, 4H), 1,65 - 1,44 (m, 10H), 1,39 - 1,26 (m, 6H), 1,22 - 1,07 (m, 8H), 1,00 (p, *J* = 7,4 Hz, 12H), 0,62 (p, *J* = 7,4 Hz, 12H), -4,10 (p, *J* = 34,1 Hz, 1H).

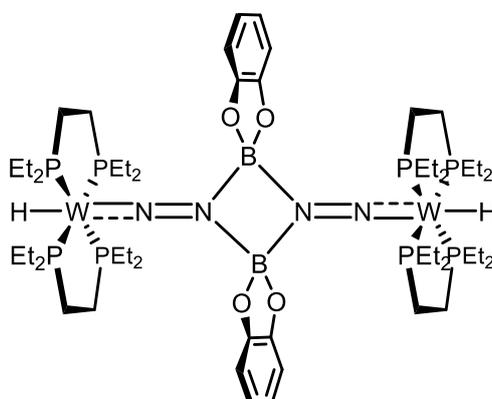
RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ -11,4 (s), le signal de l'atome de bore tricoordiné n'a pas été détecté.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -132,72 (dd, *J*_{FF} = 25,5, 9,3 Hz, 4F_{ortho}), -162,53 (t, *J*_{FF} = 20,2 Hz, 2F_{para}), -165,98 - -166,45 (m, 4F_{meta}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 40,7 (*J*_{PW} = 287 Hz).

IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 2965, 2937, 2917, 2881, 2354, 1639, 1507, 1452, 1375, 1332, 1264, 1228, 1108, 1091, 1075, 1039, 1028, 964, 936, 887, 869, 844, 803, 736, 712, 680, 662.

Anal. Élem. calc. pour C₄₀H₆₄B₂F₁₀N₂P₄W: C, 43,98 ; H, 5,91 ; N, 2,65. Obt. : C, 44,00 ; H, 6,08 ; N, 2,48.

1.20. Synthèse du complexe **71****71****MW : 1488,51 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 52,2 mg, 80 μmol, 1,00 équiv.) et HBcat (**70**, 8,6 μL, 80 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après avoir ajouté le C₆D₆ (0,6 mL), le mélange orange foncé est chauffé à 60 °C pendant 3 jours. La solution est ensuite concentrée à 0,3 mL sous vide avant d'ajouter de l'hexane (2 mL). La solution trouble est ensuite centrifugée et le liquide jaune orange résultant est refroidi à -40 °C. Après une semaine, un mélange poudre/cristaux rouge est obtenu par filtration et séchage sous vide (**71**, 26,6 mg, 18 μmol, 45%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus par ajout de pentane à la solution de **71** dans le C₆D₆ avant de stocker la solution à -40 °C (33%).

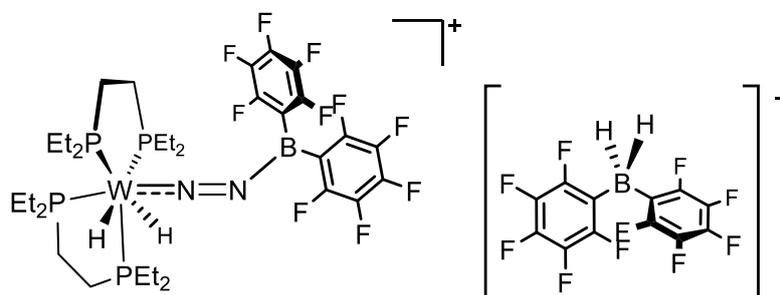
RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 6,90 - 6,86 (m, 4H), 6,83 - 6,79 (m, 4H), 2,10 - 1,87 (m, 16H), 1,70 (ddd, *J* = 11,1, 9,2, 5,5 Hz, 8H), 1,40 - 1,23 (m, 24H), 1,15 (p, *J* = 7,4 Hz, 24H), 0,82 - 0,70 (m, 24H), -3,60 (p, *J* = 29,2 Hz, 2H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 5,4 (s).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 43,8 (*J*_{PW} = 286 Hz).

IR (ATR) *v*/cm⁻¹ = 2958, 2900, 2839, 2272, 1604, 1503, 1457, 1378, 1362, 1335, 1274, 1188, 1163, 1124, 1095, 1081, 1029, 982, 867, 802, 755, 732, 710, 693, 686, 661.

Anal. Élem. calc. pour C₅₂H₁₀₆B₂N₄O₄P₈W₂ : C, 41,96 ; H, 7,18 ; N, 3,76. Obt. : C, 42,2 ; H, 7,40 ; N, 3,70.

1.21. Synthèse du complexe **72****72****MW : 1318,24 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 19,6 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**30**, 19,6 mg, 57 μmol, 1,90 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après avoir ajouté le C₆D₆ (0,6 mL), un dégagement gazeux est observé et le mélange devient vert-marron. La solution est ensuite transférée dans un tube de Young pressurisable afin d'ajouter 2 bar de dihydrogène à la solution. La solution est agitée 10 minutes au bout desquelles elle se colore en orange avec apparition d'un précipité huileux. Le produit n'a jamais pu être isolé.

RMN ¹H (600 MHz, C₆D₆) δ 3,03 - 2,49 (m, 2H), 2,31 (ddd, *J*_{PH} = 50,1, 42,7, 26,8 Hz, 2H), 1,81 - 1,42 (m, 8H), 1,41 - 1,30 (m, 4H), 1,30 - 1,19 (m, 8H), 1,13 - 0,99 (m, 5H), 0,99 - 0,89 (m, 3H), 0,89 - 0,80 (m, 7H), 0,80 - 0,74 (m, 3H), 0,72 - 0,67 (m, 4H), 0,56 (dt, *J* = 15,0, 7,7 Hz, 6H).

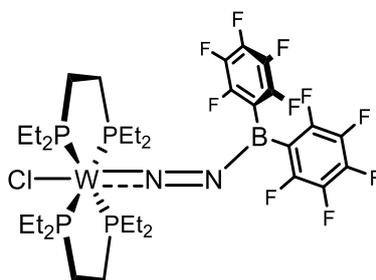
RMN ²D (92 MHz, C₆D₆) δ 2,37 (br s).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 25,4 (br s), -30,16 (t, *J*_{BH} = 86,1 Hz).

RMN ¹⁵N (40,56 MHz, C₆D₆) δ -48,84 (ddq, *J* = 16,3, 10,4, 5,3, 4,5 Hz), -88,61 - -89,72 (m).

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -131,39 (d, *J* = 24,6 Hz, 2F_{ortho}), -133,20 (dd, *J* = 24,9, 9,6 Hz, 2F_{ortho}), -152,47 (t, *J* = 20,6 Hz, 1F_{para}), -161,86 (td, *J* = 22,8, 9,4 Hz, 2F_{méa}), -165,11 (t, *J* = 20,4 Hz, 1F_{para}), -166,46 - -167,21 (m, 2F_{méa}).

RMN ³¹P (243 MHz, C₆D₆) δ 48,76 (t, *J* = 18,7 Hz, *J*_{WP} = 161 Hz, 1P), 46,37 (dd, *J* = 23,0, 18,6 Hz, *J*_{WP} = 158 Hz, 2P), 5,69 (t, *J* = 22,8 Hz, *J*_{WP} = 132 Hz, 1P).

1.22. Synthèse du complexe **75****75****MW : 1004,73 g.mol⁻¹**

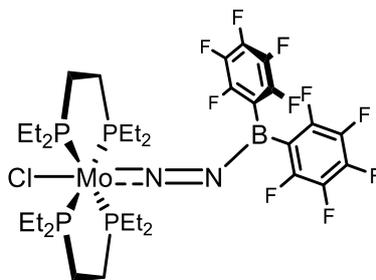
Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 19,7 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et ClB(C₆F₅)₂ (**37**, 11,5 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après ajout du C₆D₆ (0,5 mL), un dégagement gazeux est observé (libération de N₂) et la solution devient verte. La solution est concentrée et du pentane est ajouté. Après une nuit à -40 °C des cristaux verts apparaissent (**75**, 18 mg, 18 μmol, 60%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 1,95 - 1,75 (m, 12H), 1,70 (tdd, *J* = 9,7, 7,6, 3,8 Hz, 4H), 1,43 - 1,22 (m, 8H), 1,02 (p, *J* = 7,3 Hz, 12H), 0,90 (p, *J* = 7,3 Hz, 12H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 22,03.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -133,42 (dd, *J* = 25,9, 9,8 Hz, 2F_{ortho}), -157,07 (t, *J* = 20,4 Hz, 1F_{para}), -163,70 (ddd, *J* = 26,2, 20,3, 9,4 Hz, 2F_{meta}).

RMN ³¹P (162 MHz, C₆D₆) δ 33,32 (*J* = 282 Hz).

1.23. Synthèse du complexe **76****76****MW : 916,84 g.mol⁻¹**

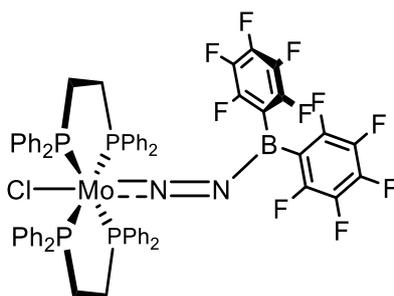
Trans-[Mo(N₂)₂(depe)₂] (**55**, 16,9 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et ClB(C₆F₅)₂ (**37**, 11,4 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après ajout du C₆D₆ (0,5 mL), un dégagement gazeux est observé (libération de N₂) et la solution devient orange-marron. Le produit n'a pas été isolé (Rendement RMN > 95%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 1,90 (dq, *J* = 15,9, 8,0 Hz, 4H), 1,70 (dq, *J* = 23,7, 7,7 Hz, 12H), 1,46 (hept, *J* = 7,3, 6,7 Hz, 4H), 1,33 (dh, *J* = 12,8, 7,1, 6,7 Hz, 4H), 1,02 (p, *J* = 7,2 Hz, 12H), 0,92 (p, *J* = 7,0 Hz, 12H).

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -133,36 (dd, *J* = 25,8, 10,0 Hz, 2F_{ortho}), -156,21 (t, *J* = 20,6 Hz, 1F_{para}), -163,40 (ddd, *J* = 29,4, 20,7, 9,8 Hz, 2F_{meta}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 47,49.

1.24. Synthèse du complexe **77**



77

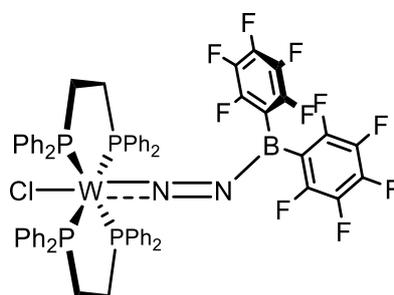
MW : 1301,19 g.mol⁻¹

Trans-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (**50**, 13,2 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et ClB(C₆F₅)₂ (**37**, 11,4 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après ajout du C₆D₆ (0,5 mL), un dégagement gazeux est observé (libération de N₂) et la solution devient orange-marron. Le produit n'a pas été isolé (Rendement RMN > 90%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7,41 - 7,33 (m, 8H), 7,25 - 7,18 (m, 8H), 6,96 - 6,89 (m, 12H), 6,82 (t, *J* = 7,5 Hz, 12H), 2,58 (dd, *J* = 25,0, 11,1 Hz, 4H), 1,36 (s, 4H).

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -132,40 (dd, *J* = 25,6, 9,2 Hz, 2F_{ortho}), -155,96 (t, *J* = 20,8 Hz, 1F_{para}), -163,15 (ddd, *J* = 28,6, 19,8, 9,0 Hz, 2F_{méta}).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 49,98.

1.25. Synthèse du complexe **78****78****MW : 1388,19 g.mol⁻¹**

Trans-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**2**, 52 mg, 50 μmol, 1,00 équiv.) et ClB(C₆F₅)₂ (**37**, 19 mg, 50 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après ajout du C₆D₆ (0,5 mL), un dégagement gazeux est observé (libération de N₂) et la solution devient vert-marron. Du pentane est ajouté (4 mL) et après quelques minutes à TA, une poudre cristalline de couleur bronze est observée. Le complexe **78** est obtenu après lavage au pentane et séchage sous vide (**78**, 43 mg, 30 μmol, 62%).

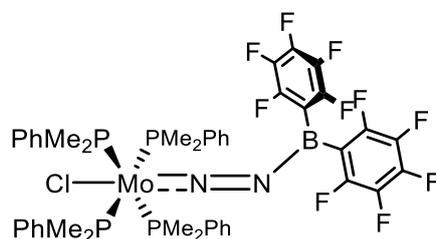
RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7,45 (s, 8H), 7,07 (s, 8H), 6,97 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H), 6,89 (d, *J* = 6,6 Hz, 4H), 6,82 (t, *J* = 7,6 Hz, 8H), 2,60 (s, 4H), 2,48 (s, 4H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 19,01.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -132,37 (dd, *J* = 26,4, 9,0 Hz, 2F_{ortho}), -156,74 (t, *J* = 20,9 Hz, 1F_{para}), -163,24 - -163,52 (m, 2F_{mé}ta).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ 34,62 (*J*_{WP} = 285 Hz).

Anal. Élem. calc. pour C₆₄H₄₈BClF₁₀N₂P₄W : C, 55,34 ; H, 3,48 ; N, 2,02. Obt. : C, 55,11 ; H, 2,68 ; N, 2,00.

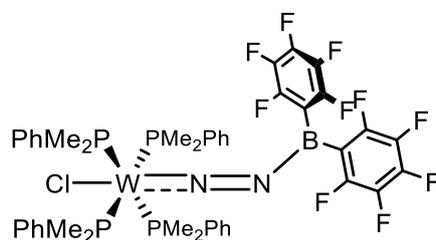
1.26. Synthèse du complexe **79****79****MW : 1056,94 g.mol⁻¹**

Trans-[Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**47**, 21,1 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) et ClB(C₆F₅)₂ (**37**, 11,4 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après ajout du C₆D₆ (0,5 mL), un dégagement gazeux est observé (libération de N₂) et la solution devient marron. Le produit n'a pas été isolé (Rendement RMN > 80%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7,49 (dd, *J* = 7,7, 3,9 Hz, 8H), 7,03 - 6,92 (m, 12), 1,32 (d, *J* = 2,7 Hz, 48H).

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -132,16 (dd, *J* = 24,7, 9,2 Hz, 2F_{ortho}), -155,42 (t, *J* = 20,7 Hz, 1F_{para}), -162,44 - -162,69 (m, 2F_{mé}ta).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ -0,27.

1.27. Synthèse du complexe **80****80****MW : 1144,83 g.mol⁻¹**

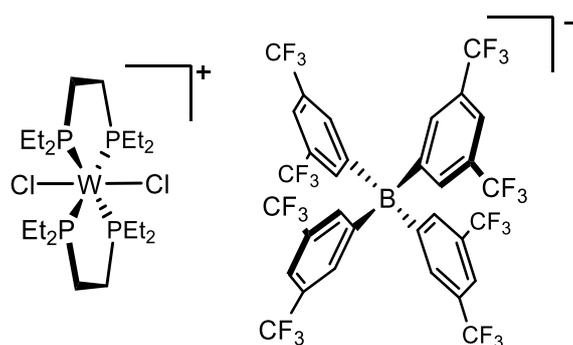
Trans-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**3**, 23,8 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.), ClB(C₆F₅)₂ (**37**, 11,4 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après avoir ajouté le C₆D₆ (0,5 mL), un dégagement gazeux est observé (libération de N₂) et la solution devient vert-marron. Le produit n'a pas été isolé (Rendement RMN > 95%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7,44 (dd, *J* = 8,3, 3,7 Hz, 8H), 7,02 (t, *J* = 7,6 Hz, 8H), 6,95 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H), 1,42 (d, *J* = 2,9 Hz, 48H).

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -132,13 (dd, *J* = 24,1, 8,3 Hz), -156,34 (t, *J* = 20,7 Hz), -163,00 (ddd, *J* = 28,4, 19,9, 9,9 Hz).

RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, C₆D₆) δ -22,50 (*J*_{WP} = 277).

1.28. Synthèse du complexe **82**



82

MW : 1530,46 g.mol⁻¹

Trans-[W(N₂)₂(depe)₂] (**52**, 9,8 mg, 15 μmol, 1,00 équiv.) et ClB(C₆F₅)₂ (**37**, 5,6 mg, 15 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon dans une boîte à gants. Après ajout du PhF (1 mL), un dégagement gazeux est observé et la solution devient verte-marron. Les solvants sont ensuite évaporés sous vide pendant 3 h, du DCM est ajouté et la solution résiduelle est séchée sous vide. Le résidu est ensuite solubilisé dans 0,4 mL de CD₂Cl₂. Le sel de NaBAr^F₄ (**81**, 13,3 mg, 15 μmol, 1,00 équiv.) est ensuite ajouté à la solution dont la couleur orange s'intensifie. Après 30 minutes d'agitation, la solution est filtrée afin de retirer la poudre blanche formée. L'ajout de pentane fait précipiter une huile qui est triturée jusqu'à l'obtention d'une poudre orange qui est ensuite mise à sécher sous vide. La poudre est ensuite dissoute dans 0,5 mL de PhF et du pentane est ajouté avant de stocker la solution à -40 °C. Des cristaux ont été

obtenus mais le rendement n'a pas été calculé. Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

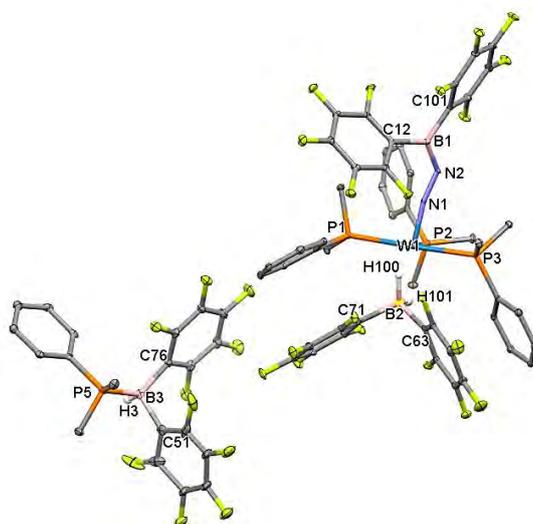
RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,76 (p, $J = 2,3$ Hz, $8\text{H}_{\text{ortho}} \text{BAr}^{\text{F}_4}$), 7,60 (s, $4\text{H}_{\text{para}} \text{BAr}^{\text{F}_4}$), 5,76 (br s, 24H), 2,37 (br s, $J = 9,4$ Hz, 8H), $-1,04$ (br s, 8H), $-3,09$ (br s, 4H).

RMN ^{11}B (128 MHz, CD_2Cl_2) δ $-6,56$.

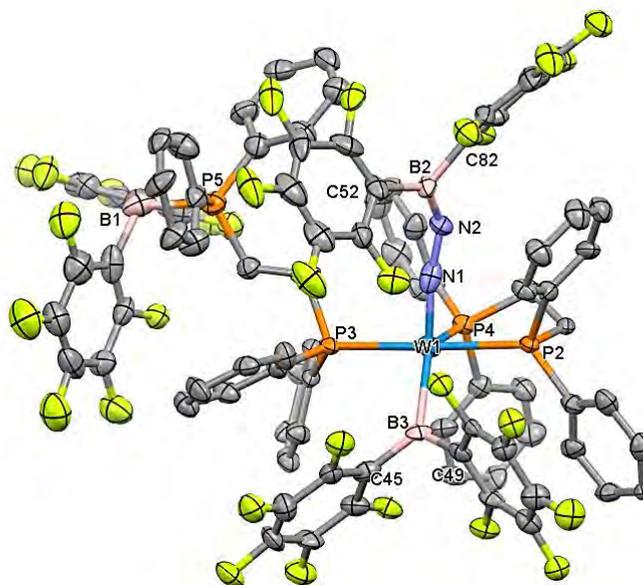
RMN ^{19}F (377 MHz, CD_2Cl_2) δ $-62,82$.

2. Données cristallographiques

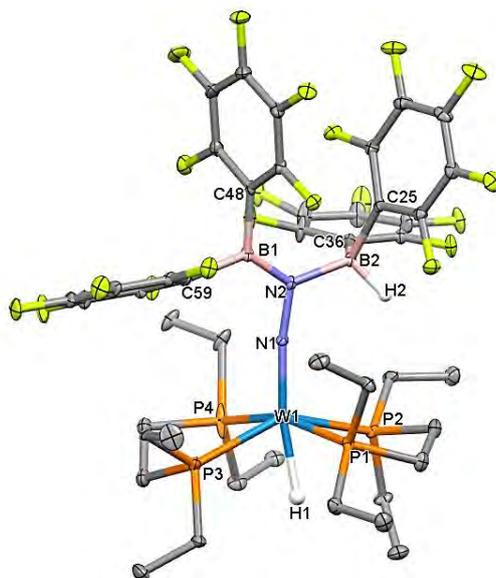
2.1. Complexe **46** et adduit **44**



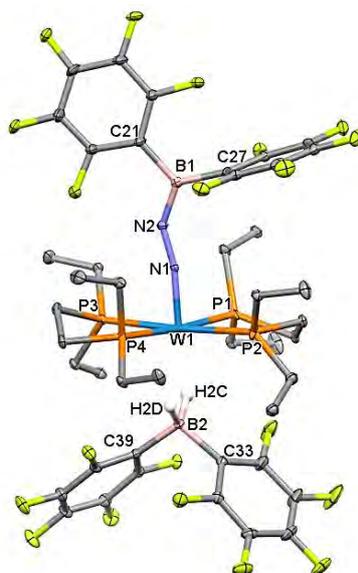
Formule chimique	C ₇₄ H ₆₅ B ₃ F ₃₀ N ₂ OP ₄ Si ₂ W
Mr	1964,62
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinic, <i>P</i> -1
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	12,5483(6), 13,7502(6), 23,4916(10)
α, β, γ (°)	100,241(1), 90,891(1), 96,368(1)
V (Å ³)	3961,5(3)
Z	2
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	1,69
Taille du cristal (mm)	0,10 × 0,04 × 0,02
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,683, 0,746
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	79848, 14437, 12738
Rint	0,060
θmax (°)	25,4
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,030, 0,114, 1,15
Nb de réflexions	14437
Nb de paramètres	1072
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	0,83, -1,06

2.2. Complexe **49**

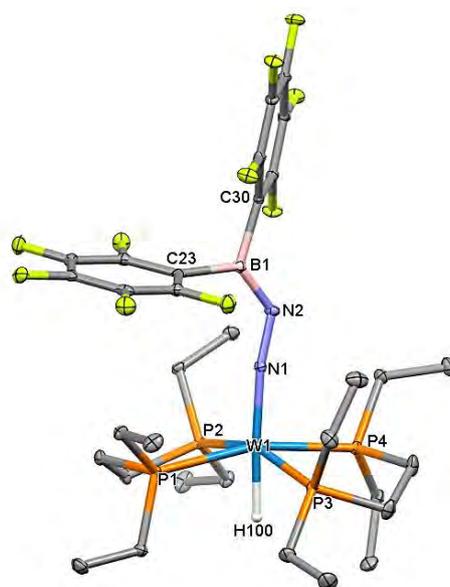
Formule chimique	C ₈₈ H ₄₉ B ₃ F ₃₀ N ₂ P ₄ W
Mr	2044,45
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>
Température (K)	143 K
a, b, c (Å)	15,9453(5), 21,5535(8), 31,8323(13)
α, β, γ (°)	90, 90,914(4), 90
V (Å ³)	10938,6(7)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 1,54184 Å
μ (mm ⁻¹)	3,30
Taille du cristal (mm)	0,22 × 0,12 × 0,03
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,423, 0,999
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	131190, 16891, 8588
Rint	0,277
θmax (°)	61,8
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,113, 0,318, 0,98
Nb de réflexions	16891
Nb de paramètres	1153
Traitement des atomes H	Paramètres des atomes H contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	4,05, -0,82

2.3. Complexe **53**

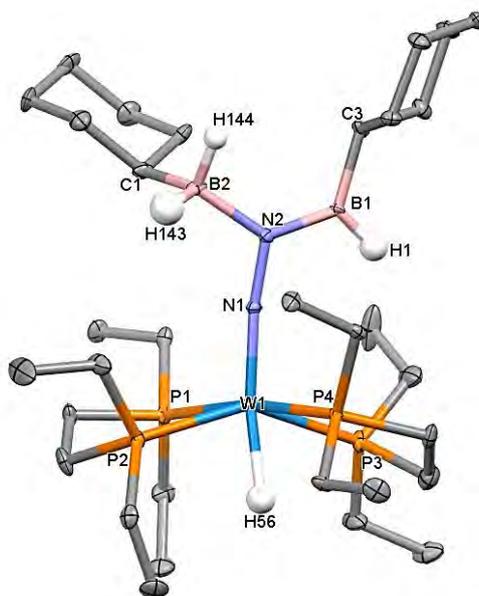
Formule chimique	C ₄₄ H ₅₀ B ₂ F ₂₀ N ₂ P ₄ W
Mr	1316,21
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinic, <i>P</i> -1
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	11,4314(6), 14,0499(7), 18,2093(9)
α, β, γ (°)	75,397(1), 83,913(1), 67,731(1)
V (Å ³)	2618,9(2)
Z	2
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	2,43
Taille du cristal (mm)	0,15 × 0,10 × 0,03
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,657, 0,746
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	52181, 10647, 9802
Rint	0,046
θmax (°)	26,4
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,032, 0,088, 1,15
Nb de réflexions	10647
Nb de paramètres	697
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
Δpmax, Δpmin (e Å ⁻³)	1,46, -1,08

2.4. Complexe **54**

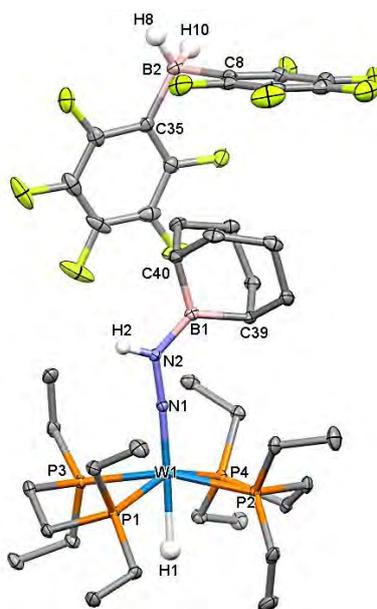
Formule chimique	C ₄₄ H ₅₀ B ₂ F ₂₀ N ₂ P ₄ W
Mr	1316,21
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinic, <i>P</i> -1
Température (K)	107 K
a, b, c (Å)	11,032(2), 13,107(3), 22,361(5)
α , β , γ (°)	106,898(4), 101,566(4), 91,222(5)
V (Å ³)	3019,9(11)
Z	2
Type de radiation	Mo K α radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	2,11
Taille du cristal (mm)	0,18 × 0,12 × 0,03
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,703, 0,746
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$l > 2\sigma(l)$]	65057, 12224, 11767
Rint	0,029
θ_{\max} (°)	26,4
Affinement	
R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S	0,021, 0,059, 1,09
Nb de réflexions	12224
Nb de paramètres	678
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,65, -0,45

2.5. Complexe **59**

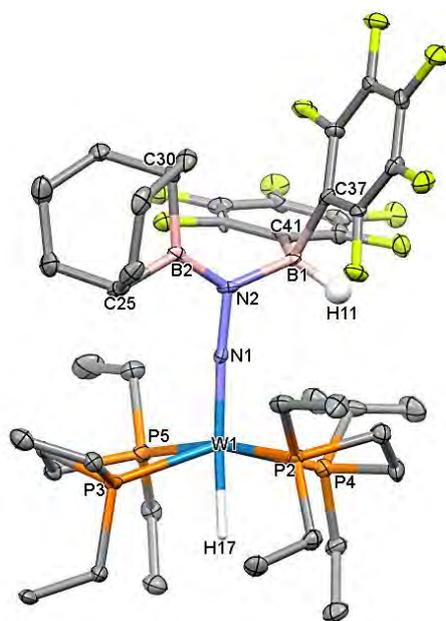
Formule chimique	C ₃₂ H ₄₉ BF ₁₀ N ₂ P ₄ W
Mr	970,27
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	11,2568(5), 13,6907(6), 24,8793(11)
α, β, γ (°)	90, 91,331(1), 90
V (Å ³)	3833,2(3)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	3,26
Taille du cristal (mm)	0,15 × 0,12 × 0,08
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,694, 0,746
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	73578, 7794, 7181
Rint	0,048
θmax (°)	26,4
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,018, 0,040, 1,07
Nb de réflexions	7794
Nb de paramètres	462
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	1,32, -0,87

2.6. Complexe **65**

Formule chimique	C ₃₂ H ₇₄ B ₂ N ₂ P ₄ W
Mr	816,32
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	12,04190(2), 20,70460(3), 15,84060(3)
α, β, γ (°)	90, 92,842(3), 90
V (Å ³)	3944,56(2)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	3,11
Taille du cristal (mm)	0,10 × 0,04 × 0,02
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,84, 0,94
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	113933, 9696, 6634
Rint	0,138
θmax (°)	28,3
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,049, 0,024, 0,90
Nb de réflexions	6630
Nb de paramètres	382
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	4,80, -4,01

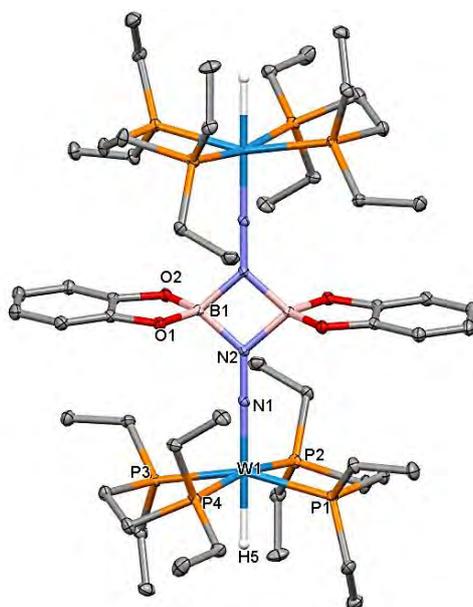
2.7. Complexe **68**

Formule chimique	C ₂₈ H ₆₄ BN ₂ P ₄ W C ₁₂ F ₁₀ BH ₂
Mr	1094,32
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>
Température (K)	103 K
a, b, c (Å)	17,68440(7), 14,12260(6), 20,10670(8)
α, β, γ (°)	90, 112,093(5), 90
V (Å ³)	4652,93(17)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	2,69
Taille du cristal (mm)	0,16 × 0,09 × 0,03
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,80, 0,92
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	113600, 11466, 9783
Rint	0,059
θmax (°)	28,3
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,028, 0,073, 0,96
Nb de réflexions	1149
Nb de paramètres	536
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	1,99, -1,23

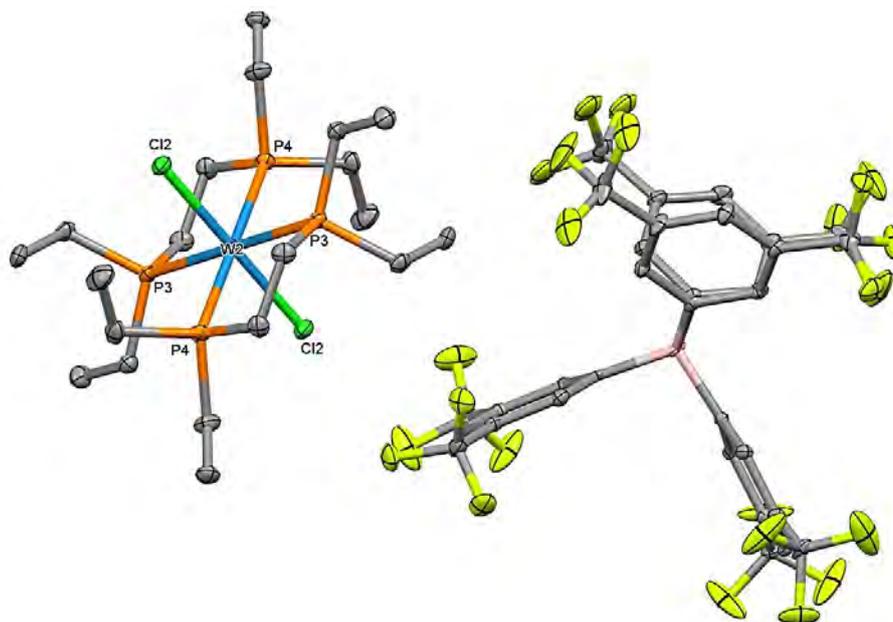
2.8. Complexe **69**

Formule chimique	C ₂₇ H ₁₃₆ B ₄ F ₂₀ N ₄ P ₃ W ₂
Mr	2276,76
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, C2/c
Température (K)	110 K
a, b, c (Å)	21,15760(4), 19,95340(4), 23,90660(4)
α, β, γ (°)	90, 106,795(3), 90
V (Å ³)	9662,06(13)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	2,60
Taille du cristal (mm)	0,12 × 0,07 × 0,02
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,71, 0,95
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2σ(I)]	77544, 8550, 4245
Rint	0,166
θmax (°)	25,1
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,041, 0,041, 0,92
Nb de réflexions	4240
Nb de paramètres	566
Traitement des atomes H	Paramètres des atomes H contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	1,30, -1,88

2.9. Complexe 71



Formule chimique	C ₅₂ H ₁₀₆ B ₂ N ₄ O ₄ P ₆ W ₂
Mr	1488.55
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinic, <i>P</i> ₁
Température (K)	110 K
a, b, c (Å)	12,6243(9), 15,7892(11), 16,1110(12)
α, β, γ (°)	91,132(2), 91,227(2), 92,249(2)
V (Å ³)	3207,5
Z	2
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	3,83
Taille du cristal (mm)	0,12 × 0,08 × 0,02
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,77, 0,93
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	86276, 18961, 14292
Rint	0,061
θmax (°)	30,2
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,033, 0,032, 1,07
Nb de réflexions	13329
Nb de paramètres	657
Traitement des atomes H	Atomes H traités par un mélange d'affinement indépendant et contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	1,56, -1,09

2.10. Complexe **82**

Formule chimique	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ ·C ₂₀ H ₄₈ Cl ₂ P ₄ W
Mr	1530,44
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinic, <i>P</i> ₁
Température (K)	110 K
a, b, c (Å)	12,8472(1), 14,4461(1), 19,3710(1)
α, β, γ (°)	108,898(4), 94,296(5), 94,608(5)
V (Å ³)	3370,84(9)
Z	2
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	1,99
Taille du cristal (mm)	0,16 × 0,11 × 0,03
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,657, 0,747
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	11373, 11373, 9234
Rint	0,056
θmax (°)	24,7
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,039, 0,127, 1,17
Nb de réflexions	11373
Nb de paramètres	769
Traitement des atomes H	Paramètres des atomes H contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	1,38, -0,88

Chapitre III : Utilisation d'un complexe nitrure dans une paire de Lewis frustrée

1. Introduction

1.1. État de l'art

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que la fonctionnalisation du diazote dans des complexes d'haptacité $\eta^1\text{-N}_2$ où le ligand N_2 n'est pas réduit (N_2^0) est réalisable, cependant une labilité du ligand N_2 peut être observée dans certains cas. Une autre façon de fonctionnaliser le diazote, que nous avons voulu explorer, est d'utiliser les complexes nitrure, où l'azote est triplement lié au centre métallique. En effet, le ligand diazote peut être réduit par 6 électrons, ce qui résulte en la rupture de la molécule de diazote et la formation de nitrure comme montré historiquement par l'équipe de Cummins.²⁹ L'azote terminal dans ces complexes nitrure de molybdène est nucléophile (le nitrure peut être électrophile ou même amphiphile suivant le métal),¹²² ce qui lui permet d'être fonctionnalisé par de nombreux électrophiles afin de former des liaisons $\text{N-B}^{123,124}$, $\text{N-Si}^{125,126}$ et $\text{N-C}^{123,127}$.

En 2004, l'équipe de Cummins a décrit la synthèse de nombreux adduits d'acides de Lewis neutres sur le complexe de nitrure $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) (avec $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$) de formule $[\text{X}_3\text{E-NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1-LA**) (avec $\text{X} = \text{F}$, $\text{E} = \text{B}$; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{E} = \text{B}$, Al , Ga , In ; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{E} = \text{Al}$; $\text{X} = \text{I}$, $\text{E} = \text{Al}$) ou $[\text{Cl}_2\text{E-NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (avec $\text{E} = \text{Ga}$, Sn) (voir schéma 1).¹²³ La coordination de l'acide de Lewis BF_3 est mise en évidence par un blindage du signal de l'atome de bore en RMN ^{11}B (10 ppm pour BF_3 contre $-2,8$ ppm pour **1-BF₃**) et par un déplacement du signal de l'azote coordonné à l'atome de bore vers les champs faibles de 248 ppm par rapport au complexe **1**. De plus, l'analyse de monocristaux de l'adduit **1-BF₃** a confirmé la formation d'une liaison dative entre le borane et le nitrure ($d_{\text{BN}} = 1,609(7)$ Å).

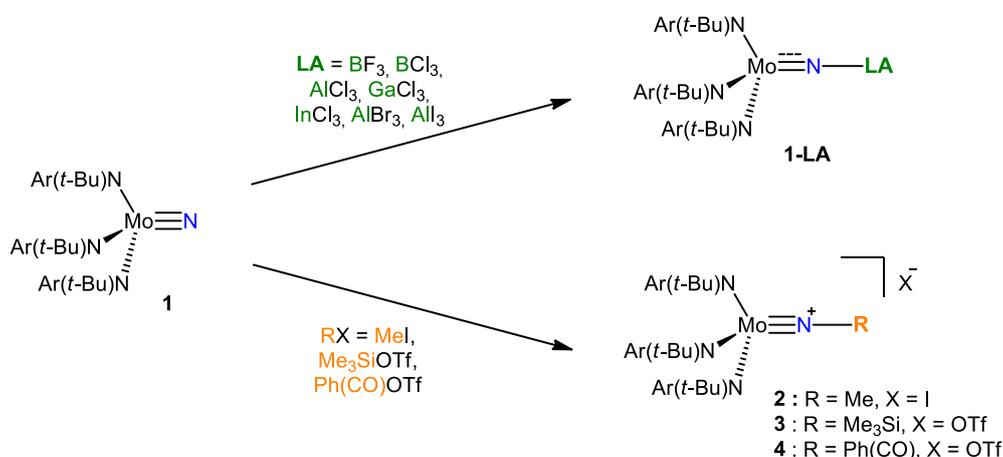


Schéma 1. Synthèse des adduits **1-LA** et des complexes imido cationiques **2-4**.

Dans le même article, l'équipe de Cummins a également décrit la synthèse d'une série de complexes imido cationiques $[\text{RNMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]\text{X}$ préparés par réaction d'électrophiles R-X (avec $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$; $\text{R} = \text{PhC}(\text{O})$ ou Me_3Si , $\text{X} = \text{OTf}$ ($\text{OTf} = \text{SO}_3\text{CF}_3$)) avec le complexe **1** avec des rendements allant de 72 à 92% (voir schéma 1).¹²³ L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristaux a révélé que la longueur de la liaison N-C dans **4** est de l'ordre de grandeur d'une liaison simple (1,422(5) Å) alors que la liaison N-Si dans **3** est légèrement plus longue qu'une liaison simple (1,795(6) Å attendu à ~1,715 Å). En 2006, l'équipe de Cummins a également montré qu'il est possible de fonctionnaliser le nitrure $[\text{NMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) (avec $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$) avec des chlorures d'acyles (R-CO-Cl , avec $\text{R} = \text{Ph}$, t-Bu , Me) avec de bons rendements (de 64 à 92%).¹²⁷ Pour cela, l'utilisation d'un fort électrophile (R_3Si^+) est nécessaire. En effet, le complexe **1** ne réagissant pas directement avec des chlorures d'acyles même en chauffant mais réagissant avec des électrophiles tels que Me_3SiOTf ,¹²³ le groupement Me_3Si^+ a été reconnu par l'équipe de Cummins comme un acide de Lewis capable de promouvoir la réaction entre un chlorure d'acyle et le complexe **1**. Cette réactivité a par la suite été utilisée dans un cycle synthétique permettant la formation de nitriles $\text{R-C}\equiv\text{N}$ (avec $\text{R} = \text{Ph}$, t-Bu , Me) à partir des chlorures d'acyles et du diazote.¹²⁷

En 2018, l'équipe de Mézailles a reporté la formation du complexe borylimido hydrido **7** à partir d'un complexe nitrure de molybdène et de pinacolborane **6** (voir schéma 2).¹²⁴ Un signal d'hydrure a été observé sous la forme d'un doublet de triplet à $\delta -5,6$ ppm sur le spectre RMN ^1H et la boration a été confirmée par la présence d'un signal large déblindé à $\delta 25,5$ ppm. Ceci a mis en évidence l'addition 1,2 de la liaison B-H sur le motif $\text{Mo}\equiv\text{N}$. L'analyse de la structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe **7** a montré que la liaison Mo=N (1,784(3) Å) est plus longue que dans le complexe de départ (1,656(2) Å) et a donc un caractère de liaison double. L'hydrure est en position *trans* du motif borylimido.

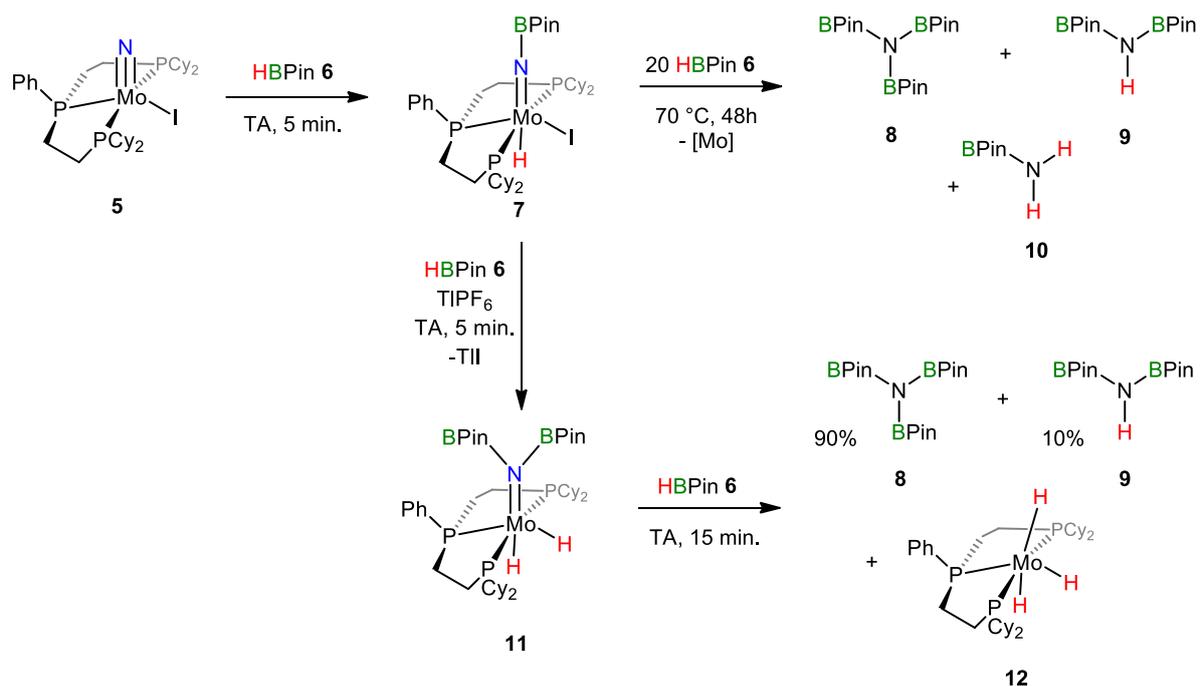


Schéma 2. Hydroboration d'un nitrure de molybdène conduisant à la formation de borylamine.

Le but étant ici de former des borylamines, l'équipe de Mézailles a décidé de faire réagir 20 équivalents de HBPin **6** avec le complexe **7**. La perte des signaux du complexe **7** en RMN ³¹P a été observée après 48 h à 70 °C, suggérant la formation d'espèces paramagnétiques. Trois signaux ont été observés en RMN ¹¹B à δ 25,0, 22,4 et 21,3 ppm correspondants aux boranes (PinB)₃N **8**, (PinB)₂NH **9** et (PinB)NH₂ **10**. Supposant que la saturation de la coordination empêche la seconde boration, le sel de thallium TIPF₆ a été utilisé afin d'abstraire l'iode, ce qui permet de former la borylamine (PinB)₃N **8** avec un rendement de 90% en 20 minutes à TA à partir du complexe **7** (voir schéma 2). L'addition simple de H-Si sur le motif Mo≡N du complexe **5** a également été réalisée par l'équipe de Mézailles en 2016 par réaction de **5** avec un bis(silane) conduisant à la libération d'espèce bis(silyl)amine.¹²⁵ Le produit de double addition du bis(silane) n'a été décrit que récemment et nécessite l'abstraction de l'iodure sur l'intermédiaire obtenu après la première addition de H-Si ou directement sur le complexe de départ **5**.¹²⁶

Une solution pour activer des petites molécules est d'utiliser la chimie des paires de Lewis frustrées comme nous avons pu le voir dans les chapitres précédents. Cependant, aucune paire de Lewis avec un nitrure n'a montré de réactivité proche de celle des PLF *a contrario*

des complexes oxo, qui peuvent être vu comme des complexes similaires au nitrure bien que l'atome d'oxygène terminal soit moins nucléophile. L'équipe de Ison a récemment décrit des réactivités de type PLF avec des complexes oxo ces dernières années. En effet, en 2013, ils ont décrit la synthèse d'adduit AL/BL entre les complexes [DAAmRe(O)(X)] (avec DAAm = N,N-bis(2-arylaminoéthyl)méthylamine ; X = Me **13**, Cl **14**) ou les complexes [DAPRe(O)(X)] (avec DAP = 2,6-bis((mésitylamino)méthyl)pyridine ; X = Me **15**, Cl **16**, I **17**, C(O)Ph **18**) et le borane B(C₆F₅)₃ **19** (voir schéma 3).¹²⁸ L'analyse par diffraction des rayons X des complexes **13-BCF** et **15-BCF** a confirmé la formation des adduits avec une longueur de liaison O–B de 1,559(2) et 1,526(3) Å respectivement. Par la suite, ils ont décrit la formation d'un adduit **20-BCF** entre le complexe [DAPRe(O)(Ph)] (**20**) et le borane B(C₆F₅)₃ **19** et ils ont mis en évidence un équilibre dynamique en solution (par analyse des spectres RMN ¹H et ¹⁹F en fonction de la température) suggérant la présence d'une PLF et non d'une paire de Lewis classique (voir schéma 3).¹²⁹

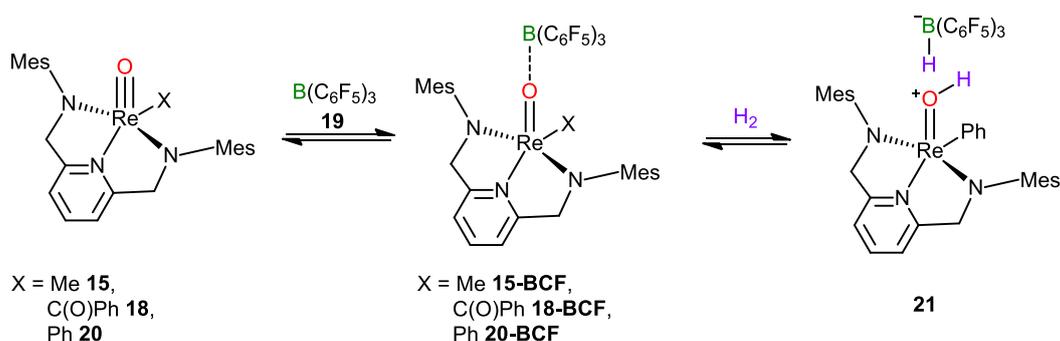


Schéma 3. Formation d'une PLF à partir d'un complexe oxo et B(C₆F₅)₃ **19** permettant l'activation du dihydrogène.

La longueur de la liaison O–B du complexe **20-BCF** (1,535(3) Å) est proche des adduits précédemment synthétisés ce qui indique qu'ils sont potentiellement aussi des FLP. De façon intéressante, ils ont montré que le complexe **20-BCF** est capable d'activer le dihydrogène à la façon des PLFs (voir schéma 3) et ainsi permet l'hydrogénation d'oléfines non activées. L'hydrogénation procède par activation électrophile de l'oléfine puis par rupture hétérolytique de H₂ (mécanisme sphère externe) ce qui diffère des autres catalyses où la coordination des substrats sur le centre métallique est généralement observée. En 2020, ils ont reporté la synthèse du nitrure [(SSS)Re(N)PPh₃] (**22**) (avec SSS = 2-mercaptoéthylsulfide), l'azote terminal étant attendu plus nucléophile que l'oxygène des complexes oxo précédents.¹³⁰ Plusieurs adduits AL/BL ont pu être obtenus à partir de ce complexe cependant du fait de la plus forte nucléophilie de l'azote par rapport à l'oxygène et du faible encombrement

stérique imposé par le ligand de la part du ligand, la formation efficace de PLF avec ce système a comme conséquence une faible capacité de ces adduits à catalyser l'hydrogénation d'oléfines non activées.

En 2018, l'équipe de Mösch-Zanetti met aussi en évidence la formation de PLF entre le complexe $[\text{MoO}(\text{N}t\text{-Bu})\text{L}_2]$ (**23**) (avec $\text{L} = \text{OC}_6\text{H}_3(\text{CHN-Ph})\text{-}2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-}4,6$) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **19** conduisant en la formation de l'adduit **24** (voir schéma 4).¹³¹ La réactivité de type PLF de ce composé a été mise en évidence par réaction avec des silanes (voir schéma 4). L'adduit **24** est capable de faire la rupture hétérolytique de la liaison H–Si conduisant à des complexes cationiques de formule générale $[\text{Mo}(\text{OSiR}_3)(\text{N}t\text{-Bu})\text{L}_2]^+$ (avec $\text{R} = \text{Et}$ **25**, Ph **26**) avec $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ comme contre-anion.

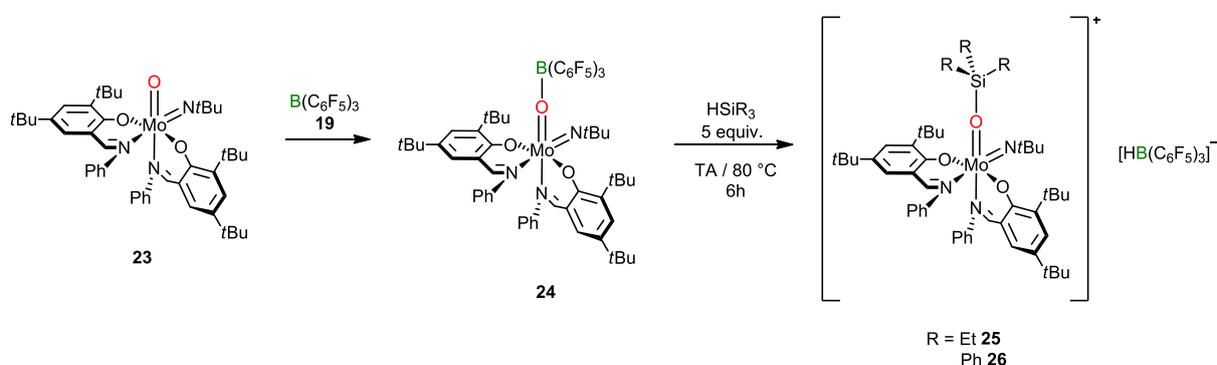


Schéma 4. Formation d'une PLF à partir du complexe $[\text{MoO}(\text{N}t\text{-Bu})\text{L}_2]$ (**23**) et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **19** permettant la rupture de liaison H–Si.

1.2. Objectifs

Nous avons vu que la formation d'adduits entre le complexe de Cummins **1** était possible avec de nombreux acides de Lewis (*vide supra*) et également que certains complexes oxo (*vide supra*), dont les propriétés sont comparables à celles des complexes nitrures, sont capable d'activer le dihydrogène ou encore des liaisons H–Si *via* une réactivité similaire à celle des PLFs. C'est cela qui nous a poussé à regarder si le complexe **1** peut réaliser des réactivités de type PLF pour l'activation de petites molécules (voir schéma 5). Pour cela, nous avons choisi le borane **19** qui est stériquement encombré pour faciliter la formation d'une PLF et non un adduit AL/BL classique.

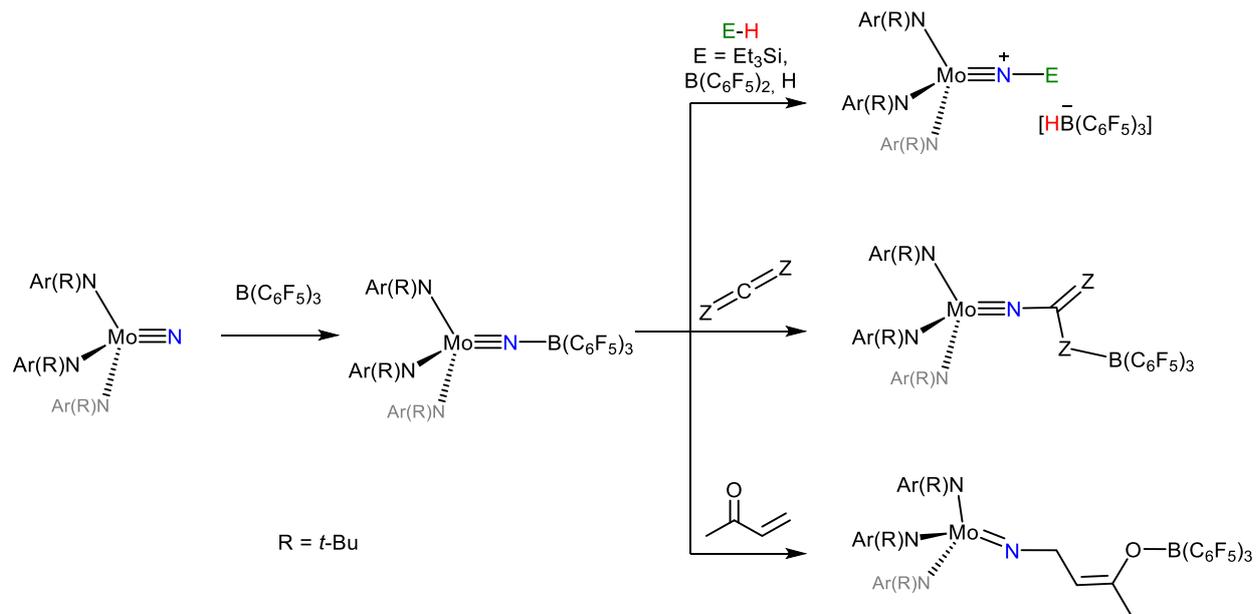


Schéma 5. Objectifs de réactivité de type PLF du complexe de Cummins **1**.

2. Synthèse du complexe de Cummins 1

La synthèse du complexe $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) (avec $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$) nécessite plusieurs étapes. Ce complexe de molybdène (VI) est synthétisé à partir d'un complexe de molybdène (III) qui lui-même doit être préparé à partir de deux précurseurs : le ligand amidure **27** et le complexe de molybdène (III) $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**).

2.1. Synthèse du ligand amidure **27**

La synthèse de l'amidure **27** se fait en deux étapes (méthode de Moore).¹³² La première étape consiste en une réaction de Buchwald-Hartwig, c'est-à-dire en l'amination d'un halogénure d'aryle (voir schéma 6). Ici, l'halogénure d'aryle est le 5-bromo-1,3-diméthylbenzène **29** et l'amine utilisée est la *tert*-butylamine **30**. La réaction est catalysée par un complexe de palladium généré *in-situ* par réaction du pré-catalyseur de palladium $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (**31**) et du ligand 2-(dicyclohexylphosphino)biphényle **32**. La base utilisée dans cette réaction est le *tert*-butanolate de sodium qui est une base non-nucléophile. La réaction se produit à 80 °C, l'amine étant à reflux à cette température. Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est extrait avec du TBME et lavé avec une solution de NaCl saturée avant d'évaporer les solvants. Le liquide résultant est ensuite distillé sous vide permettant d'obtenir l'amine **33** avec un bon rendement de 88% comparable à celui obtenu dans la littérature. La formation du produit **33** a été confirmée par spectroscopie RMN.

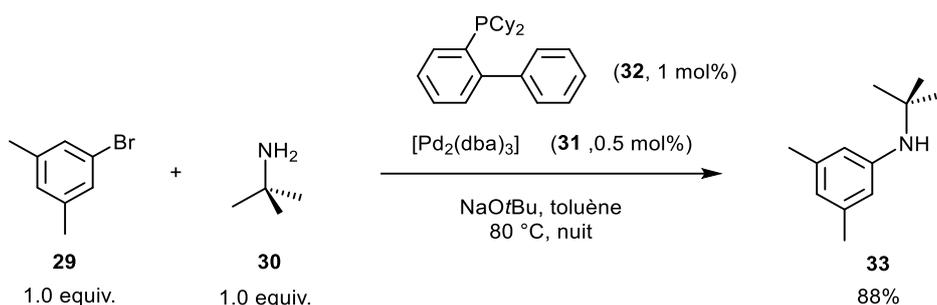


Schéma 6. Synthèse de l'amine **33**.

La deuxième étape consiste en la déprotonation de l'amine par le *n*-BuLi à -78 °C puis, par réaction avec le diéthyléther, conduisant à la formation de l'étherate de l'amidure de lithium **27** (voir schéma 7). Le produit est obtenu avec un rendement de 86% comparable à celui obtenu

dans la littérature après filtration et séchage de la poudre blanche. La formation du produit **27** a été confirmée par spectroscopie RMN.

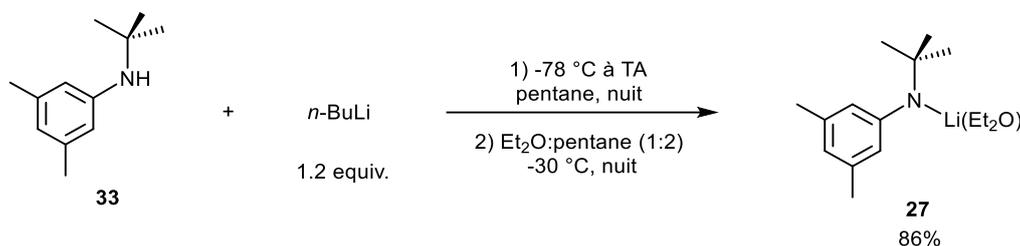


Schéma 7. Synthèse de l'étherate de l'amidure de lithium **27**.

2.2. Synthèse du complexe de molybdène (III) **34**

La synthèse du complexe de molybdène (III) nécessaire à la synthèse du complexe de Cummins se fait en deux étapes. La première consiste en la synthèse du second précurseur, le complexe $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**). Nous avons vu dans le chapitre I (partie 2.2.1) la méthode de synthèse de ce composé **28** par l'équipe de Poli. Cependant, lorsque nous avons voulu utiliser le complexe **28** fait par cette méthode pour la synthèse du complexe $[\text{Mo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**34**) (avec $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$), la réaction a échoué. Ainsi, nous avons décidé de synthétiser le complexe $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**) par la méthode de Moore (voir schéma 8).¹³² Pour cela, nous sommes partis du chlorure de molybdène (V) **35** que nous avons fait réagir avec de l'acétonitrile pour former $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ (**36**). Ensuite un échange entre l'acétonitrile et le THF est réalisé conduisant à la formation de $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ (**37**). Enfin, le complexe **37** est réduit par l'étain dans le THF. Après filtration puis séchage sous vide, le complexe $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**) est obtenu sous forme de poudre orange avec un rendement de 72%. La pureté du complexe **28** a été vérifiée par analyse élémentaire.

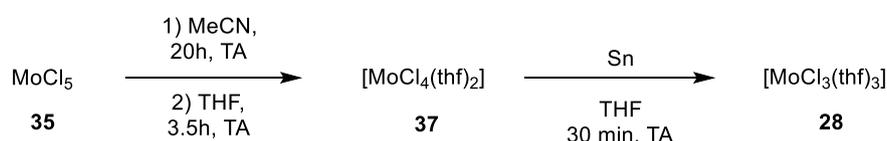


Schéma 8. Synthèse du complexe $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**).

La deuxième étape consiste à faire réagir les deux précurseurs (l'étherate de l'amidure de lithium **27** et le complexe $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**)) pour former le trisamidure de molybdène (III) **34** (voir schéma 9) nécessaire à la synthèse du complexe de Cummins **1**. Une fois la réaction

terminée, la solution est filtrée pour éliminer le LiCl formé au cours de la réaction. Le filtrat résultant est concentré avant d'être refroidi à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour donner des cristaux rouge foncé analysés par spectroscopie RMN et analyse élémentaire. Le rendement est de 40% contre 55% reporté par l'équipe de Moore, la différence de rendement peut s'expliquer par un filtrat pas suffisamment concentré et donc tout le complexe n'a peut-être pas été cristallisé. Dans ce complexe, le centre métallique ne possède que 15 électrons de valence ce qui le rend très instable et très enclin à réagir avec des nucléophiles.

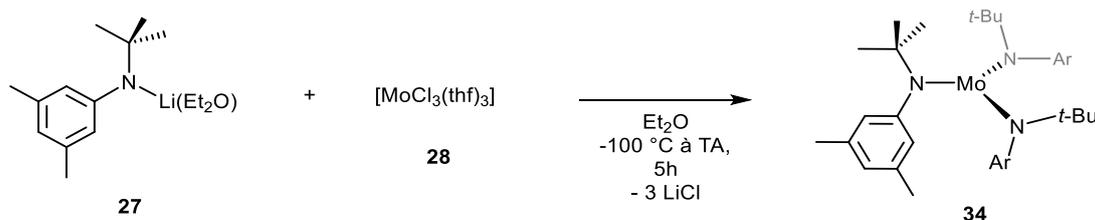


Schéma 9. Synthèse du complexe de trisamidure de molybdène (III) **34**.

2.3. Synthèse du complexe de Cummins **1**

L'équipe de Cummins a développé différentes méthodes de synthèse pour le complexe de nitrure $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**). Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à deux voies de synthèse. La première méthode est la méthode historique découverte par hasard par l'équipe de Cummins.^{29,44} En effet, voulant purifier le complexe de molybdène (III) **34** dans l' Et_2O à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous atmosphère de N_2 , ils se sont rendu compte que la solution est devenue intensément violette en moins de 45 minutes. Après analyse des spectres RMN, cette solution violette a été attribuée à la formation d'un nouveau complexe **38**, un complexe dinucléaire de molybdène avec un diazote pontant entre les atomes de molybdène (voir schéma 10). La formation de ce complexe est plus accessible à basse température qu'à TA compte tenu de la meilleure solubilité du diazote dans les solvants organiques à basse température. Dans le toluène, la formation du complexe **38** prend 48 h à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ et lorsque l'équipe de Cummins a mis cette solution à TA, la solution est graduellement passée du violet à l'ambré et ils ont observé une perte de paramagnétisme. Ce nouveau composé **1** ambré a été identifié par RMN comme étant un nitrure de molybdène (VI) (voir schéma 10). La formation de ce complexe passe par un état de transition zig-zag qui permet le passage d'un système π MoNNMo à un système σ MoN–NMo (voir schéma 10, **38** \rightarrow **1**).

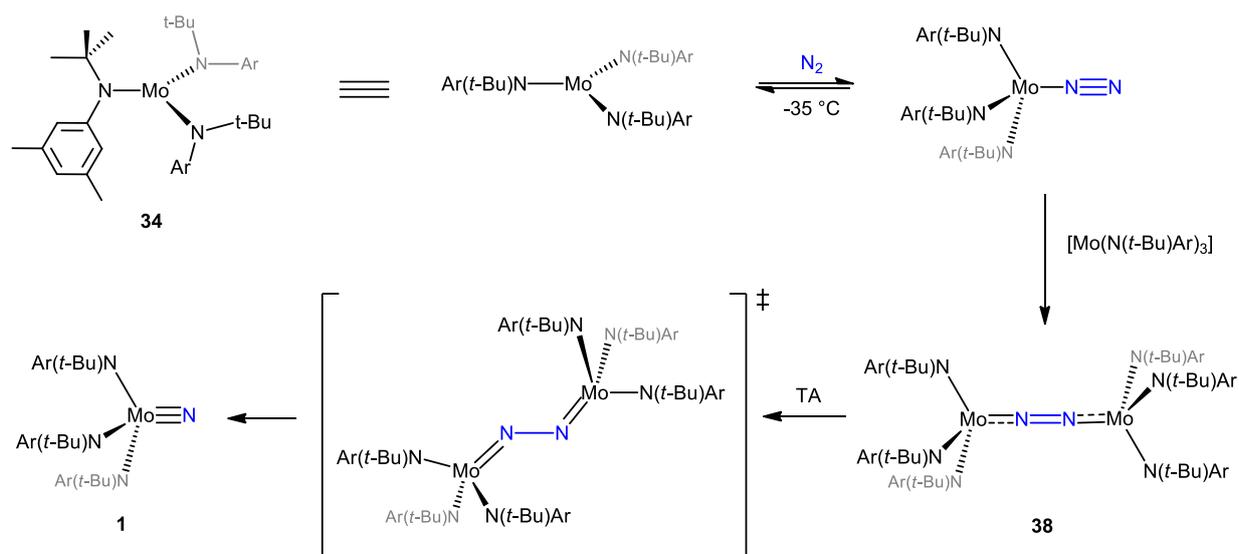


Schéma 10. Synthèse du complexe de Cummins **1**.

Lorsque nous avons fait cette synthèse, nous avons laissé la solution de **34** dans le toluène pendant 76 h à -35 °C puis la solution violette de **38** a été laissée 5 h sous agitation à TA ce qui conduit à des cristaux ambrés de **1** après recristallisation dans l' Et_2O avec un rendement de 80% comparable à celui observé dans la littérature. Le produit a été caractérisé par spectroscopie RMN.

Une deuxième méthode a été utilisée pour la synthèse de ce composé. En effet, l'équipe de Cummins a trouvé aux cours de leurs travaux sur l'optimisation de la synthèse du complexe **1** une méthode plus efficace qui consiste à faire réagir le complexe **34** avec 10 équivalents de KH sous N_2 à TA pendant 24 h.¹³³ L'hydrure de potassium réagit avec le complexe **34** pour donner l'intermédiaire $[\text{HMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]^-$ (**39**). La coordination du diazote à cet intermédiaire sera favorisée dû au fort effet σ -donneur de l'hydrure ainsi qu'à son incapacité à servir de π -accepteur. De plus, le fait d'être un complexe anionique rend le centre métallique plus riche en électron et donc plus enclin à se lier au diazote. Quelque temps après, l'équipe de Cummins a encore optimisé la synthèse du complexe $[\text{NMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) en utilisant seulement un équivalent de NaH à la place des 10 équivalents de KH.¹²⁷ Nous avons donc utilisé cette méthode de synthèse et après filtration du NaH, évaporation des solvants puis extraction au pentane, nous avons obtenu des cristaux du complexe **1** avec un rendement de 85% (contre 95% reporté par l'équipe de Cummins).

3. Réactivité avec des boranes et silanes

3.1. Réactivité avec $B(C_6F_5)_3$ **19**

La réactivité du borane **19** sur le complexe de nitrure **1** a été explorée suivant la même méthode que celle utilisée avec les complexes discutés dans le chapitre 1 pour conduire à la formation d'adduit pouvant agir comme une PLF. Ainsi, nous avons réalisé la réaction entre le complexe $[NMo(N(t-Bu)Ar)_3]$ (**1**) et le $B(C_6F_5)_3$ **19** à TA dans le benzène- d_6 (voir schéma 11). L'analyse des spectres RMN a révélé la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **40**. En effet, en RMN 1H , les signaux des protons des groupements *tert*-butyl sont plus blindés ainsi que les protons en position *ortho* des groupements *m*-xylène. De plus, un signal en bore à δ 3,95 ppm typique de borane tétracoordiné est observé et le signal des fluors en position *para* des groupements C_6F_5 sont blindés ce qui signifie que l'adduit entre le complexe **1** et le borane **19** a probablement été formé.

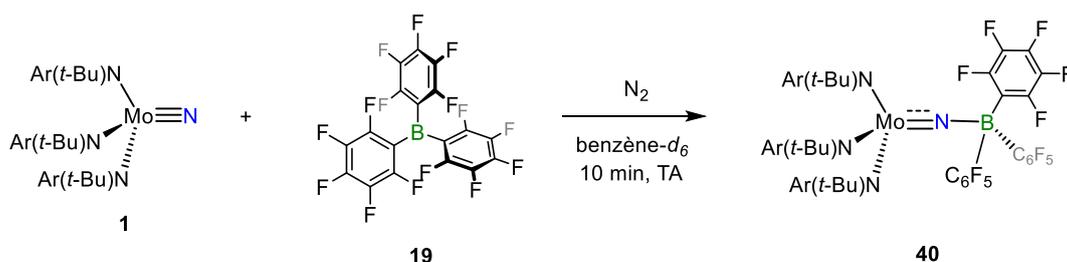


Schéma 11. Synthèse de l'adduit **40** par réaction entre le complexe **1** et le borane **19**.

La structure du complexe **40** a pu être confirmée par une étude de diffraction des rayons X sur monocristal (voir figure 1). La liaison B–N est de 1,6272(14) Å ce qui suggère la présence d'une liaison dative en accord avec la formation d'un adduit. La liaison Mo–N1 est un peu plus longue que dans le complexe **1** (1,7266(9) Å pour **40** contre 1,655(2) Å pour **1**) ce qui signifie que celle-ci montre un ordre de liaison entre 2 et 3 et que cette liaison a donc été légèrement activée par formation de l'adduit. Les liaisons Mo–N2, Mo–N3 et Mo–N4 sont du même ordre de grandeur que dans le complexe **1** (entre 1,9644(9) et 1,9708(9) pour le complexe **40** et 1,975(2) pour le complexe **1**) ce qui ne montre pas de changement d'ordre de liaison qui est toujours entre 1 et 2 (les ligands amido étant de bons π -donneurs). L'angle Mo–N–B est de 179° ce qui suggère une géométrie linéaire. Ainsi, le molybdène dans le complexe **40** est à l'état d'oxydation +VI avec 18 électrons de valence.

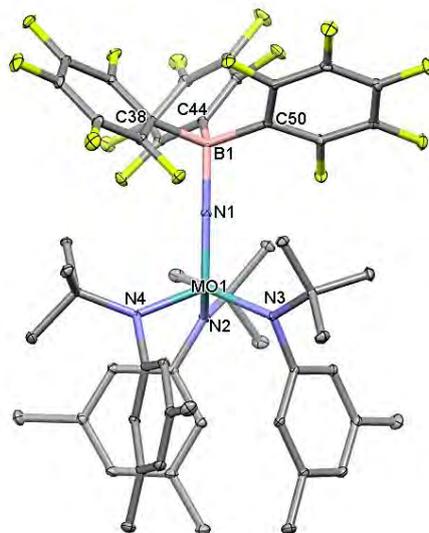


Figure 1. Structure moléculaire de **40**. Les hydrogènes sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : Mo1-N1 1,7266(9), N1-B1 1,6272(14), Mo1-N2 1,9708(9), Mo1-N3 1,9644(9), Mo1-N4 1,9701(9), B1-C38 1,6540(16), B1-C44 1,6495(16), B1-C50 1,6557(16) ; Mo1-N1-B1 179,43(8), N1-B1-C38 108,61(8), N1-B1-C44 109,15(8), N1-B1-C50 107,99(8).

3.2. Réactivité avec $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **41**

Au regard de la réactivité décrite dans le chapitre 1, nous avons ensuite voulu voir si cet adduit était capable de rompre une liaison H–B de façon hétérolytique. Le complexe $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) a été mis à réagir avec le borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **19** pour générer *in-situ* le complexe **40** à TA dans le benzène- d_6 , suivi par l'ajout d'un équivalent de l'hydroborane **41** (voir schéma 12). L'analyse des spectres RMN nous a révélé que le borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **19** est reformé et non l'anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ qui aurait résulté de la boration du complexe **1** par rupture hétérolytique de la liaison B–H de **41**. Les signaux des protons des groupements *tert*-butyl ainsi que les protons en position *ortho* des groupements *m*-xylène observés en RMN ^1H sont blindés par rapport aux signaux du complexe **1** ce qui signifie que ce complexe ne se reforme pas, au profit d'un nouveau composé diamagnétique différent de l'adduit **40**. Si nous nous intéressons aux signaux de l'hydroborane, un signal large à δ 6,12 ppm qui s'affine en découplant du bore est observé en RMN ^1H indiquant que la liaison B–H n'est pas rompue et les spectres RMN ^{19}F et ^{11}B suggèrent la formation d'un adduit **42** entre le complexe **1** et l'hydroborane **41** (signal des fluors en position *para* blindé et signal du bore à δ –5,08 ppm).

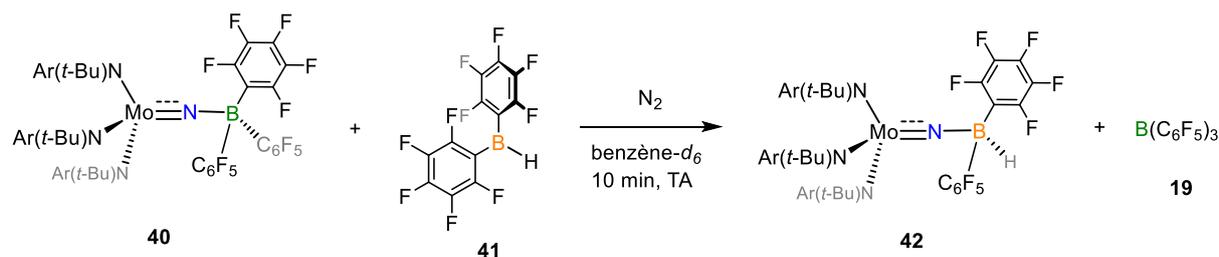


Schéma 12. Réaction entre l'adduit **40** et l'hydroborane **41**.

Afin de vérifier que l'adduit a bien été formé, nous avons réalisé la réaction entre le complexe $[\text{NMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) et le $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **41** à TA dans le benzène- d_6 (voir schéma 13). L'analyse des spectres RMN a montré que le complexe **42** est formé qu'auparavant. Ceci met en évidence que la réaction est soit un simple échange d'acide de Lewis où le borane **19** n'intervient pas, soit un échange entre un hydrure et un groupement C_6F_5 . Bien que la première hypothèse semble plus évidente, il faudrait réaliser la réaction avec l'un des boranes marqués avec du ^{13}C pour vérifier cette hypothèse. Aucun signal ne pouvant correspondre à un hydrure de molybdène n'est observé, en adéquation avec la formation de l'adduit **42**.

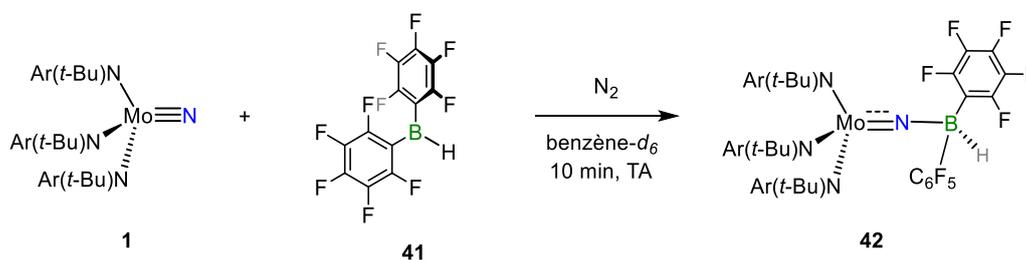


Schéma 13. Synthèse de l'adduit **42** par réaction entre le complexe **1** et l'hydroborane **41**.

Des cristaux permettant une étude de diffraction des rayons X ont permis de confirmer la structure du complexe **42** (voir figure 2). La structure ainsi obtenue nous confirme la formation de l'adduit. La liaison B–N est de 1,587(3) Å ce qui suggère la présence d'une liaison dative en accord avec la formation d'un adduit. La liaison Mo–N est sensiblement plus longue que dans le complexe **1** (1,7117(16) Å pour **42** contre 1,655(2) Å pour **1**) ce qui signifie que celle-ci montre un ordre de liaison entre 2 et 3 et que cette liaison a donc été faiblement activée par formation de l'adduit. Les liaisons Mo–N₂, Mo–N₃ et Mo–N₄ sont du même ordre de grandeur que dans le complexe **1** (entre 1,9664(16) et 1,9658(16) pour le complexe **42** et 1,975(2) pour le complexe **1**) ce qui ne montre pas de changement d'ordre de liaison qui est toujours entre

1 et 2. Ainsi, le molybdène dans le complexe **42** est à l'état d'oxydation +VI avec 18 électrons de valence.

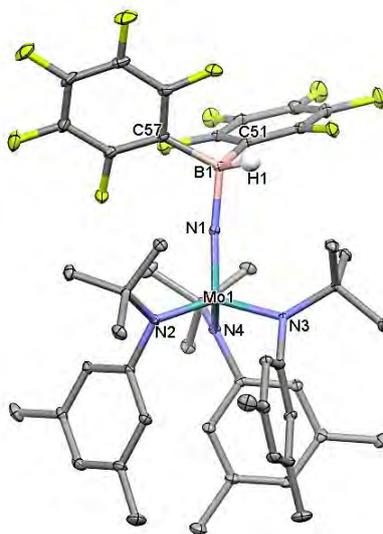


Figure 2. Structure moléculaire de **42**. Les hydrogènes, à l'exception de ceux liés à un atome de bore, sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] pertinents : Mo1-N1 1,7117(16), N1-B1 1,587(3), Mo1-N2 1,9554(16), Mo1-N3 1,9603(15), Mo1-N4 1,9658(16), B1-C51 1,642(3), B1-C57 1,637(3), B1-H1 1,167 ; Mo1-N1-B1 169,78(14), N1-B1-C51 110,26(15), N1-B1-C57 113,42(15), N1-B1-H1 102,5.

3.3. Réactivité avec HSiEt₃ **43**, HSiPh₃ **45**

De la même façon qu'avec l'hydroborane **41**, nous avons voulu voir si l'adduit **40** est capable de rompre la liaison H–Si de l'hydrosilane HSiEt₃ **43**. Ainsi, nous avons réalisé la réaction entre l'adduit **40** généré *in-situ* et le silane **43** à TA dans le benzène-*d*₆ (voir schéma 14). L'analyse des spectres RMN a révélé la formation de l'anion [HB(C₆F₅)₃][–] résultant de la rupture de la liaison H–Si, caractérisé par un signal large à 4,57 ppm en RMN ¹H qui s'affine en découplant du bore et par un signal du bore à –24,7 ppm en RMN ¹¹B. Les composés de départ sont tous consommés et les signaux du silane comme ceux des ligands du complexe n'ont plus le même déplacement chimique. Le signal correspondant au H–Si a disparu ce qui semble indiquer que l'azote du complexe **1** a bien été silylé conduisant au complexe diamagnétique **44**. En RMN ²⁹Si, un signal à 29,7 ppm est observé indiquant que la charge positive est centré sur l'atome de silicium.

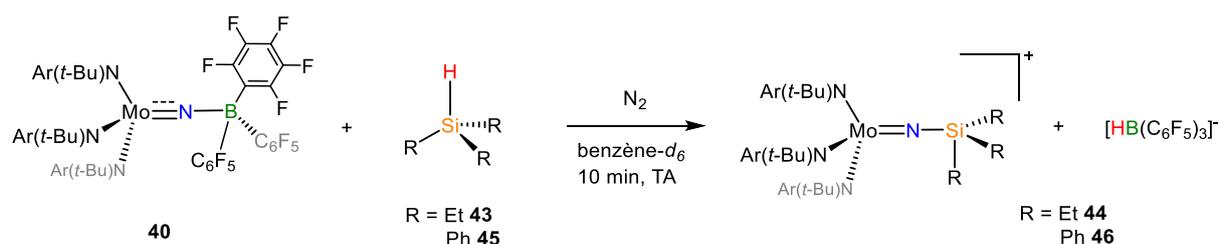


Schéma 14. Réaction entre l'adduit **40** et les hydrosilanes **43** et **45**.

Des tentatives de cristallisation ont été réalisées ne conduisant pas pour le moment à la formation de monocristaux pour la résolution de structure par diffraction des rayons X. Une poudre jaune a pu être obtenue, par trituration de l'huile, et l'analyse élémentaire sur cette poudre correspond au produit attendu.

Dans le but d'obtenir des cristaux prouvant la silylation du nitrure par rupture hétérolytique de la liaison H–Si d'un silane, nous avons réalisé la réaction entre l'adduit **40** généré *in-situ* et le triphénylsilane **45** à TA dans le benzène- d_6 . En effet, la présence de groupement phényle à la place des groupements éthyles pourraient favoriser la formation de cristaux. De façon similaire à la réaction précédente, l'analyse des spectres RMN a révélé la formation de l'anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, résultant de la rupture de la liaison H–Si, caractérisé par un signal large à 4,36 ppm en RMN ^1H qui s'affine en découplant du bore ainsi que par un signal du bore à –24,8 ppm en RMN ^{11}B . Les produits de départ sont tous consommés et les signaux du silane comme ceux des ligands du complexe n'ont plus le même déplacement chimique. Le signal correspondant au H–Si a disparu ce qui semble indiquer que l'azote du complexe **1** a bien été silylé conduisant au complexe diamagnétique **46**. Des essais de cristallisation sont en cours.

4. Réactivité avec des composés organiques

4.1. Réactivité de l'adduit **40**

Comme pour les adduits formés dans le chapitre 1, nous avons voulu examiner la réactivité de l'adduit **40** envers les composés organiques à la manière des PLFs.

Ainsi, nous avons examiné la réactivité du complexe **40** généré *in-situ* avec certains alcènes tels que le oct-1-ène **47**, le cyclohexa-1,3-diène **48** et le styrène **49** dans le benzène- d_6 . Aucune réaction n'a été observée avec ces composés à TA ce qui nous a conduit à augmenter la température de réaction jusque 80 °C. Aucun changement n'a pu être observé : seuls les signaux de l'adduit **40** et des composés organiques ont été observés.

La réactivité du complexe **40** a aussi été étudiée avec le diisopropylcarbodiimide (DIC) **50** à TA dans le benzène- d_6 et comme observé dans le chapitre 1, l'adduit **51** entre le DIC **50** et le borane **19** est formé de façon concomitante à la reformation du complexe **1** d'après l'analyse des spectres RMN. Aucune réaction entre l'adduit **51** et le complexe **1** n'a pu être observé en augmentant la température du milieu. Cependant, nous avons constaté la formation de l'hétérocycle à 4 chaînons **52** résultant de l'insertion du DIC **50** dans une liaison B–C du borane **19**, tel que l'équipe de Stephan l'a décrit⁹¹ (voir schéma 15). Ainsi, la réactivité attendue avec le DIC n'est pas obtenue du fait de sa plus forte coordination au borane que le complexe **1**.

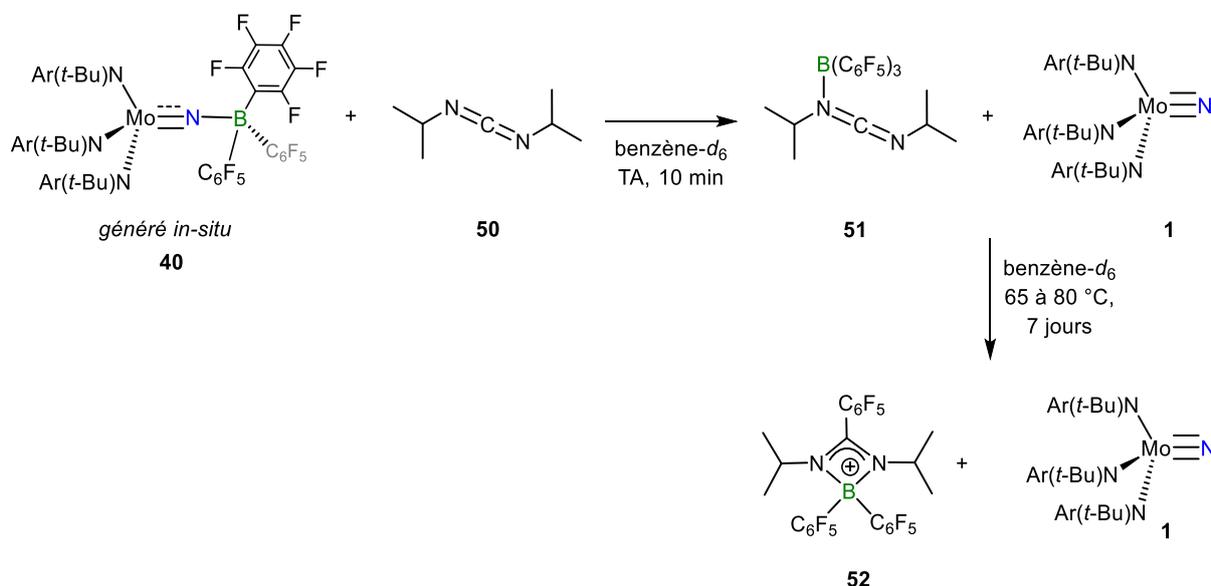


Schéma 15. Réactivité du complexe **40** généré *in-situ* avec le DIC **50**.

Nous avons également exploré la réactivité de la méthylvinylcétone **53** avec l'adduit **40** généré *in-situ* à TA dans le benzène- d_6 . L'analyse des spectres RMN a révélé que le complexe **1** est toujours présent en solution, cependant, les signaux correspondant à la 3-butène-2-one ne sont pas observés en RMN ^1H . Plusieurs petits signaux se chevauchant sont observés entre δ 0,6 et 1,5 ppm ainsi que d'autres signaux de faibles intensités suggérant une possible réactivité. De nouveaux signaux sont aussi observés en RMN ^{19}F . Nous avons donc laissé la solution à TA et au bout d'un jour, les nouveaux signaux observés en RMN ^1H sont plus intenses mais restent encore minoritaires indiquant que la réaction est lente à TA. Après 7 jours à TA sous agitation, la conversion est complète (>99% par intégration en RMN ^1H) en un nouveau complexe diamagnétique. En effet, quatre des signaux observés correspondent aux différents protons présents sur les ligands du molybdène avec d'autres petits signaux pouvant correspondre à la partie provenant de la méthylvinylcétone **53**. Cependant, en RMN ^{19}F , de nombreux signaux sont observés suggérant que plus d'une espèce sont présentes en solution.

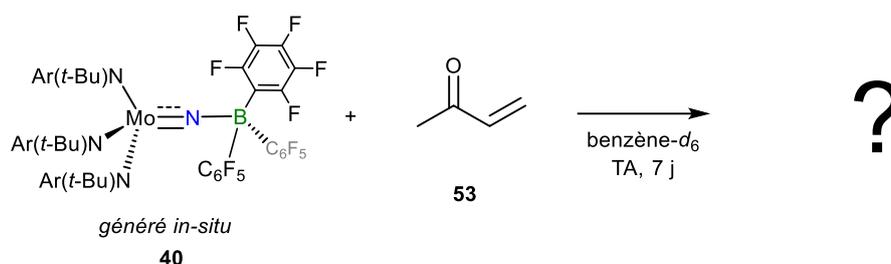


Schéma 16. Possible réaction de l'adduit **40** généré *in-situ* avec la méthylvinylcétone **53**.

Nous n'avons pas réussi à isoler un produit de la solution pour le moment afin d'avoir des spectre RMN plus propre pour une meilleure interprétation des signaux ni obtenu de cristaux pour avoir accès à la structure du produit par diffraction des rayons X.

4.2. Réactivité de l'adduit **42**

Ayant également formé un adduit entre le complexe $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) et le borane $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **41**, la réactivité de l'adduit **42** de l'hydroborane **41** a également été explorée avec des substrats organiques. Nous avons choisi deux alcènes, l'oct-1-ène et le cyclohexa-1,3-diène, pour ces tests. L'hydroborane **41** étant connu pour s'engager dans des réaction d'hydroboration d'alcène,^{108,109} les produits d'hydroboration de l'oct-1-ène et du cyclohexa-1,3-diène ont été synthétisés afin d'explorer leur éventuelle interaction avec le complexe **1**. Ces

expériences fourniront également un point de comparaison avec les produits obtenus par la réaction de l'adduit **42** avec les mêmes alcènes

Ainsi, nous avons réalisé la réaction entre le oct-1-ène **47** et le borane **41** à TA dans le benzène-*d*₆. L'analyse des spectres RMN a révélé la formation du produit d'hydroboration **54**, caractérisé par l'absence de protons vinyliques (voir schéma 17). De plus, la RMN ¹⁹F et ¹¹B montre que le borane a réagi puisque des signaux correspondant à un atome de bore tricoordiné sont observés (pas de blindage du fluor en position *para* et signal de l'atome de bore à δ 74,8 ppm).

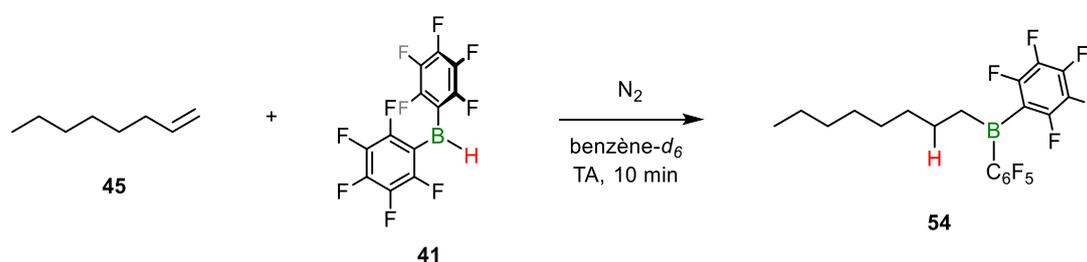


Schéma 17. Réaction d'hydroboration entre le oct-1-ène **47** et HB(C₆F₅)₂ **41**.

Nous avons donc ensuite réalisé la réaction entre le produit d'hydroboration **54** généré *in-situ* et le complexe [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**1**) à TA dans le benzène-*d*₆. L'analyse des spectres RMN nous a révélé la formation d'un nouveau complexe diamagnétique **55** après 10 minutes. En RMN ¹H, aucun signal correspondant à des protons vinyliques n'est observé, de plus, un signal négatif en RMN ¹¹B à -5,24 ppm est observé ainsi qu'un signal de fluor *para* blindé en RMN ¹⁹F ce qui suggère qu'un adduit entre le produit d'hydroboration **54** et le complexe **1** a sans doute été formé (voir schéma 18).

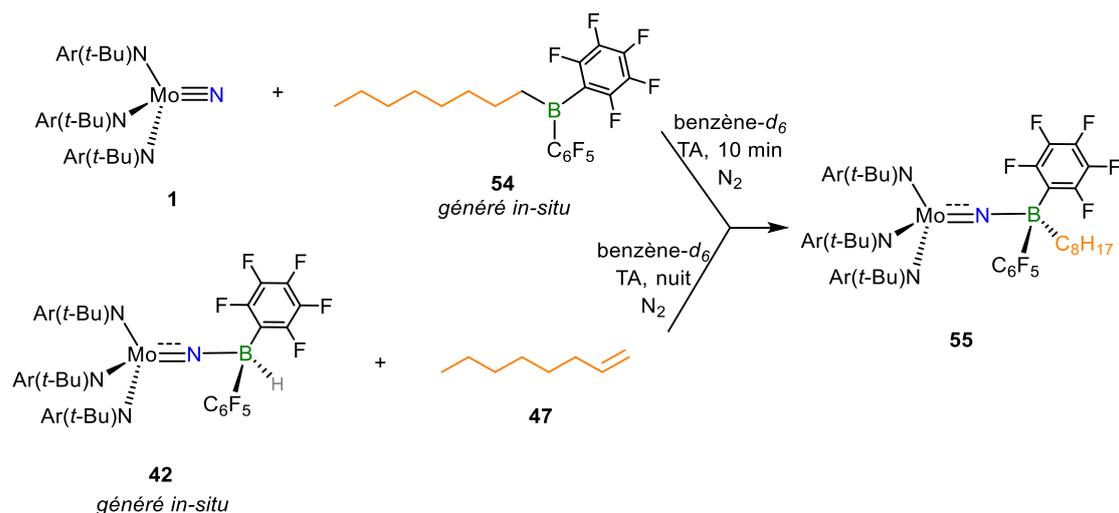


Schéma 18. Réaction entre le oct-1-ène **47**, le borane **41** et le complexe $[\text{NMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) à TA dans le benzène- d_6 .

Nous avons aussi réalisé la réaction entre l'adduit $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{HBNMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]$ (**42**) généré *in-situ* avec l'alcène **47** à TA dans le benzène- d_6 . L'analyse des spectres RMN nous a permis de mettre en évidence la formation de l'adduit **55** cependant la réaction n'est pas totale après 10 minutes puisque le complexe **1** ainsi que de l'oct-1-ène **47** sont également observés. La conversion vers la formation du composé **55** est quasi-totale après une nuit à TA. Bien que peu de doute ne subsiste quant à la nature de l'adduit **55**, sa structure n'a pour le moment pas pu être confirmée par analyse de diffraction de rayon X. Nous supposons donc que nous avons réalisé l'hydroboration de l'alcène et non formé de liaison N–C comme attendu.

Nous avons ensuite fait réagir l'alcène cyclohexa-1,3-diène **48** avec le borane **41** à TA dans le benzène- d_6 . L'analyse des spectres RMN a révélé la formation de plusieurs produits (au moins quatre d'après la RMN ^{19}F) avec cependant un produit majoritaire (55%, 21%, 16% et 8%). Des protons vinyliques sont toujours visibles en RMN ^1H et la totalité du diène **48** a été consommée. Bien que la réaction ne soit pas sélective, nous avons ensuite fait réagir ce mélange réactionnel avec le complexe **1** à TA dans le benzène- d_6 . Les spectres RMN nous ont permis de voir que les produits d'hydroboration et le complexe **1** sont toujours présents mais aussi que l'adduit $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{HBNMo}(\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ar})_3]$ (**42**) avait été formé. La reformation du complexe **42** provient probablement de l'existence d'un équilibre entre le borane **41** et les produits d'hydroboration formés avec le diène et, qui, en présence du complexe **1** vont se dissocier afin de reformer le diène et générer le complexe **42**. Au cours du temps, le composé **42** est de plus en plus présent ainsi que le cyclohexa-1,3-diène **48** tandis que les produits d'hydroboration et le complexe **1** disparaissent. Ceci semble indiquer que les produits

d'hydroboration ne peuvent former un adduit avec le complexe **1** du fait d'une gêne stérique supérieure à celle présente dans le complexe **42**, contrairement à l'exemple précédent avec l'oct-1-ène **47** (voir schéma 19).

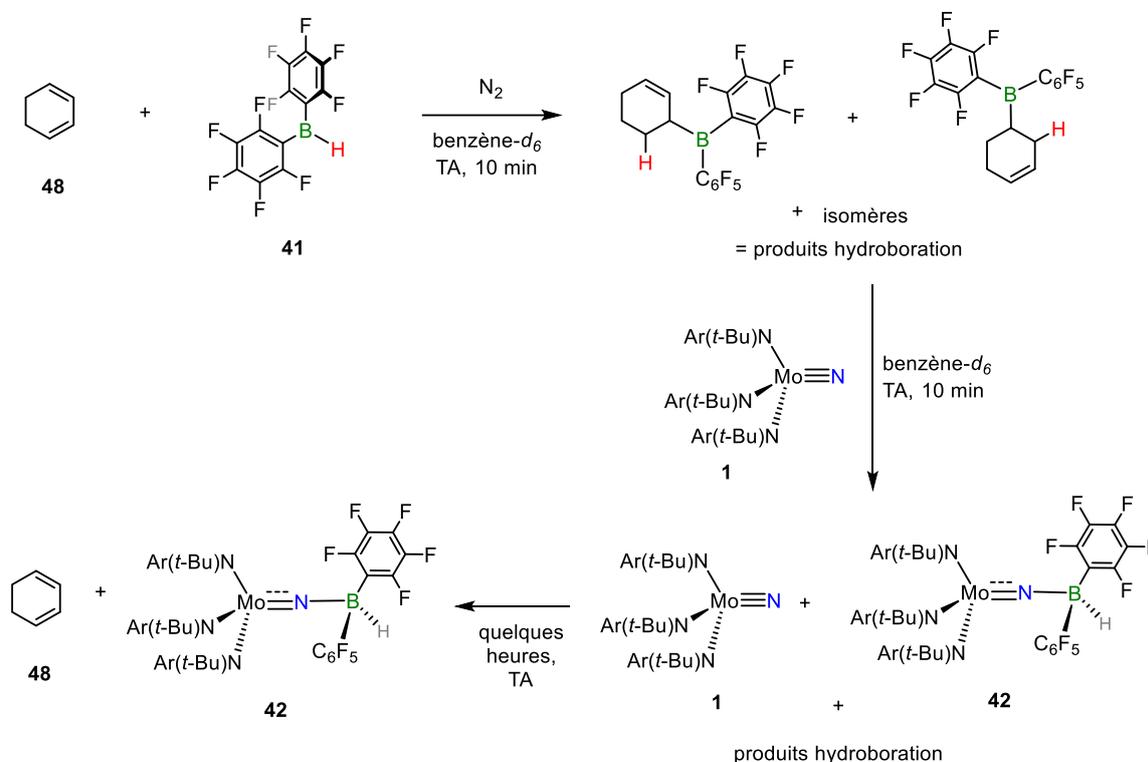


Schéma 19. Hydroboration du cyclohexa-1,3-diène **46** et réactivité des produits d'hydroboration avec le complexe [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**1**).

Nous avons également réalisé la réaction entre l'adduit [(C₆F₅)₂HBNMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**42**) généré *in-situ* et le cyclohexa-1,3-diène **48** à TA dans le benzène-*d*₆ (voir schéma 20). L'analyse des spectres RMN nous a révélé que le complexe **42** et l'alcène **48** sont toujours présents mais nous avons aussi observé la formation d'un nouveau composé **56** non observé lors de l'expérience précédente. Après un chauffage à 60 °C pendant 7 jours, le composé **56** est majoritaire (>90%). En RMN ¹¹B, un signal à δ 62,6 ppm est observé et le fluor en position *para* n'est pas très blindé d'après le spectre RMN ¹⁹F ce qui signifie que l'atome de bore doit être tricoordiné. De plus, aucun signe d'une liaison B–H n'est observé en RMN ¹H. Bien que cela pourrait correspondre à un adduit entre un produit d'hydroboration et le complexe **1**, cette hypothèse est peu probable car **56** n'a pas été observé lors de la réaction entre **1** et les produits d'hydroboration du cyclohexa-1,3-diène **48**. Aucun cristal n'a été obtenu pour le moment, il est donc difficile de spéculer sur la structure de ce composé **56**.

5. Activation du dihydrogène

5.1. Réactivité avec le dihydrogène libre

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'il est possible d'activer des petites molécules suivant une réactivité de type PLF avec des adduits entre des complexes de diazote (BL) et des boranes (AL). Dans ce chapitre, nous avons formé l'adduit **40** qui peut être vu comme une PLF également, c'est pour cela que nous avons voulu tester sa réactivité avec le dihydrogène pour voir si cet adduit est capable d'induire la rupture de la liaison H–H.

Nous avons donc réalisé la réaction entre l'adduit $[(C_6F_5)_3BNMo(N(t-Bu)Ar)_3]$ (**40**) généré *in-situ* avec le dihydrogène (2 bar) à TA dans le benzène- d_6 . Après 10 minutes, l'analyse des spectres RMN révèle que l'adduit **40** et le H_2 sont toujours en solution. Après 3h, plusieurs signaux sont observés en RMN 1H dont toujours le complexe **40** et H_2 et la RMN ^{19}F montre non seulement **40** mais aussi l'anion $[HB(C_6F_5)_3]^-$ qui doit résulter de la rupture de la liaison H–H. Il faut une nuit pour convertir entièrement le complexe **40**, après laquelle seuls les signaux de l'anion $[HB(C_6F_5)_3]^-$ en RMN ^{19}F sont observés. Cependant, sur la RMN 1H , de nombreux signaux sont observés pouvant correspondre à au moins 4 produits différents (ou peut être moins si un produit présente une perte de symétrie). Des essais de cristallisation réalisés n'ont pour le moment pas été fructueux.

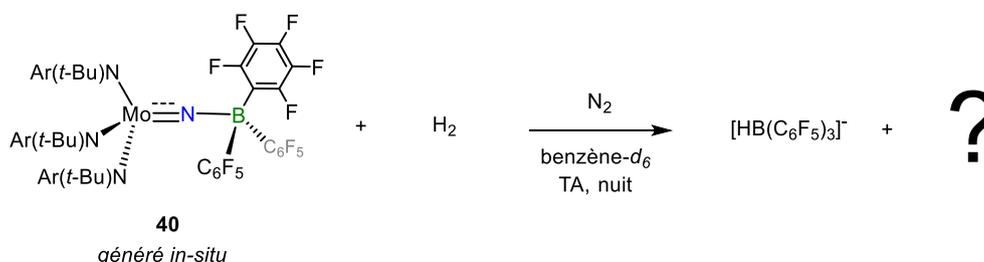


Schéma 20. Réaction de l'adduit $[(C_6F_5)_3BNMo(N(t-Bu)Ar)_3]$ (**40**) généré *in-situ* avec le dihydrogène (2 bar) à TA dans le benzène- d_6 .

Bien que nous n'ayons pu identifier les différents produits de cette réaction, les résultats sont encourageants puisque la formation de l'anion $[HB(C_6F_5)_3]^-$ est typique d'une activation du dihydrogène. Cependant, la réaction n'est pas sélective ce qui rend la caractérisation des produits difficile.

5.2. Réactivité avec $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]^+ [\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ **57**

Dans le but d'obtenir une réaction plus sélective, nous avons décidé d'utiliser du dihydrogène activé par une paire de Lewis frustrées tel que décrit par l'équipe de Stephan.¹³⁴

Par réaction du tris(pentafluorophényl)borane **19** et du tri-*tert*-butylphosphine **58** en solution dans le toluène avec le dihydrogène (1,5 bar), une poudre blanche en suspension est formée après une nuit. Le composé **57** est récupéré sous la forme d'une fine poudre blanche après concentration, filtration et séchage sous vide avec un rendement de 93%, comparable à celui obtenu dans la littérature (voir schéma 21).

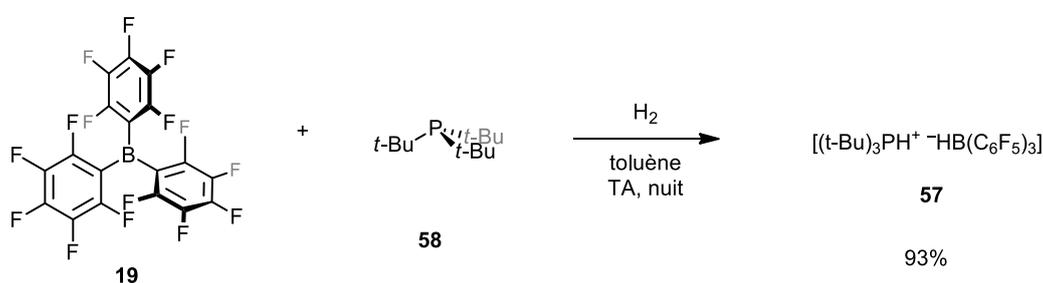


Schéma 21. Synthèse du composé **57**.

Une fois synthétisé, le composé **57** est mis à réagir avec le complexe $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})\text{Ar})_3]$ (**1**) dans le benzène- d_6 ou le dichlorométhane- d_2 . Dans les deux cas, aucune réaction ne se produit à TA et une huile est observée dans le fond du tube lorsque la réaction est réalisée dans le benzène- d_6 du fait de la faible solubilité du composé **57** dans ce solvant. L'augmentation de la température de réaction (jusqu'à 80 °C avec le benzène- d_6 et jusqu'à 50 °C avec le dichlorométhane- d_2) n'a pas permis d'observer une réactivité du composé **57** sur le complexe **1**.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé le complexe de Cummins [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**1**) (avec Ar = 3,5-C₆H₃Me₂), un complexe nitrure de molybdène (VI), à partir d'un complexe de molybdène (III) et de diazote par la formation d'un complexe dinucléaire avec un diazote pontant entre deux atomes de molybdène suivi de la rupture homolytique de la liaison N–N du diazote.

Nous avons ensuite fait réagir le complexe [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**1**) avec le tris(pentafluorophényl)borane **19** conduisant en la formation d'un adduit **40**. La réactivité du complexe **40** a été étudiée sur le borane de Piers HB(C₆F₅)₂ **41**, cependant, la rupture hétérolytique de la liaison H–B n'a pas été observée comme attendu puisque nous avons formé de façon préférentielle l'adduit entre le complexe **1** et l'hydroborane **41** de façon concomitante avec la libération du borane **19**. Une réactivité de type PLF a néanmoins été observée lors de la réaction entre le complexe **40** et des silanes (HSiEt₃ et HSiPh₃) suggérée par la formation de l'anion [HB(C₆F₅)₃]⁻. Nous avons aussi pu activer le dihydrogène avec l'adduit **40** cependant la réaction bien que complète n'est pas sélective. Afin d'essayer d'identifier l'un des produits, nous avons fait réagir [(*t*-Bu)₃PH]⁺ [HB(C₆F₅)₃]⁻ (**58**) (dihydrogène activé dans une PLF) avec le complexe [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**1**) pensant que la réaction serait plus sélective, cependant nous n'avons observé aucune réactivité dans ce cas.

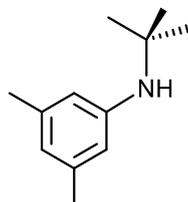
Des essais avec des composés organiques ont été réalisés sur l'adduit **40** ne conduisant pas à des résultats concluants, seule la réaction avec la méthylvinylcétone **53** semble avoir conduit à la formation d'un nouveau complexe cependant nous n'avons pu l'identifier à ce jour. Des essais d'isolation et cristallisation sont en cours afin d'avoir plus d'informations sur le(s) produit(s) formé(s).

Enfin, la réactivité de l'adduit formé entre le complexe [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**1**) et HB(C₆F₅)₂ **41** a été testée sur deux alcènes. Dans le cas de l'oct-1-ène, nous avons montré que l'adduit entre le produit d'hydrobration (oct-1-ène + HB(C₆F₅)₂) et le complexe [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (**1**) est formé et non le produit de formation de liaison N–C attendu. Pour le cyclohex-1,3-diène, la formation d'un adduit similaire est peu probable, cependant le complexe formé n'a pas pu être identifié à ce jour. Des essais d'isolation et cristallisation sont en cours afin d'avoir plus d'information sur le produit formé.

Partie expérimentale - Chapitre III

1. Synthèses et caractérisation

1.1. Synthèse du composé **33**



33

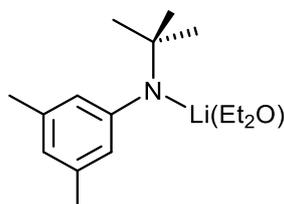
MW : 177,29 g.mol⁻¹

Ce composé a été préparé selon la méthode de Moore.¹³²

NaO(*t*-Bu) (4,8 g, 50 mmol, 1,43 équiv.), [Pd₂(dba)₃] (**31**, 0,163 g, 0,18 mmol, 0,5%) et 2-(dicyclohexylphosphino)biphényle (**32**, 0,125 g, 0,35 mmol, 1%) sont introduits dans un schlenk à deux cols de 250 mL. Le schlenk est ensuite connecté à un condenseur à eau sous atmosphère d'argon avant d'introduire le toluène (50 mL) par le deuxième col. Ensuite, la *tert*-butylamine (**30**, 4,5 mL, 42,5 mmol, 1,2 équiv.) et le 5-bromo-1,3-diméthylbenzène (**29**, 4,9 mL, 35 mmol, 1 équiv.) sont ajoutés par le même col. Le mélange rouge foncé est chauffé à 80 °C et devient rapidement orange. Après une nuit, le mélange est laissé revenir à TA avant d'être transféré dans un monocol pour évaporer les solvants à l'évaporateur rotatif. 60 mL de TMBE sont ajoutés sur le résidu avant de transférer dans une ampoule à décanter. Le mélange est lavé avec 2 x 20 mL de NaCl saturé et les phases organiques orange foncé sont récupérées. La phase aqueuse est extraite avec 2 x 60 mL de TBME et les phases organiques sont regroupées avant d'y ajouter du MgSO₄. La solution est ensuite filtrée avant d'évaporer les solvants à l'évaporateur rotatif. Le résidu orange est ensuite distillé sous vide (T°_{bouilleur} = 70 °C, T°_{colonne} = 40 °C, P = 0,10 mbar) permettant d'obtenir un liquide incolore (**33**, 5,49 g, 31 mmol, 88%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 6,44 (s, 1H), 6,40 (s, 2H), 3,33 (s, 1H), 2,25 (s, 6H), 1,34 (s, 9H).

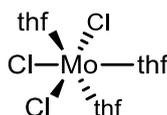
RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 146,91, 138,53, 120,42, 115,55, 51,53, 30,28, 21,66.

1.2. Synthèse du composé **27****27****MW : 257,35 g.mol⁻¹**

Ce composé a été préparé selon la méthode de Moore.¹³²

Sous atmosphère d'argon, l'aniline (**33**, 5,49 g, 31 mmol, 1 équiv.) est introduite dans un schlenk à deux cols de 250 mL et est solubilisée dans le pentane (110 mL). La solution est refroidie à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant d'ajouter le *n*-BuLi (23,5 mL, 37,2 mmol, 1,2 équiv.) *via* une ampoule de coulée sur 5 minutes : un solide blanc apparaît. La solution est laissée remonter graduellement à TA sur la nuit sous agitation. Une fois à TA, les solvants sont évaporés permettant l'obtention d'une poudre blanche légèrement jaunâtre. 15 mL de Et₂O et 25 mL de pentane sont ensuite ajoutés et la suspension résultante est laissée sous agitation à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur la nuit. La solution est ensuite filtrée et rincée avec 2 x 10 mL de pentane avant de sécher la poudre blanche sous vide (**27**, 6,89 g, 26,7 mmol, 86%).

RMN ¹H (400 MHz, C₇D₈) δ 6,41 (s, 2H), 5,97 (s, 1H), 3,19 (q, *J* = 7,0 Hz, 4H), 2,23 (s, 6H), 1,46 (s, 9H), 1,00 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H).

1.3. Synthèse du composé **28****28****MW : 418,64 g.mol⁻¹**

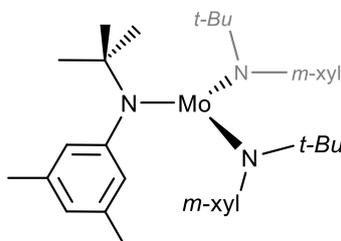
Ce composé a été préparé selon la méthode de Moore.¹³²

Dans une boîte à gants, 19 mL d'acétonitrile sont introduits dans un schlenk de 250 mL muni d'un barreau aimanté, auquel sont ajoutés progressivement MoCl_5 (**35**, 3,8 g, 12 mmol, 1,15 équiv.). Une fois l'ajout terminé le mélange est laissé sous agitation à TA pendant 20 h. Le solide obtenu est filtré sur un fritté sous atmosphère de diazote et rincé avec de l'acétonitrile avant d'être séché sous vide, le solide obtenu est le complexe $[\text{MoCl}_4(\text{MeCN})_2]$ **36**. Le solide est ensuite dissout dans 15 mL de THF et laissé sous agitation à TA pendant 3h30. Après filtration et lavage au pentane, un solide cristallin brun-orange est obtenu correspondant au complexe $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ **37**.

Le complexe **37** préalablement synthétisé est introduit dans un schlenk de 250 mL et est solubilisé dans 25 mL de THF. Ensuite, l'étain (8 g, 67,3 mmol, 5,6 équiv.) est ajouté avant de laisser sous agitation pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite laissé à décanter afin que l'étain se dépose avant de faire passer la solution contenant le solide en suspension dans un autre ballon en veillant à ne pas récupérer d'étain. La suspension est ensuite filtrée sur un fritté sous atmosphère de diazote et le solide ainsi récupéré est rincé avec 5 mL de pentane avant d'être séché sous vide permettant d'obtenir $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**, 3,18 g, 7,6 mmol, 72%).

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{MoO}_3$: C, 34,43 ; H, 5,78. Obt. : C, 34,27 ; H, 6,10.

1.4. Synthèse du composé **34**



34

MW : 626,80 g.mol⁻¹

Ce composé a été préparé selon la méthode de Moore.¹³²

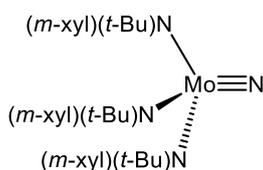
Dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon, $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ (**28**, 1,99 g, 4,76 mmol, 1,00 équiv.) est introduit dans un schlenk de 250mL muni d'un barreau aimanté et est solubilisé dans 75mL d'éther. L'anilide (**27**, 2,45 g, 9,49 mmol, 1,99 équiv.) est introduit dans un schlenk à solide de 50mL. Le schlenk contenant le $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ est refroidi à $-100\text{ }^\circ\text{C}$ avant d'y verser le contenu du schlenk à solide. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 h après

lesquelles un aliquot de la solution est prélevé pour faire une RMN ^1H afin de vérifier que la réaction est terminée. Lorsque celle-ci est complète, la solution est filtrée sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la célite et de la laine de verre afin d'éliminer le LiCl formé lors de la réaction. Le filtrat est réduit à 1/6 de son volume initial, avant d'être laissé à $-30\text{ }^\circ\text{C}$ pendant la nuit. La solution est filtrée afin d'isoler les cristaux rouge foncé avant de les sécher sous vide (**34**, 1,19 g, 1,9 mmol, 40%).

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 62,90 (br s, 27H), $-9,71$ (s, 18H), $-20,90$ (br s, 6H), $-51,66$ (br s, 3H).

Anal. Élem. calc. pour $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{MoN}_3$: C 69,21 ; H 8,71 ; N 6,73 Obt. : C 68,22 ; H 8,78 ; N 6,73.

1.5. Synthèse du composé **1**



1

MW : 638,81 g.mol⁻¹

Méthode A : (méthode de Cummins)^{29,44} Dans la boîte à gant sous atmosphère d'azote, le complexe $[\text{Mo}(\text{N}(t\text{-Bu})(m\text{-xyl}))_3]$ (**34**, 57,4 mg, 91,6 μmol) est dissout dans 1,2 mL de toluène. La solution est laissée à $-35\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 76 h durant lesquelles la solution prend une coloration violette. Le mélange est ensuite chauffé à TA sous agitation pendant 5 h durant lesquelles la solution passe de violet à brun doré. Le produit est séché sous vide avant de réaliser une recristallisation dans l' Et_2O afin d'enlever toute impureté. Les cristaux ambrés obtenus sont ensuite filtrés et séchés sous vide (**1**, 46,8 mg, 73,3 μmol , 80%).

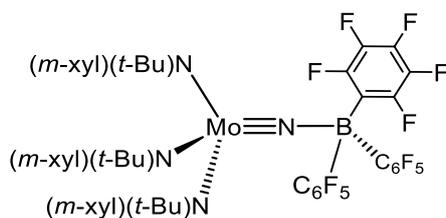
Méthode B : (méthode de Cummins)¹³³ Dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote, le complexe $[\text{Mo}(\text{N}(t\text{-Bu})(m\text{-xyl}))_3]$ (**34**, 982,6 mg, 1,57 mmol, 1,00 équiv.) et le NaH (40,6 mg, 1,69 mmol, 1,1 équiv.) sont introduits dans un ballon de 50mL (ce ballon est choisi afin d'avoir environ 2,2 équiv. de N_2 dans le milieu afin que la réaction se fasse) et 8 mL de THF sont ajoutés afin de dissoudre les produits, la solution devient rouge/orange foncée. Le mélange est laissé sous agitation à TA pendant 20h, pendant lesquelles la solution passe d'une coloration de rouge/orange à violet puis de violet à brun. Afin d'enlever le NaH, la solution est filtrée sur un fritté sous atmosphère de diazote contenant de la célite et de la laine de verre.

Le filtrat est ensuite évaporé sous vide donnant un résidu brun doré. Le produit est ensuite extrait au pentane avant de mettre la solution au congélateur une nuit permettant d'obtenir des cristaux ambrés après filtration et séchage sous vide (**1**, 852,5 mg, 1,33 mmol, 85%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 6,62 (s, 3H), 5,96 (s, 6H), 2,04 (s, 18H), 1,63 (s, 27H).

Anal. Élem. calc. pour C₃₆H₅₄MoN₄ : C 67,69 ; H 8,52 ; N 8,77 Obt. : C 67,40 ; H 8,64 ; N 8,66.

1.6. Synthèse du composé **40**



40

MW : 1150,79 g.mol⁻¹

Dans la boîte à gants sous atmosphère de N₂, [NMo(N(*t*-Bu)(*m*-xyl))₃] (**1**, 38,4 mg, 60,0 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**19**, 30,8 mg, 60,0 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 1,5 mL de toluène. Du pentane (8 mL) est ajouté à la solution puis après filtration le mélange est concentré (5-6 mL). La solution est ensuite mise à -35 °C pendant une semaine après laquelle des cristaux jaunes sont formés (**40**, 52,2 mg, 45,3 μmol, 75%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

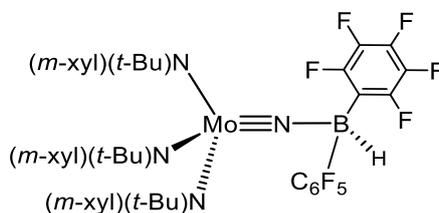
RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 6,61 (s, 3H), 5,73 (s,6H), 1,98 (s,18H), 1,27 (s, 27H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ 3,95.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -125,9 (br s), -132,3 (m), -135,3 (br s), -158,3 (t), -164,0 (s), -164,4 (s).

Anal. Élem. calc. pour C₅₄H₅₄BF₁₅MoN₄ : C 56,36 ; H 4,73 ; N 4,87 Obt. : C 56,77 ; H 4,68 ; N 4,79.

IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 2978, 2930, 1645, 1600, 1584, 1517, 1450, 1393, 1377, 1365, 1359, 1280, 1163, 1141, 1095, 1041, 1009, 981, 971, 944, 925, 897, 888, 852, 840, 781, 773, 736, 714, 689, 675.

1.7. Synthèse du composé **42****42****MW : 984,74 g.mol⁻¹**

Dans la boîte à gants sous atmosphère de N₂, [NMo(N(*t*-Bu)(*m*-xyl))₃] (**1**, 38,3 mg, 60,0 μmol, 1,00 équiv.) et HB(C₆F₅)₂ (**41**, 20,8 mg, 60,0 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 2 mL de toluène avant d'ajouter du pentane (4 mL). La solution est ensuite mise à -35 °C pendant une semaine après laquelle des cristaux ambrés sont formés (**42**, 40,2 mg, 40,8 μmol, 68%). Des monocristaux pouvant être utilisés pour une étude de diffraction des rayons X ont été obtenus de la même récolte.

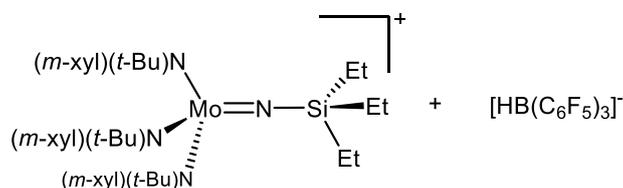
RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 6,60 (s, 3H), 6,12 (br s, 1H), 5,67 (br s, 6H), 1,95 (s, 18H), 1,37 (s, 27H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ -5,08.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -127,2 (d, *J*_{FF} = 24 Hz, 2F_{ortho}), -159,2 (t, *J*_{FF} = 20 Hz, 1F_{para}), -164,6 (dd, *J*_{FF} = 16 Hz, 20 Hz, 2F_{mé}ta).

Anal. Élem. calc. pour C₄₈H₅₅BF₁₀MoN₄ : C 58,55 ; H 5,63 ; N 5,69 Obt. : C 59,72 ; H 5,83 ; N 5,51.

IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 2974, 2931, 2863, 2417, 1640, 1601, 1587, 1511, 1465, 1458, 1392, 1381, 1361, 1278, 1168, 1148, 1087, 1062, 1055, 971, 954, 941, 891, 850, 760, 740, 732, 713, 691, 677.

1.8. Synthèse du composé **44****44****MW : 1267,07 g.mol⁻¹**

Dans la boîte à gants sous atmosphère de N₂, [NMo(N(*t*-Bu)(*m*-xyl))₃] (**1**, 19,2 mg, 30,0 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**19**, 15,4 mg, 30,0 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,6 mL de benzène-*d*₆. HSiEt₃ (**43**, 4,8 μL, 30 μmol, 1,00 équiv.) est ensuite ajouté à la solution avec une micro-seringue. Après quelques minutes, du pentane est ajouté causant la précipitation d'une huile qui est ensuite séparée du surnageant. L'huile est ensuite séchée avant d'être lavée deux fois avec du pentane, triturée et séchée à nouveau permettant d'obtenir une poudre jaune.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 6,78 (s, 3H), 4,57 (br s, 7H), 2,06 (m, 15H), 1,10 (s, 18H), 1,06 (s, 27H).

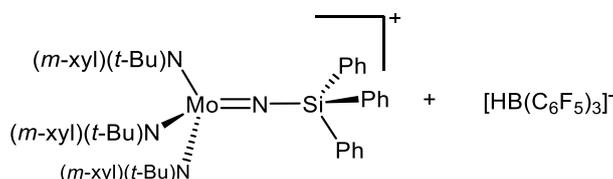
RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ -24,7.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -132,11 (d, *J*_{FF} = 24 Hz, 2*F*_{ortho}), -164,06 (t, *J*_{FF} = 24 Hz, 1*F*_{para}), -166,48 - -167,23 (m, 2*F*_{mé}ta).

RMN ²⁹Si-HMQC (79,5 MHz, C₆D₆): δ = 29,7.

Anal. Elem. calc. pour C₆₀H₇₀BF₁₅MoN₄Si: C 56,88 ; H 5,57 ; N 4,42 Obt. : C 56,52 ; H 5,29 ; N 4,29.

IR (ATR) ν/cm⁻¹ = 2981, 2934, 2401, 1638, 1601, 1584, 1506, 1457, 1391, 1378, 1364, 1272, 1244, 1164, 1144, 1114, 1100, 1073, 1005, 964, 947, 896, 760, 743, 711, 691, 657.

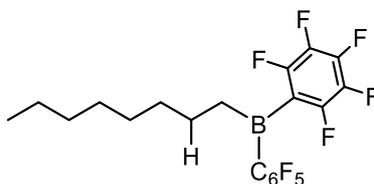
1.9. Synthèse du composé **46****46****MW : 1411,23 g.mol⁻¹**

Dans la boîte à gants sous atmosphère de N₂, [NMo(N(*t*-Bu)(*m*-xyl))₃] (**1**, 19,2 mg, 30,0 μmol, 1,00 équiv.) et B(C₆F₅)₃ (**19**, 15,4 mg, 30,0 μmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,6 mL de chlorobenzène-*d*₆. HSiPh₃ (**45**, 7,8 mg, 30 μmol, 1,00 équiv.) est ensuite ajouté à la solution. Le produit n'a pas été isolé.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₅Cl) δ 7,97 - 7,81 (m, 6H), 7,42 (d, *J* = 6,5 Hz, 9H), 6,77 (s, 3H), 4,36 (s, 7H), 2,03 (s, 18H), 0,98 (s, 27H).

RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₅Cl) δ -24,85.

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₅Cl) δ -132,27 (br s, 2F_{ortho}), -164,13 (br s, 1F_{para}), -166,70 (br s, 2F_{mé}ta).

1.10. Synthèse du composé **54****54****MW : 458,15 g.mol⁻¹**

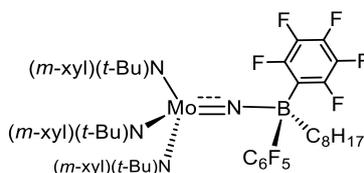
Dans la boîte à gants sous atmosphère de N₂, HB(C₆F₅)₂ (**41**, 10,4 mg, 30,0 μmol, 1,00 équiv.) est introduit dans un flacon et solubilisé dans 0,6 mL de benzène-*d*₆ avant d'ajouter l'oct-1-ène (**47**, 4,7 μL, 30,0 μmol, 1,00 équiv.). Le produit n'a pas été isolé.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 1,90 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,48 (p, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,38 – 1,29 (m, 2H), 1,29 – 1,13 (m, 8H), 0,97 – 0,85 (m, 3H).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ 74,8.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ -130,60 (dt, $J_{\text{FF}} = 22,7, 7,6$ Hz, 2 F_{ortho}), -147,28 (ddd, $J_{\text{FF}} = 26,0, 13,0, 5,2$ Hz, 1 F_{para}), -160,73 - -161,28 (m, 2 $F_{\text{méta}}$).

1.11. Synthèse du composé **55**



55

MW : 1096,98 g.mol $^{-1}$

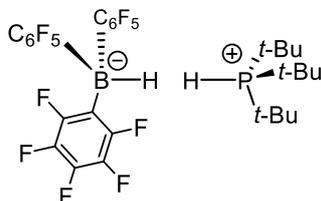
Méthode A : Dans la boîte à gants sous atmosphère de N_2 , $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**41**, 10,4 mg, 30,0 μmol , 1,00 équiv.) est introduit dans un flacon et solubilisé dans 0,5 mL de benzène- d_6 avant d'ajouter l'oct-1-ène (**47**, 4,7 μL , 30 μmol , 1,00 équiv.). Ensuite, $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})(m\text{-xyl}))_3]$ (**1**, 19,2 mg, 30,0 μmol , 1,00 équiv.) est ajouté au mélange et après 10 minutes à TA, le complexe **55** est formé, le produit n'a pas été isolé.

Méthode B : Dans la boîte à gants sous atmosphère de N_2 , $[\text{NMo}(\text{N}(t\text{-Bu})(m\text{-xyl}))_3]$ (**1**, 19,2 mg, 30,0 μmol , 1,00 équiv.) et $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**41**, 10,4 mg, 30,0 μmol , 1,00 équiv.) sont introduits dans un flacon et solubilisés dans 0,5 mL de benzène- d_6 avant d'ajouter l'oct-1-ène (**47**, 4,7 μL , 30 μmol , 1,00 équiv.). Après une nuit à TA, le complexe **55** est formé, le produit n'a pas été isolé.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 6,61 (s, 3H), 5,78 (s, 6H), 1,99 (s, 18H), 1,96 (s, 2H), 1,65 - 1,50 (m, 4H), 1,39 (s, 29H), 1,30 (p, $J = 4,0$ Hz, 4H), 1,24 (s, 2H), 0,93 - 0,86 (m, 3H).

RMN ^{11}B (128 MHz, C_6D_6) δ -5,24.

RMN ^{19}F (377 MHz, C_6D_6) δ -127,99 (s), -154,43 (br s), -163,13(s)

1.12. Synthèse du composé **57****57****MW : 716,32 g.mol⁻¹**

Dans la boîte à gants sous atmosphère de N₂, B(C₆F₅)₃ (**19**, 511 mg, 1 mmol, 1,00 équiv.) et P(*t*-Bu)₃ (**58**, 205 mg, 1 mmol, 1,00 équiv.) sont introduits dans un réacteur de Fisher-Porter et solubilisés dans 20 mL de toluène. Une pression de 1,5 bar de dihydrogène est ensuite appliquée avant de fermer le réacteur et de laisser sous agitation à TA pendant une nuit. Le toluène est ensuite concentré à la moitié avant d'ajouter 10 mL de pentane causant la précipitation d'une poudre blanche. Après filtration et lavage au pentane, la poudre blanche est séchée sous vide (**57**, 669 mg, 0,93 mmol, 93%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 4,77 (d, *J* = 437 Hz, 1H), 4,24 (q, 1H), 0,99 (d, *J* = 16 Hz, 27H).

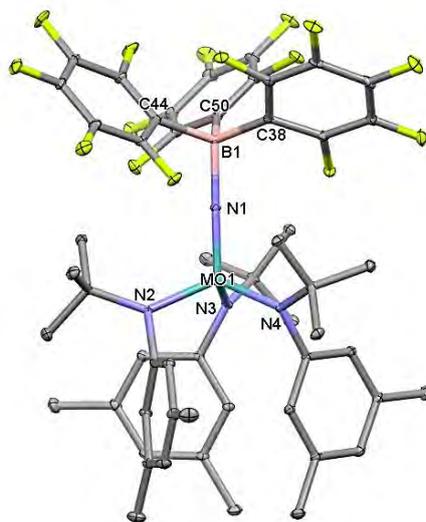
RMN ¹¹B (128 MHz, C₆D₆) δ -24,7 (d).

RMN ¹⁹F (377 MHz, C₆D₆) δ -132,36 (d, *J*_{FF} = 24 Hz, 2F_{ortho}), -163,19 (t, *J*_{FF} = 21 Hz, 1F_{para}), -165,75 - -166,48 (m, 2F_{méta}).

RMN ³¹P (162 MHz, C₆D₆) δ 57,53.

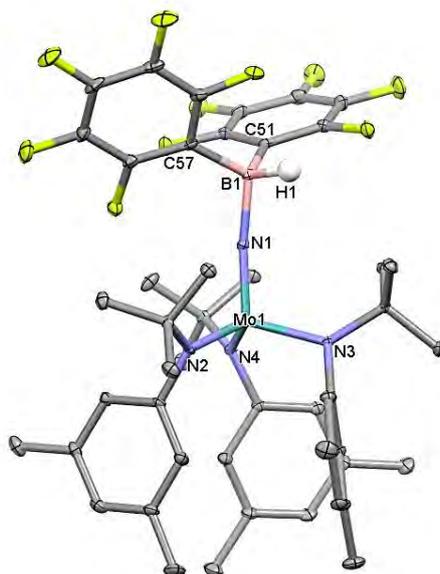
2. Données cristallographiques

2.1. Complexe 40



Formule chimique	C ₅₄ H ₅₄ BF ₁₅ MoN ₄ ·C ₅ H ₁₂
Mr	1222,91
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinic, <i>P</i> -1
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	14,023(3), 14,306(3), 16,949(4)
α, β, γ (°)	75,510(5), 85,273(5), 61,241(5)
V (Å ³)	2883,2(10)
Z	2
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	0,32
Taille du cristal (mm)	0,2 × 0,1 × 0,08
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,723, 0,747
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	97792, 20082, 18068
Rint	0,046
θmax (°)	33,1
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,028, 0,075, 1,06
Nb de réflexions	20082
Nb de paramètres	738
Traitement des atomes H	Paramètres des atomes H contraints
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	0,57, -0,48

2.2. Complexe 41



Formule chimique	C ₄₈ H ₅₅ BF ₁₀ MoN ₄ ·C ₆ H ₆
Mr	1062,82
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>
Température (K)	100 K
a, b, c (Å)	10,60780(6), 38,21020(12), 13,48910(7)
α, β, γ (°)	90, 109,500(5), 90
V (Å ³)	5153,88(18)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα radiation, λ = 0,71073 Å
μ (mm ⁻¹)	0,33
Taille du cristal (mm)	0,15 × 0,10 × 0,04
Collecte de données	
Diffractomètre	Diffractomètre Bruker Kappa APEX II
Correction d'absorption	multi-scan <i>SADABS</i> (Siemens, 1996)
Tmin, Tmax	0,93, 0,99
Nb de réflexions mesurées, indépendantes et observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	113548, 14544, 10904
Rint	0,070
θmax (°)	29;8
Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,039, 0,044, 1,12
Nb de réflexions	10892
Nb de paramètres	631
Traitement des atomes H	Paramètres des atomes H non affinés
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	0,61, -0,61



Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ces travaux de thèse était la synthèse de nouvelles paires de Lewis frustrées à partir de complexe du groupe 6 et de boranes pour l'activation du diazote et sa fonctionnalisation. Nous sommes parvenus à réaliser des réactivités de type chimie des paires de Lewis frustrées permettant la formation de liaisons N–B et N–Si cependant nos essais pour la formation de liaisons N–C se sont révélés infructueuses. En plus de ces résultats, de nouvelles réactivités ont pu être mise en évidence et étudiées.

Dans le chapitre I, le but était d'étudier la réactivité du tris(pentafluorophényl)borane sur les différents complexes de diazote du groupe 6 synthétisés. Quatre adduits ont ainsi pu être synthétisés avec les ligands dppe et depe et dans le cas des complexes *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂], les deux ligands diazote sont toujours présents, l'un des deux formant un adduit avec B(C₆F₅)₃ (**17**) et nous avons montré la possibilité d'un équilibre de formation d'un double adduit. La formation de liaisons N–B et N–Si par une réactivité de type chimie des paires de Lewis frustrées a été démontrée dans le cas des adduits [M(dppe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃], cependant la boration ou la silylation n'ont pu être obtenues à partir des adduits [M(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] sans doute dû à la présence du second ligand diazote. Il serait intéressant en perspective d'essayer d'isoler les adduits [M(depe)₂(N₂)B(C₆F₅)₃] par abstraction du ligand N₂ afin de tester leur réactivité envers HB(C₆F₅)₂ et HSiEt₃ mais aussi sur des molécules organiques afin d'atteindre notre objectif de former une liaison N–C jusqu'alors infructueux. Une autre perspective serait l'utilisation d'un diborane afin d'augmenter l'activation de la liaison N–N dans les différents complexes de diazote. Nous avons également vu dans ce chapitre que les adduits [W(N₂)B(C₆F₅)₃(dppe)₂] et [M(depe)₂(N₂)₂B(C₆F₅)₃] permettent la rupture homolytique de la liaison H–H aboutissant en la formation de complexes heptacoordinés par addition oxydante.

Dans le chapitre II, le but était d'étudier la réactivité du borane de Piers afin d'obtenir un transfert d'hydrure sur le centre métallique ainsi que la boration dans un objectif de pouvoir un jour effectuer la synthèse de produit organoborés dans un cycle synthétique à partir d'un complexe de diazote et de borane. Dans le cas des complexes avec les ligands PMe₂Ph et dppe (non et peu chélatant respectivement), la boration est observée mais l'anion [HB(C₆F₅)₂]⁻ ne transfère pas l'hydrure sur le centre métallique. Ce transfert a été uniquement observé pour les complexes *trans*-[M(N₂)₂(depe)₂] et seulement isolable dans le cas du tungstène. Deux complexes d'hydrure de tungstène ont pu être synthétisés à partir de HB(C₆F₅)₂ et cinq autres ont également été formés par extension de cette réactivité à d'autres hydroboranes combinés

Conclusion générale

à l'utilisation rationnelle d'une quantité catalytique de borane de Piers. L'activation du dihydrogène a été observé avec un complexe cationique conduisant à la formation d'un complexe heptavalent par addition oxydante du H₂ sur le centre métallique. Les hydrures de ce complexe devant être relativement acides, une suite intéressante à donner à ce projet serait d'étudier la réactivité de ce complexe avec différentes bases. Dans le but de former d'autres complexes cationiques, nous avons réalisé des essais d'abstraction d'hydrure (à l'aide du sel de trityl [Ph₃C⁺,B(C₆F₅)₄⁻]) ou de chlorure (à l'aide du sel de [NaBAR^F₄], sur l'un des six nouveaux complexes formés par addition 1,3 de ClB(C₆F₅)₂) qui se sont révélés infructueux. D'autres possibilités sont d'utiliser d'autres sels ([TIBAr^F₄] ou [AgB(C₆F₅)₄]) ou encore dans le cas où l'abstraction du chlorure est trop difficile, le remplacement du chlorure par un iodure *via* l'utilisation de NaI est envisageable, l'abstraction de l'iodure devant être plus facile.

Dans le chapitre III, le but était d'étudier la réactivité d'une PLF formée à partir du complexe de Cummins [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] (avec Ar = 3,5-C₆H₃Me₂) et du tris(pentafluorophényl)borane et de voir si cet adduit est capable d'avoir une réactivité assimilable à celle des PLF. L'adduit a bien été formé et une réactivité de type chimie des paires de Lewis frustrées a pu être observée avec des silanes et le dihydrogène, même si la réaction avec H₂ n'est pas sélective. Cependant, avec HB(C₆F₅)₂ la rupture hétérolytique de la liaison H–B n'est pas observée mais la formation de l'adduit entre ce borane et le complexe [NMo(N(*t*-Bu)Ar)₃] est réalisée à la défaveur de l'adduit avec B(C₆F₅)₃. Les tests de réactivités organiques de ces deux adduits non pas été concluants. L'utilisation d'un diborane pourrait, comme avec les autres complexes du chapitre I, aider à réaliser la formation de liaison N–C comme attendu.



Références

Références

1. Harris, R. K., Becker, E. D., Cabral de Menezes, S. M., Goodfellow, R. & Granger, P. NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts: IUPAC Recommendations 2001. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **22**, 458–483 (2002).
2. Bazhenova, T. A. & Shilov, A. E. Nitrogen fixation in solution. *Coord. Chem. Rev.* **144**, 69–145 (1995).
3. Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. (CRC, Taylor & Francis, 2008).
4. Kim, J. & Rees, D. Structural models for the metal centers in the nitrogenase molybdenum-iron protein. *Science* **257**, 1677–1682 (1992).
5. Einsle, O. Nitrogenase MoFe-Protein at 1.16 Å Resolution: A Central Ligand in the FeMo-Cofactor. *Science* **297**, 1696–1700 (2002).
6. Sippel, D. & Einsle, O. The structure of vanadium nitrogenase reveals an unusual bridging ligand. *Nat Chem Biol* **13**, 956–960 (2017).
7. Rohde, M., Trncik, C., Sippel, D., Gerhardt, S. & Einsle, O. Crystal structure of VnfH, the iron protein component of vanadium nitrogenase. *J Biol Inorg Chem* **23**, 1049–1056 (2018).
8. Schneider, K. & Müller, A. Iron-Only Nitrogenase: Exceptional Catalytic, Structural and Spectroscopic Features. in *Catalysts for Nitrogen Fixation* (eds. Smith, B. E., Richards, R. L. & Newton, W. E.) 281–307 (Springer Netherlands, 2004). doi:10.1007/978-1-4020-3611-8_11.
9. McGlynn, S. E., Boyd, E. S., Peters, J. W. & Orphan, V. J. Classifying the metal dependence of uncharacterized nitrogenases. *Front. Microbio.* **3**, (2013).
10. Hoffman, B. M., Lukoyanov, D., Yang, Z.-Y., Dean, D. R. & Seefeldt, L. C. Mechanism of Nitrogen Fixation by Nitrogenase: The Next Stage. *Chem. Rev.* **114**, 4041–4062 (2014).
11. Simpson, F. B. & Burris, R. H. A nitrogen pressure of 50 atmospheres does not prevent evolution of hydrogen by nitrogenase. *Science* **224**, 1095–1097 (1984).
12. Seefeldt, L. C. *et al.* Reduction of Substrates by Nitrogenases. *Chem. Rev.* (2020).

Références

13. Bernal, M. P., Alburquerque, J. A. & Moral, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. *Bioresour. Technol.* **100**, 5444–5453 (2009).
14. A. F. Gustafson. *Handbook of fertilizers - their sources, make-up, effects, and use.* (Read Books, 2010).
15. Dawson, C. J. & Hilton, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. *Food Policy* **36**, S14–S22 (2011).
16. Crookes, W. Address of the President Before the British Association for the Advancement of Science, Bristol, 1898. *Science* **8**, 561–575 (1898).
17. Frank, A. & Caro, N. Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden. DE88363 (1895).
18. Bradley, C. S. & Lovejoy, D. R. Process of manufacturing nitrogen compounds from atmospheric nitrogen. US709867 (1902).
19. Eyde, H. S. The manufacture of nitrates from the atmosphere by the electric arc - Birkeland-Eyde process. *Journal of the Royal Society of Arts* **57**, 568–576 (1909).
20. Haber, F. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen. DE235421 (1908).
21. Patil, B. S. *et al.* Nitrogen Fixation. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1–21 (Wiley Online library, 2017).
22. Ertl, G. Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3524–3535 (2008).
23. George, T. A. & Noble, M. E. A direct one-step preparation of bis(dinitrogen) complexes of molybdenum(0) from molybdenum(V) chloride. *Inorg. Chem.* **17**, 1678–1679 (1978).
24. Doyle, L. R., Hill, P. J., Wildgoose, G. G. & Ashley, A. E. Teaching old compounds new tricks: efficient N₂ fixation by simple Fe(N₂)(diphosphine)₂ complexes. *Dalton Trans.* **45**, 7550–7554 (2016).
25. Baumann, R., Stumpf, R., Davis, W. M., Liang, L.-C. & Schrock, R. R. Titanium and Zirconium Complexes That Contain the Tridentate Diamido Ligands [(i-PrN-o-C₆H₄)₂O]₂-

Références

- ([i-PrNON]2-) and [(C6H11N-o-C6H4)2O]2- ([CyNON]2-). *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7822–7836 (1999).
26. Evans, W. J., Ulibarri, T. A. & Ziller, J. W. Isolation and x-ray crystal structure of the first dinitrogen complex of an f-element metal, [(C5Me5)2Sm]2N2. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6877–6879 (1988).
27. Fryzuk, M. D., Love, J. B., Rettig, S. J. & Young, V. G. Transformation of Coordinated Dinitrogen by Reaction with Dihydrogen and Primary Silanes. *Science* **275**, 1445–1447 (1997).
28. Fryzuk, M. D. *et al.* New Mode of Coordination for the Dinitrogen Ligand: Formation, Bonding, and Reactivity of a Tantalum Complex with a Bridging N2 Unit That Is Both Side-On and End-On. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3960–3973 (2001).
29. Laplaza, C. E. *et al.* Dinitrogen Cleavage by Three-Coordinate Molybdenum(III) Complexes: Mechanistic and Structural Data. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8623–8638 (1996).
30. Burford, R. J. & Fryzuk, M. D. Examining the relationship between coordination mode and reactivity of dinitrogen. *Nat. Rev. Chem.* **1**, 1–13 (2017).
31. Dewar, M. *Bulletin de la Societe chimique de France.* **18**, (1951).
32. Chatt, J., Duncanson, L. A. & Venanzi, L. M. Directing effects in inorganic substitution reactions. Part I. A hypothesis to explain the trans-effect. *J. Chem. Soc.* 4456–4460 (1955).
33. Yamabe, T., Hori, K., Minato, T. & Fukui, K. Theoretical study on the bonding nature of transition-metal complexes of molecular nitrogen. *Inorg. Chem.* **19**, 2154–2159 (1980).
34. Vol'pin, M. E. & Shur, V. B. Nitrogen fixation on complex catalysts. *Dolk. Chem.* **156**, 591–593 (1964).
35. Allen, D. & Senoff, C. V. Nitrogenopentammineruthenium Complexes. *Chem. Comm.* **1**, 621–622 (1965).
36. Allen, A. Derrick., Bottomley, F., Harris, R. Osborne., Reinsalu, V. P. & Senoff, C. V. Ruthenium complexes containing molecular nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5595–5599 (1967).

Références

37. Bottomley, F. & Nyburg, S. C. Molecular nitrogen as a ligand: the crystal structure of nitrogenpentammineruthenium(II) dichloride. *Chem. Commun. (London)* **24**, 897–898 (1966).
38. Yamamoto, A., Kitazume, S., Pu, L. S. & Ikeda, S. Study of the fixation of nitrogen. Isolation of tris(triphenylphosphine)cobalt complex co-ordinated with molecular nitrogen. *Chem. Commun. (London)* **2**, 79–80 (1967).
39. Yamamoto, A., Kitazume, S., Pu, L. S. & Ikeda, S. Synthesis and properties of hydridodinitrogen tris(triphenylphosphine)cobalt(I) and the related phosphine-cobalt complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 371–380 (1971).
40. Sacco, A. & Rossi, M. Hydride and nitrogen complexes of cobalt. *Chem. Commun. (London)* **7**, 316 (1967).
41. Chatt, Joseph., Dilworth, J. R. & Richards, R. L. Recent advances in the chemistry of nitrogen fixation. *Chem. Rev.* **78**, 589–625 (1978).
42. Seino, H., Ishii, Y., Sasagawa, T. & Hidai, M. Synthesis and Reactivities of Pyrrolylimido Complexes of Molybdenum and Tungsten: Formation of Pyrrole and N-Aminopyrrole from Molecular Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12181–12193 (1995).
43. Ishii, Y., Tokunaga, S., Seino, H. & Hidai, M. Synthesis of Tungsten (1-Pyridinio)imido Complexes: Facile N–N Bond Cleavage To Form Pyridine from Coordinated Dinitrogen ¹. *Inorg. Chem.* **35**, 5118–5119 (1996).
44. Laplaza, C. E. & Cummins, C. C. Dinitrogen Cleavage by a Three-Coordinate Molybdenum(III) Complex. *Science* **268**, 4 (1995).
45. Fryzuk, M. D., Johnson, S. A. & Rettig, S. J. New Mode of Coordination for the Dinitrogen Ligand: A Dinuclear Tantalum Complex with a Bridging N₂ Unit That Is Both Side-On and End-On. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11024–11025 (1998).
46. Yandulov, D. V. & Schrock, R. R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. *Science* **301**, 76–78 (2003).

Références

47. Anderson, J. S., Rittle, J. & Peters, J. C. Catalytic conversion of nitrogen to ammonia by an iron model complex. *Nature* **501**, 84–87 (2013).
48. Buscagan, T. M., Oyala, P. H. & Peters, J. C. N₂-to-NH₃ Conversion by a triphos-Iron Catalyst and Enhanced Turnover under Photolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6921–6926 (2017).
49. Ashida, Y., Arashiba, K., Nakajima, K. & Nishibayashi, Y. Molybdenum-catalysed ammonia production with samarium diiodide and alcohols or water. *Nature* **568**, 536–540 (2019).
50. Fisher, K. & Newton, W. E. Chapter 1 - Nitrogen Fixation – A General Overview. in *Nitrogen Fixation at the Millennium* (ed. Leigh, G. J.) 1–34 (Elsevier Science, 2002).
51. Holland, P. L. Nitrogen Fixation. in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (eds. McCleverty, J. A. & Meyer, T. J.) 569–599 (Pergamon, 2003).
52. Cherkasov, N., Ibhaddon, A. O. & Fitzpatrick, P. A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **90**, 24–33 (2015).
53. Stucke, N., Flöser, B. M., Weyrich, T. & Tuczec, F. Nitrogen Fixation Catalyzed by Transition Metal Complexes: Recent Developments. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1337–1355 (2018).
54. Nishibayashi, Y. Development of catalytic nitrogen fixation using transition metal–dinitrogen complexes under mild reaction conditions. *Dalton Trans.* **47**, 11290–11297 (2018).
55. Coffinet, A., Simonneau, A. & Specklin, D. Push-Pull Activation of N₂: Coordination of Lewis acids to dinitrogen complexes. *Ency. Inorg. Bioinorg. Chem.* accepted.
56. Chatt, J., Dilworth, J. R., Leigh, G. J. & Richards, R. L. Polynuclear dinitrogen complexes. *Chem. Commun.* **15**, 955–956 (1970).
57. Chatt, J., Crabtree, R. H. & Richards, R. L. Dinitrogen- and carbonyl-complexes as bases towards trimethylaluminium. *Chem. Commun.* 534–534 (1972).

58. Chatt, J., Crabtree, R. H., Jeffery, E. A. & Richards, R. L. The basic strengths of some dinitrogen complexes of molybdenum(0), tungsten(0), rhenium(I), and osmium(II). *J. C. S. Dalton* 1167–1172 (1973).
59. Broda, H., Hinrichsen, S., Krahmer, J., Näther, C. & Tuczek, F. Molybdenum dinitrogen complexes supported by a silicon-centred tripod ligand and dppm or dmpm: tuning the activation of N₂. *Dalton Trans.* **43**, 2007–2012 (2013).
60. Geri, J. B., Shanahan, J. P. & Szymczak, N. K. Testing the Push–Pull Hypothesis: Lewis Acid Augmented N₂ Activation at Iron. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 5952–5956 (2017).
61. Beckett, M. A., Strickland, G. C., Holland, J. R. & Sukumar Varma, K. A convenient n.m.r. method for the measurement of Lewis acidity at boron centres: correlation of reaction rates of Lewis acid initiated epoxide polymerizations with Lewis acidity. *Polymer* **37**, 4629–4631 (1996).
62. Stephan, D. W. The broadening reach of frustrated Lewis pair chemistry. *Science* **354**, 1248–1256 (2016).
63. Stephan, D. W. & Erker, G. Frustrated Lewis Pair Chemistry: Development and Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 6400–6441 (2015).
64. Stephan, D. W. & Erker, G. Frustrated Lewis Pairs: Metal-free Hydrogen Activation and More. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 46–76 (2010).
65. Welch, G. C., Juan, R. R. S., Masuda, J. D. & Stephan, D. W. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation. *Science* **314**, 1124–1126 (2006).
66. Tang, C. *et al.* 1,1-Hydroboration and a Borane Adduct of Diphenyldiazomethane: A Potential Prelude to FLP-N₂ Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 16588–16592 (2017).
67. Cao, L. L., Zhou, J., Qu, Z.-W. & Stephan, D. W. Single Electron Transfer to Diazomethane–Borane Adducts Prompts C–H Bond Activations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 18487–18491 (2019).
68. Zhu, J. Rational Design of a Carbon-Boron Frustrated Lewis Pair for Metal-free Dinitrogen Activation. *Chem. Asian J.* **14**, 1413–1417 (2019).

69. Légaré, M.-A. *et al.* Nitrogen fixation and reduction at boron. *Science* **359**, 896–900 (2018).
70. Chatt, J., Heath, G. A. & Richards, R. L. Diazene-N-(di-imide) and hydrazido-(2-)N-(aminoimido) complexes: the addition of acids to dinitrogen complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2074–2082 (1974).
71. Hidai, M., Kodama, T., Sato, M., Harakawa, M. & Uchida, Y. Preparation and Molecular Structure of 1-hydrazido(2-)fluorobis [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] molybdenum Tetrafluoroborate-Dichloromethane Solvate, $\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_2)\text{F}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2][\text{BF}_4]\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* **15**, 2694–2697 (1976).
72. Chatt, J., Diamantis, A. A., Heath, G. A., Hooper, N. E. & Leigh, G. J. Reactions of ligating dinitrogen to form carbon–nitrogen bonds. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 688–697 (1977).
73. Day, V. W., George, T. A. & Iske, S. D. A. Photochemical reactions of alkyl halides with coordinated dinitrogen. Formation and structural characterization of novel alkyldiazenido derivatives of molybdenum. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4127–4128 (1975).
74. Stennett, T. E., Haddow, M. F. & Wass, D. F. Alkene to Carbyne: Tandem Lewis Acid Activation and Dehydrogenation of a Molybdenum Ethylene Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 11356–11359 (2013).
75. Dilworth, J. R., Richards, R. L., Chen, G. J.-J. & McDonald, J. W. The Synthesis of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes. in *Inorg. Synth.* 33–43 (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
76. Poli, R. & Mui, H. D. True nature of trihalotris(tetrahydrofuran)molybdenum(III), $\text{MoX}_3(\text{THF})_3$ (X = Cl, Br, I). A paramagnetic proton NMR study. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2446–2448 (1990).
77. Stoffelbach, F., Saurenz, D. & Poli, R. Improved Preparations of Molybdenum Coordination Compounds from Tetrachlorobis(diethyl ether)molybdenum(IV). *Eur. J. Inorg. Chem.* 2699–2703 (2001).
78. Filippou, A. C., Schnakenburg, G., Philippopoulos, A. I. & Weidemann, N. Ge_2 Trapped by Triple Bonds between Two Metal Centers: The Germylidyne Complexes *trans,trans-*

Références

- [Cl(depe)₂MGeGeM(depe)₂Cl] (M=Mo, W) and Bonding Analyses of the MGeGeM Chain. *Angew. Chem.* **117**, 6133–6139 (2005).
79. Sharp, P. R. Reactions of WCl₂L₄ (L = a phosphine). 1. A new class of tungsten(II) ethylene complexes. *Organomet.* **3**, 1217–1223 (1984).
80. Atagi, L. M. & Mayer, J. M. Formation of tungsten carbyne complexes from vinyl- and allylsilanes and -stannanes. *Polyhedron* **14**, 113–125 (1995).
81. George, T. A., Hayes, R. K., Mohammed, M. Y. & Pickett, C. J. Cis and Trans Isomers of Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄. *Inorg. Chem.* **28**, 3269–2370.
82. Burrow, T. E., Lough, A. J., Richards, R. L. & Morris, R. H. Monohydride complexes of W (IV) containing bulky selenolate ligands: X-ray crystal structure determination of [WH(SeC₆H₃Pri_{2-2,6})₃(PMe₂Ph)₂]. *Inorg. Chim. Acta* **259**, 125–135 (1997).
83. Massey, A. G. & Park, A. J. Perfluorophenyl derivatives of the elements: I. Tris(pentafluorophenyl)boron. *J. Organomet. Chem.* **2**, 245–250 (1964).
84. Ewen, J. A. & Elder, M. J. Syntheses and models for stereospecific metallocenes. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **66**, 179–190 (1993).
85. Yang, X., Stern, C. L. & Marks, T. J. Cation-like homogeneous olefin polymerization catalysts based upon zirconocene alkyls and tris(pentafluorophenyl)borane. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3623–3625 (1991).
86. Erker, G. Tris(pentafluorophenyl)borane: a special boron Lewis acid for special reactions. *Dalton Trans.* 1883 (2005).
87. Piers, W. E. & Chivers, T. Pentafluorophenylboranes: from obscurity to applications. *Chem. Soc. Rev.* **26**, 345 (1997).
88. Mitsui, H., Katsumi, I. & Nishinomiya-shi, H. Producing process of (fluroraryl) borane compound and producing process of tetrakis (fluoroaryl) borate derivative. EP 0838466 (1998).

89. Simonneau, A., Turrel, R., Vendier, L. & Etienne, M. Group 6 Transition-Metal/Boron Frustrated Lewis Pair Templates Activate N₂ and Allow its Facile Borylation and Silylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 12268–12272 (2017).
90. Ishino, H., Ishii, Y. & Hidai, M. Synthesis of Boryldiazenido Complexes from Tungsten Dinitrogen Complexes. *Chem. Lett.* **27**, 677–678 (1998).
91. Holthausen, M. H., Colussi, M. & Stephan, D. W. B(C₆F₅)₃-Mediated Transformations and Hydrogenation of Carbodiimides. *Chem. Eur. J.* **21**, 2193–2199 (2015).
92. Cotton, F. Albert., Luck, R. L. & Morris, R. H. High yield synthesis of arylphosphine molybdenum complex Mo(η^6 -PhPMe₂)(PMe₂Ph)₃ and its dimerization to form {Mo(μ - η^1, η^6 -PMe₂Ph)(PMe₂Ph)₂}₂, a complex characterized by x-ray crystallography. *Organomet.* **8**, 1282–1287 (1989).
93. Crabtree, R. H. & Hlatky, Gregory. Improved synthesis of some molybdenum and tungsten tetrahydrides. *Inorg. Chem.* **21**, 1273–1275 (1982).
94. Archer, L. J. & George, T. A. Reactions of coordinated dinitrogen. 6. Displacement of coordinated dinitrogen by dihydrogen in low-valent molybdenum complexes. *Inorg. Chem.* **18**, 2079–2082 (1979).
95. Hidai, M. Chemical nitrogen fixation by molybdenum and tungsten complexes. *Coord. Chem. Rev.* **185–186**, 99–108 (1999).
96. Pierantozzi, R. & Geoffroy, G. L. Photoinduced Elimination of H₂ from [MoH₄(diphos)₂] and [MoH₄(PPh₂Me)₄]. *Inorg. Chem.* **19**, 1821–1822 (1980).
97. Hidai, M. *et al.* Preparation and Properties of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes - Trimethylsilylation of Coordination Dinitrogen. *J. Organomet. Chem.* **272**, 155–167 (1984).
98. Komori, K., Sugiura, S., Yamada, M. & Hidai, M. Synthesis and some Reactions of Trimethylsilylated Dinitrogen Complexes of Tungsten and Molybdenum. *Chem. Soc. Jap.* **62**, 2953–2959 (1989).

99. Lee, Y., Mankad, N. P. & Peters, J. C. Triggering N₂ uptake via redox-induced expulsion of coordinated NH₃ and N₂ silylation at trigonal bipyramidal iron. *Nature Chem.* **2**, 558–565 (2010).
100. Fryzuk, M. D., MacKay, B. A. & Patrick, B. O. Hydrosilylation of a Dinuclear Tantalum Dinitrogen Complex: Cleavage of N₂ and Functionalization of Both Nitrogen Atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3234–3235 (2003).
101. Semproni, S. P., Lobkovsky, E. & Chirik, P. J. Dinitrogen Silylation and Cleavage with a Hafnocene Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10406–10409 (2011).
102. Fryzuk, M. D., MacKay, B. A., Johnson, S. A. & Patrick, B. O. Hydroboration of Coordinated Dinitrogen: A New Reaction for the N₂ Ligand that Results in Its Functionalization and Cleavage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3709–3712 (2002).
103. MacKay, B. A., Johnson, S. A., Patrick, B. O. & Fryzuk, M. D. Functionalization and cleavage of coordinated dinitrogen via hydroboration using primary and secondary boranes. *Can. J. Chem.* **83**, 315–323 (2005).
104. Mo, Z., Shima, T. & Hou, Z. Synthesis and Diverse Transformations of a Dinitrogen Ditungsten Hydride Complex Bearing Rigid Acridane-Based PNP-Pincer Ligands. *Angew. Chem.* **132**, 8713–8722 (2020).
105. Semproni, S. P. & Chirik, P. J. Dinitrogen Borylation with Group 4 Metallocene Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3907–3015 (2013).
106. Knobloch, D. J., Lobkovsky, E. & Chirik, P. J. Carbon Monoxide-Induced Dinitrogen Cleavage with Group 4 Metallocenes: Reaction Scope and Coupling to N-H Bond Formation and CO Deoxygenation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10553–10564 (2010).
107. Coffinet, A., Specklin, D., Vendier, L., Etienne, M. & Simonneau, A. Frustrated Lewis Pair Chemistry Enables N₂ Borylation by Formal 1,3-Addition of a B-H Bond in the Coordination Sphere of Tungsten. *Chem. Eur. J.* **25**, 14300–14303 (2019).

108. Parks, D. J., von H. Spence, R. E. & Piers, W. E. Bis(pentafluorophenyl)borane: Synthesis, Properties, and Hydroboration Chemistry of a Highly Electrophilic Borane Reagent. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 809–811 (1995).
109. Parks, D. J., Piers, W. E. & Yap, G. P. A. Synthesis, Properties, and Hydroboration Activity of the Highly Electrophilic Borane Bis(pentafluorophenyl)borane, $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. *Organomet.* **17**, 5492–5503 (1998).
110. Chap 5. in *Organoboron Chemistry* 469–470.
111. Brown, H. C., Kanth, J. V. B. & Zaidlewicz, M. Molecular Addition Compounds. 13. N,N-Diisopropyl-N-isobutylamine-Borane: The First Highly Reactive Trialkylamine-Borane Reagent for Hydroborations. *Organometallics* **18**, 1310–1317 (1999).
112. Douthwaite, R. E. Synthesis, crystal structure and reactivity of the dihydroborate $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{H})_2]$. *Polyhedron* **19**, 1579–1583 (2000).
113. Harada, J., Ogawa, K. & Tomoda, S. Molecular Motion and Conformational Interconversion of Azobenzenes in Crystals as Studied by X-ray Diffraction. *Acta Cryst.* **53**, 662–672 (1997).
114. Zou, F. *et al.* trans-W(Cmesityl)(dmpe) $_2$ H: Revealing a Highly Polar W–H Bond and H-Mobility in Liquid and Solid State. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7195–7205 (2007).
115. Dybov, A., Blacque, O. & Berke, H. Molybdenum and Tungsten Nitrosyl Complexes in Hydrogen Activation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3328–3337 (2010).
116. Dai, Q. X., Seino, H. & Mizobe, Y. Tungsten(II) Alkylimido Complexes from Insertion of Nitriles into Tungsten Hydride: Alkylideneamido Intermediate Stage and Nitrene Group Transfer to Isocyanide. *Organomet.* **31**, 4933–4936 (2012).
117. Emslie, D. J. H., Piers, W. E., Parvez, M. & McDonald, R. Organometallic Complexes of Scandium and Yttrium Supported by a Bulky Salicylaldimine Ligand. *Organomet.* **21**, 4226–4240 (2002).

Références

118. González-Hernández, R. *et al.* Catalytic System for Homogeneous Ethylene Polymerization Based on Aluminohydride–Zirconocene Complexes. *Organomet.* **25**, 5366–5373 (2006).
119. Brown, H. C., Ayyangar, N. R. & Zweifel, G. Hydroboration. The Reaction of Diisopinocampheylborane with Representative *trans* and Hindered Olefins. Triisopinocampheylidiborane as a Reagent for the Configurational Assignment of Alcohols and Olefins via Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 397–403 (1964).
120. Crabtree, R. H., Lavin, Maryellen. & Bonnevot, L. Some molecular hydrogen complexes of iridium. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4032–4037 (1986).
121. Rempel, A. *et al.* Functionalization of N₂ via Formal 1,3-Haloboration of a Tungsten(0) σ -Dinitrogen Complex. *Chem. Eur. J.* (2020) doi:10.1002/chem.202002678.
122. Schendzielorz, F. S., Finger, M., Volkmann, C., Würtele, C. & Schneider, S. A Terminal Osmium(IV) Nitride: Ammonia Formation and Ambiphilic Reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11417–11420 (2016).
123. Sceats, E. L. *et al.* Complexes obtained by electrophilic attack on a dinitrogen-derived terminal molybdenum nitride: electronic structure analysis by solid state CP/MAS 15N NMR in combination with DFT calculations. *Polyhedron* **23**, 2751–2768 (2004).
124. Espada, M. F. *et al.* Room-Temperature Functionalization of N₂ to Borylamine at a Molybdenum Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 12865–12868 (2018).
125. Liao, Q., Cavaillé, A., Saffon-Merceron, N. & Mézailles, N. Direct Synthesis of Silylamine from N₂ and a Silane: Mediated by a Tridentate Phosphine Molybdenum Fragment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11212–11216 (2016).
126. Bennaamane, S. *et al.* Stepwise Functionalization of N₂ at Mo: Nitrido to Imido to Amido – Factors Favoring Amine Elimination from the Amido Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1499–1505 (2020).
127. Curley, J. J., Sceats, E. L. & Cummins, C. C. A Cycle for Organic Nitrile Synthesis via Dinitrogen Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14036–14037 (2006).

Références

128. Smeltz, J. L., Lilly, C. P., Boyle, P. D. & Ison, E. A. The Electronic Nature of Terminal Oxo Ligands in Transition-Metal Complexes: Ambiphilic Reactivity of Oxorhenium Species. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9433–9441 (2013).
129. Lambic, N. S., Sommer, R. D. & Ison, E. A. Transition-Metal Oxos as the Lewis Basic Component of Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4832–4842 (2016).
130. Lambic, N. S., Sommer, R. D. & Ison, E. A. Synthesis and reactivity of nitridorhenium complexes incorporating the mercaptoethylsulfide (SSS) ligand. *Dalton Trans.* **49**, 6127–6134 (2020).
131. Zwettler, N., Walg, S. P., Belaj, F. & Mösch-Zanetti, N. C. Heterolytic Si–H Bond Cleavage at a Molybdenum-Oxido-Based Lewis Pair. *Chem. Eur. J.* **24**, 7149–7160 (2018).
132. Moore, J. S., Lu, Y. & Zhang, W. Preparation of a trisamidomolybdenum(IV) propylidyne complex. *Org. Synth.* **84**, 163 (2007).
133. Tsai, Y.-C. & Cummins, C. C. Base-catalyzed dinitrogen cleavage by molybdenum amides. *Inorg. Chim. Acta* **345**, 63–69 (2003).
134. Welch, G. C. & Stephan, D. W. Facile Heterolytic Cleavage of Dihydrogen by Phosphines and Boranes. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1880–1881 (2007).

Nouvelles paires de Lewis frustrées à partir de complexe du groupe 6 et de boranes pour l'activation du diazote et sa fonctionnalisation

L'activation et la fonctionnalisation du diazote atmosphérique sont parmi les challenges les plus importants de la chimie moderne, motivés par le besoin de s'affranchir de l'utilisation du procédé Haber-Bosch. En effet, celui-ci est utilisé pour la synthèse industrielle d'ammoniac dont l'agriculture actuelle dépend et est très couteux en énergie. Le but de ce travail de doctorat a été la synthèse de nouvelles paires de Lewis frustrées à partir de différents complexes de diazote du groupe 6 et de boranes pour permettre l'activation du diazote et sa fonctionnalisation en conditions douces. La première partie de ce manuscrit présente la synthèse de paires de Lewis frustrées entre des complexes de diazote au molybdène et au tungstène et le tris(pentafluorophényl)borane. Des essais de fonctionnalisation du diazote s'inspirant de la chimie des paires de Lewis frustrées et ayant conduit à la formation de liaison N–B et N–Si sont décrits dans cette partie. L'addition oxydante du dihydrogène sur les centres métalliques, conduisant à des complexes heptacoordinés, a notamment été démontrée pour ces paires de Lewis originales. Dans le second chapitre, la réaction des mêmes complexes de diazote au molybdène et tungstène avec le borane de Piers nous a permis de mettre à jour la première addition 1,3 d'une liaison B–H sur un motif M–N≡N. Ce résultat a pu être étendu à d'autres hydroboranes par l'utilisation rationnelle d'une quantité catalytique de borane de Piers. Le dihydrogène a également pu être activé par un complexe spécifique dans ce chapitre. Enfin, un complexe nitrure de molybdène a été préparé afin de l'utiliser comme base de Lewis dans un système paire de Lewis frustrée. Ces expériences, abordées dans le troisième chapitre, ont conduit à la formation de deux adduits qui ont pu être impliqués dans des réactions permettant la formation de liaison N–B et N–Si.

New frustrated Lewis pair from group 6 complexes and boranes for dinitrogen activation and its functionalization

Molecular nitrogen activation and functionalization are among the most important challenge in modern chemistry, motivated by the need to freeing us from the use of the Haber-Bosch process. Indeed, this process used for the industrial synthesis of ammonia of which current agriculture depend and is strongly energy demanding. The goal of this Ph.D. work was the synthesis of new frustrated Lewis pair from different group 6 dinitrogen complexes and boranes to enable dinitrogen activation and its functionalization in mild conditions. The first part of this manuscript presents the synthesis of frustrated Lewis pairs between molybdenum and tungsten dinitrogen complexes and tris(pentafluorophenyl). Attempts of functionalization of dinitrogen inspired from the frustrated Lewis pair chemistry and leading to formation of N–B and N–Si bonds are described in this part. The oxidative addition of dihydrogen onto metallic centres, leading to heptacoordinated complexes, was substantially demonstrated for those original Lewis pairs. In the second chapter, the reaction of the same molybdenum and tungsten dinitrogen complexes with the Piers' borane enabled us to uncover the first 1,3-addition of the B–H bond on a M–N≡N unit. This result could be extended to other hydroboranes by the rational use of a catalytic amount of Piers' borane. Dihydrogen was also activated by a specific complex in this chapter. Finally, a molybdenum nitride complex was prepared in order to use it as a Lewis Base in a frustrated Lewis pair system. These experiments, discussed in the third chapter, led to the formation of two adducts that could be involved into reactions enabling the formation of N–B and N–Si bonds.